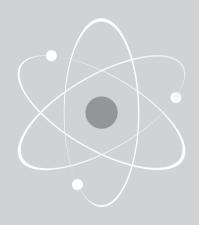
第一章

量子材料: 小到不能够再小



量子纪元

第一节 量子限域和量子点

一、量子的基本概念

(一)量子的定义

"量子"是英文"quantum"的中文翻译,英文"quantum"来源于拉丁文"quantus",原意为一定的数量、份额。在物理学中,量子是参与基本相互作用的任何物理实体的最小量,即"离散变化的最小单元"。"量子化"是指其物理量的取值是离散的、特定的,而不是任意变化的。

什么意思呢?就是世界上的一切实体物质、一切物理规律所描述的对象都是由一份 一份的基本粒子组合起来的,并且这些基本粒子是有一定尺度、不可再分割的。

就像水流一样,虽然宏观上的大江大河可以分割成小溪小流,小溪小流里的水流又可以进一步分割成涓涓细流,但是分割到了一定尺度后,水流终究会分为一滴滴的小水滴,再细分为一个个的水分子。

到了这一步,从物理意义上来说分割就到了尽头,水分子和水滴就是组成水流的最基本的"量子"单位。

所以,量子其实是一个度量概念,所有物质都有量子特性。天上飞的飞机是量子的,地上盖的高楼是量子的,甚至墙上趴着的猫、树下躺着的狗也是量子的。一切物理量的变化都是量子化的,就像走楼梯一样,只能一次上一个台阶、两个台阶,而不能上半个台阶、1/3个台阶或 1/114514 个台阶。这就是量子概念的全部实质。

(二)量子物理的起源

量子物理最早出现在 20 世纪初,当时,物理学家在黑体辐射实验的理论解释上遇到了困难。所谓"黑体",指的是能够对外界能量达到 100% 吸收率,全部吸收外来辐射而毫无任何反射和透射的理想物体。由于完全不存在反射,黑体看上去绝对漆黑,连一丝光泽都没有。

当然,理想中的绝对黑体在现实中并不存在。不过一个表面开有一个小孔的空腔也可以被看作一个近似的黑体。通过小孔进入空腔的光线,在腔里反射多次后很难再原路从小孔透出,表现在数据指征上就是接近于100%的吸收。

虽然黑体会完全吸收外界的光和热,但这并不意味着它会让光和热只进不出。黑体

自身具有温度,可以被加热,也会向外界以热辐射的形式释放出一定的能量,这种辐射就叫作黑体辐射。黑体辐射实验就是研究黑体发出的辐射强度随温度变化的关系。科学家们发现,黑体在不同的温度下会发出波长不同的辐射,同时辐射强度曲线随着波长增加先上升后下降,每个温度都对应着一个辐射强度最高的波长。

为了解释这一现象,德国物理学家马克斯·普朗克首次提出了量子论。普朗克假设,黑体发出的辐射并不是一个不间断的连续过程,而是像用打气筒给气球打气那样,呈离散变化。每一次"打气",黑体就会积累一定份额的能量,这些能量汇集起来后对外辐射。这样的能量份额就对应着辐射的最小能量单位,在不同温度下,最小的一份辐射份额所对应的能量不同,这就解释了此前观察到的黑体辐射的实验现象。

后来,著名科学家阿尔伯特·爱因斯坦进一步发展了普朗克的量子假说。他把每份最小的辐射份额叫作"光子",并提出了光子与电子相互作用产生光电效应的理论。光子是光的"量子"单位,所以又叫"光量子"。所有电磁波的吸收与辐射,都是围绕着一个个光子的产生和湮灭而进行的。

后来,人们就以普朗克量子假说的提出时间作为量子论诞生的起点。在此之前的物理学,统称为经典物理学;此后以量子论观点作为出发点的物理学,统称为量子物理学或现代物理学。"经典"与"量子",体现了横跨两个时代的前后变革。

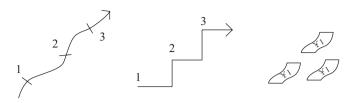
(三)"量子"与"经典"

经典物理学与量子物理学的最大区别,在于物理变化过程是线性连续的,还是阶梯式离散的。经典物理学认为,所有的变化过程都可以进行无限划分,正所谓"一尺之棰,日取其半,万世不竭"。而量子物理学则认为,这样的划分不是无限的,对于每一个尺度层级的客观物体,总会存在一种基本成分,它是组成该物体的最小单位;该物体所有的变化幅度,都不可能小于单个最小单位的对应量级。

对于非量子的经典系统来说,其能量变化是线性的。就像一个足球,你踢它一脚, 足球就会飞起来,而后又在不断的摩擦和弛豫作用下越来越慢,最后停在某个地方,整 个运动过程是线性且连贯的。

但是在量子化的系统里,系统总能量从低到高的取值范围就像上台阶一样,只能在某几个特定的取值范围中阶梯性变化,每一级台阶称为一个能级。

如果这时候再像踢足球那样给系统注入大量能量,整个系统便会被提升到非常高的能级,一下子迈上好几级台阶。但是在之后回到稳态的过程中(物理上通常把这种能量从高到低的自发衰减过程叫作弛豫过程),系统也必须像下楼梯一样,一级一级台阶地往下走,整个动力学过程是不连续且非线性的(图 1-1)。



经典物理变化是线性 的,可以任意取值 上下台阶一样跃变的

量子化的变化是像

就像纸币一样, 只能一张张地花

图 1-1 经典物理变化与量子物理变化

我们手机里使用的在线支付可以看成一种近似的连续变化,因为无论是支付一百元, 还是九十九元九毛九分,都只不过是输入一个数字而已,支付的金额可以在给定区间里 任意选取。如果不考虑实际人民币的最小面额是分币,在线支付金额的小数点可以无限 向后扩展,那么"近似"二字便可以去掉,这就是一种经典的连续变化。

但是手机毕竟不是长在人身上的器官, 总会有电池耗尽或者忘记带出门的时候。现 在假设说我们突然忘带手机了,只能用现金支付,又刚好从银行取完钱出来,口袋里只 有一张张百元大钞。此时,我们能支付的最小面额就是一百元,要是周边小商小贩都习 惯了二维码收款,而我们身上又没有带零钱,找不开百元大钞,那这时候,我们就来到 了"量子"世界,支付过程变成了只有两种可能取值的离散模型:比一百元贵的东西买 不了:比一百元便宜的东西买得了,但售价是一百元,因为找不开零钱。哪怕只是口渴 了想买瓶水,也只能"打肿脸充胖子",给老板一张大钞票,让他找不开就不用找了。

在这种极端"离散"的线下现金支付场景里,消费者就会表现出与"连续"的线上 购物场景截然不同的消费行为,这种因为量子的不连续变化而与经典连续假设形成差异 的现象就被称为量子效应。由于日常生活中我们习以为常的大多数现象都符合经典规律 的,因此量子效应总是能带来意想不到的新奇体验和突破性发现。

那话又说回来,为什么所有的物质都具有量子特性,但我们在生活中却感受不到任 何明显的量子效应呢?为什么就连见多识广的科学家们也是直到20世纪的头几个十年里 才意识到这一概念的存在,并且推翻了原来沿用了几百年的经典物理框架,重新构建了 全新的量子物理体系呢?

原因其实很简单,量子效应的显著与否取决于量子单位的相对规模。在前面提到的 "量子"消费场景中,消费者口袋里一共才几百元,而最小的纸币面值的"量子"单位是 一百元,总金额和量子单位的比值是几比一,处于同一个数量级,于是就表现出极其明 显的"量子效应"。

要是维持现金的总金额不变,把最小面值缩小为原来的万分之一,即变为分,也就 是说口袋里揣着几万张分币。此时,总金额和量子单位的比值是几万比一,相差4个数 量级,那么消费者面临的找不开钱的窘迫状况马上就会消失。在总量级和量子单位的尺度差别很大的情况下,"量子效应"仍然存在,只是会变得非常微弱,几乎难以觉察。

日常情况下,我们周围的物体体积太大,以至于在宏观尺度上,我们压根就感受不到量子效应的存在。

成年男性体内平均大约有 36 万亿个细胞, 36 后面跟着 12 个零,每个细胞大约由 100 万亿个原子组成。也就是说,一个正常体型的人,拆解成原子后的数目量级大概是 10 的 27 次方。

这个数字是什么概念呢?整个可观测宇宙里的星星数量大约是 $10^{22} \sim 10^{24}$ 个,而人体内的原子数比这个数字还要多一千倍到一万倍!

为了表示这样的大数,人们甚至还发明了科学记数法,把很大的数字写作 10 的 n 次 幂形式。比如,10 的 27 次方用科学记数法来表示就是 1×10²⁷。数量级相差 27 倍,自然 体现不出离散变化的特性。

正是由于体积和尺寸上的影响,量子效应对于宏观物体来说几乎可以忽略不计。

◎ 二、像素点和量子显示

(一)极大数和极小数的表示

每个物体都是由某种不可分割的基本单元组成的,物体整体的尺寸与基本组元的尺度越是接近,就越能表现出不同于经典物理情况的独特量子效应,这是量子物理的核心观点。

我们通常用数量级的对比来表示尺度和量级上的比较关系。数量级是衡量数字大小级别的一个概念。对于很大的数,它反映了数字后面跟着几个零所代表的规模;对于较小的数,它体现了在小数点和最后一位之间有几个零所代表的规模,也就是科学记数法中以 10 为底数的幂的指数。

两个数字之间每相差 10 倍,就意味着它们相差一个数量级。要是一个小数与一个大数之间相差超过 4 个数量级,那么这个小数相对于大数基本上就可以忽略不计了。

人民币的最小面额与最大面额之间相差 1 万倍,正好是 4 个数量级。在以 0.01 元的分币作为最小面额时,我们几乎感受不到面额限制带来的支付障碍。

哪怕在以精确和严谨著称的金融体系里,债券和票据利率变化的基本单位也是1个百分点的1%,称为一个"基点"。每变化一个基点,利率差出0.0001倍,也是相差四个数量级。

在国际单位制里,还有一种用来表示数量级关系的方式,叫作词头缩写。每相差 3 个数量级,即相差 1000 倍,就可以启用一个新的词头缩写。

大于 1 的大数词头用大写英文字母表示,同时对应一个汉字(表 1-1)。1000 的 1000 倍叫作 1 兆,英文缩写为 M,表示 10 的 6 次方,即 10^6 。1 兆的 1000 倍叫作 1 吉,英文缩写为 G,表示 10 的 9 次方,即 10^9 。1 吉的 1000 倍叫作 1 太,英文缩写为 T,表示 10 的 12 次方,即 10^{12} 。1 太的 1000 倍叫作 1 拍,英文缩写为 P,表示 10 的 15 次方,即 10^{15} 。1 拍的 1000 倍叫作 1 艾,英文缩写为 E,表示 10 的 18 次方,即 10^{18} 。

中文词头	英文缩写	代表数量	启用年份(年)
+	da	10	1795
百	h	10^{2}	1795
千	k	10^{3}	1795
兆	M	10 ⁶	1873
吉	G	10 ⁹	1960
太	Т	10 ¹²	1960
拍	P	10 ¹⁵	1975
艾	Е	10 ¹⁸	1975
泽	Z	10^{21}	1991
尧	Y	10^{24}	1991
容	R	10^{27}	2022
昆	Q	10^{30}	2022

表 1-1 大数词头表

兆、吉、太在计算机存储中应用非常普遍。计算机每存储一个英文字母就需要占据 1 字节的存储空间,称为 1 比特,英文为 Byte,缩写为 B。1 MB 就代表 1 兆字节大小的 数据,可以存储 100 万个英文字母,或者 50 万个汉字(如果使用 GBK 编码,一个汉字 需要两个字节的存储空间),差不多相当于一部完本的网络小说的体量。现在主流手机 的运行内存通常为 8 ~ 12GB,而存储空间则普遍达到 128GB 起步,高端机型甚至提供 512GB 或更大容量,已经逼近太字节量级,电脑硬盘更是要以 TB 来计算。

光年是非常大的天文距离单位,代表光在一年时间里走完的距离。用词头缩写来表示的话,1 光年差不多等于 10 拍米。离太阳最近的恒星是位于半人马座南部的比邻星,距太阳 4.2465 光年,即 40 拍米。太阳距离银河系中心大约 28000 光年,即 280 艾米。距离银河

系最近的星系是仙女座星系,距离地球约 250 万光年,即 25 泽米(1 泽等于 10^{21})。

小于 1 的小数的词头用小写英文字母表示,也对应着一个汉字(表 1-2)。1/1000 叫作 1 毫,英文缩写为 m,表示 10 的负 3 次方,即 10^3 。1 毫的 1/1000 叫作 1 微,英文缩写为 μ,表示 10 的负 6 次方,即 10^6 。1 微的 1/1000 叫作 1 纳,英文缩写为 n,表示 10 的负 9 次方,即 10^9 。1 纳的 1/1000 叫作 1 皮,英文缩写为 p,表示 10 的负 12 次方,即 10^{-12} 。1 皮的 1/1000 叫作 1 飞,英文缩写为 f,表示 10 的负 15 次方,即 10^{-15} 。1 飞的 1/1000 叫 1 阿,英文缩写为 a,表示 10 的负 18 次方,即 10^{-18} 。

中文词头	英文缩写	代表数量	启用年份(年)
分	d	10 ⁻¹	1795
厘	С	10-2	1795
毫	m	10 ⁻³	1795
微	μ	10 ⁻⁶	1873
纳	n	10-9	1960
皮	p	10 ⁻¹²	1960
K	f	10 ⁻¹⁵	1975
阿	a	10 ⁻¹⁸	1975
仄	Z	10-21	1991
幺	y	10 ⁻²⁴	1991
柔	r	10 ⁻²⁷	2022
亏	q	10 ⁻³⁰	2022

表 1-2 小数词头表

我们常说的微纳技术,就是表示操作精度在微米和纳米量级的精密加工。医学美容上经常用的皮秒、飞秒激光,指的就是脉冲激光两个脉冲之间相差皮秒和飞秒量级的时间间隔。

随着科学技术的快速发展,人们在探索更大和更小的世界方面取得了长足进展,旧有的词头很快就不够用了。1991 年,国际计量大会通过决议,新增了泽(Z, 10^{21})、尧(Y, 10^{24})、仄(z, 10^{21})、幺(y, 10^{24})四个新词头。2022 年,国际计量大会又进行了一次修订,在原有词头基础上新增了容(R, 10^{27})、昆(Q, 10^{30})、柔(r, 10^{27})、亏(q, 10^{30})四个词头。

引入新词头后,我们可以更方便地表达很大或很小的量值。例如,地球质量可以写

为6容克,电子质量约为0.9柔克。

按照量子物理学的观点,时间和空间都具有最小的单位尺度。最短的长度是普朗克长度,其数值为 1.6×10⁻³⁵ 米,比最小的单位亏米还小 5 个量级。最短的时间是普朗克时间,即光在真空里传播一个普朗克长度的距离所需的时间,其数值约为 5×10⁻⁴⁴ 秒。

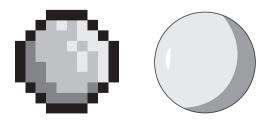
普朗克长度和普朗克时间虽然是物理上的量子极限,但它们过于微小,远远超出了现有技术的能力范围,几乎难以达到。为了在更大的尺度上实现量子效应,我们需要找到一些合适的体系,这些体系不仅尺度要足够大以满足日常应用,而且其基本组元也要足够大,以便产生效果显著的量子现象。

(二)像素与显示

前面我们花了一些篇幅介绍了不同数量级和对应的词头,现在让我们回到本节的主题——量子显示。如果把彩色显示器的电子屏幕看作一个独立的体系,那么屏幕上的像素点就是显示屏的"量子"。

现代彩色显示器的屏幕是由一个个孤立的像素点组合而成的,单个像素点一次只能显示红色、绿色或蓝色中的一种颜色,这三种颜色被称为光的三原色。几个像素点组合成更大的彩色显示单元,依据三原色混合比例的不同,能搭配出更绚丽的色彩。就像画画的时候调颜料一样,黄加蓝变绿,蓝加红变紫,不同颜色按特定比例混合,可以组合出我们所见的丰富色彩。

在早年的老式屏幕中,我们可以依稀感受到像素点效应。当时的屏幕,尤其是移动设备分辨率普遍不高。2000年上市的"一代神机"诺基亚3310的屏幕分辨率是88×72,一共88行、72列,总计6000多个像素点。其显示的图案都只能由一个又一个的像素点拼接而成,要是横平竖直的直线还好些,遇到斜线和圆角,就只能尽可能近似地表现出来,画面充满了锯齿感。长期在这般制约之下,居然还催生出了一种叫作"像素风"的独特艺术设计风格,流传至今(图1-2)。



组成有限的像素图像 无限可分的连续图像 图 1-2 离散的"像素风"和连续的原子图像

但是随着技术的升级进步和设备的更新换代,显示屏的屏幕尺寸越来越大,像素密度越来越高,像素点效应也就越发不明显了。2010年,史蒂夫·乔布斯在发布 iPhone 4时就隆重推出了一个"视网膜屏"的概念。该概念指的是,当每英寸(大约一个指甲盖长)的像素点超过300个时,手机屏幕分辨率就会超过人眼视网膜分辨率的极限,不管眼睛凑得多近,都没法看出像素点的存在。iPhone 4的屏幕分辨率首次达到了960×640,整个屏幕由60多万个像素点组成,超过了4个数量级的阈值。到了这个程度,像素就再也不是制约美术设计的障碍,显示屏里呈现的画面已经完全看不出像素的痕迹了。

也就是说,随着显示屏尺寸的增大和分辨率的提高,像素点效应自发消失了。

(三)量子限域效应与量子点的发现

一般的微观量子可看作宏观事物的"像素点"。宏观事物尺寸越大,像素点效应越不显著:尺寸越小,量子效应越突出。

所以,要实现显著的量子效应,就要把体系的尺度降低,缩小到仅有寥寥数个"量子"组元那么大。体系总的尺度和基本组元的大小越接近,量子现象就越明显。

德国物理学家赫伯特·弗勒利希在 20 世纪 30 年代详细研究了这个问题。他认为, 当材料的空间尺寸减小到只有几十到几百个原子那么大后,量子效应就会占据主导地位, 从而表现出与经典情形截然不同的特性。

弗勒利希把这个现象叫作量子限域效应,并且从理论上预测,在量子化的小尺寸系统中,会出现高度量子化的能量发射和吸收过程。从高能级到低能级的弛豫衰减过程会导致能量差以光子的形式对外发射,发出的光的颜色和波长取决于弛豫衰减过程中两个能级之间的能量差。能量差越大,光的波长越短,颜色越蓝;能量差越小,光的波长越长,颜色越红(图 1-3)。

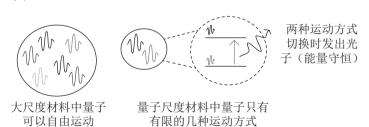


图 1-3 量子尺度材料中的量子限域效应

原子的直径通常在10⁻¹⁰米左右,差不多为0.1 纳米。也就是说,如果我们能够制备出尺度在纳米量级的小材料,那么就可以触发量子限域效应,从而得到可以发光的量子新材料。

20世纪80年代初,苏联瓦维洛夫国立光学研究所的两位物理学家阿列克谢·伊万诺维奇·叶基莫夫与亚历山大·埃夫罗斯在烧制玻璃时添加氯化铜杂质,首次制备出尺寸在数纳米、大小均一、性质稳定的纳米晶体颗粒,并成功观察到了量子限域导致的发光效应。

他们本想继续跟进研究,但是 20 世纪 80 年代的苏联正值政治剧变前夕,时局不稳, 社会动荡。两位科学家发表了关于这一发现的论文后,被迫放缓了研究工作。这篇论文 由于是用俄语写作而成,因此只在很小的范围内流传,没有引起太大的反响。

大约在同一时期,在大洋的另一端,美国新泽西州贝尔实验室的化学家路易斯·布鲁斯正运用泵浦拉曼光谱法研究硫化镉颗粒表面的有机光化学。布鲁斯原本只是想制造一些小颗粒,增大比表面积,从而提高硫化镉吸收太阳能的效率。为了实现这一目标,他想方设法把溶液中的硫化镉颗粒尺寸缩小到了4~5纳米。在不经意间,布鲁斯也摸到了触发量子限域效应的门槛。

不期而遇的量子效应使得实验结果有些反常。普通尺寸的硫化镉颗粒能够吸收整个太阳光谱,但是小尺寸的硫化镉颗粒只能和其中的蓝紫光波段发生反应,整体的转化效率反而降低了。1983年,布鲁斯发表论文,把这个奇怪现象命名为特性诡异的"小型半导体微晶"。

一年之后,布鲁斯偶然拜读到叶基莫夫和埃夫罗斯的论文,并与对方取得了联系。 叶基莫夫和埃夫罗斯随即跨越重洋来到了美国,三人一拍即合。美国科学家提供资金和 设备,苏联科学家贡献技术,来自两个超级大国的顶级科学家团队组建了一个新的实验 室,以期实现更稳定的纳米颗粒大规模制备。

1993年,布鲁斯的实验室摸索出了较为可行的批量化纳米颗粒制备工艺,他们将高纯前驱体加入到加热的特殊溶剂中,能够巧妙地避开化学合成中的各种生长缺陷,得到尺寸较为一致的纳米颗粒,尺寸变化还不到5%。

对于这种尺寸小到可以触发量子效应的纳米颗粒,科学家给它们起了一个非常形象的名字——"量子点"。

在接下来的几年里,世界各地的科学家们奋勇争先,不断改进量子点的合成技术。 在溶胶凝胶法和热注入法之外,人们又陆续摸索出了超声法、气相沉积法、微生物合成 法、电化学沉积法等各种各样的合成方法。

目前,人们已经可以稳定制备由几十到几百个原子组成的量子点,尺寸涵盖几个到 几十个纳米不等,可以实现波长范围在 300 ~ 700 纳米的发光,覆盖了人眼可见的各种 颜色。在弗勒利希提出理论预言后近一个世纪,量子显示终于得到了证实。

2023年10月4日,叶基莫夫、布鲁斯和巴文迪因发现和合成量子点共同被授予诺贝尔化学奖。

为纪念他们在发现和合成量子点方面所作出的贡献。

——2023 年诺贝尔化学奖获奖理由

三、量子点和新型显示材料

(一)显示产业的出现

在量子点和量子显示出现之前,发光材料和显示产业已经历了几轮迭代。

最早的人造发光材料是美国发明家爱迪生发明的钨丝。钨丝发光的原理非常简单,就是通电把金属钨加热到高温,进而产生光亮。这种方法不仅对灯丝寿命要求高,而且在发光过程中,大量的电能都转化为了热能,只有不到 1% 的部分以光的形式发散出来,能量转化效率非常低。

而后,人们又转向荧光效应。这是一种冷发光技术,其原理和量子点有点相似,是通过施加光能或电能的方式让特定物质吸收额外能量进入激发态,并在之后的退激发过程中发出光线。日光灯就是荧光灯的一种,其原理是对水银蒸气通电后产生紫外线,再由此触发磷质荧光漆产生白光。

相比最早的钨丝加热发光, 荧光发光技术在能耗上已经有了非常大的进步。一个内置钨丝的白炽灯泡功率一般在 60 瓦左右, 1000 瓦时是 1 度电, 也就是说一个白炽灯连续开 20 个小时就会消耗 1 度电, 每瓦功率只能产生约 15 流明(流明是描述发光强度的物理单位, 1 流明相当于一支普通蜡烛的发光强度)的光效。而日光灯每瓦光效可达 30 ~ 40 流明, 产生同样的光亮只需要 20 瓦的功率,连续开上三天三夜才会消耗 1 度电。

阴极射线显像管(CRT)显示器就是运用荧光效应制造出的显示器,也就是以前人们说的"大屁股"显示器。CRT显示器需要用显像管里的电子枪产生一道高能电子束,让此电子束轰击屏幕上指定位置的荧光粉来发光。它的原理比较简单,但是电子束的产生和偏转非常麻烦,而且整个过程涉及电能、电子能和光能的好几次能量转换,导致装置复杂,很难做到小型化,生产成本居高不下。

第一台 CRT 显示器问世于 1906 年,1953 年出现了第一台彩色 CRT 电视机。CRT 电视机的出货量在 2000 年突破了每年 1 亿台大关,并在 2005 年达到顶峰——1.3 亿台,但几年之后就急转直下,被新技术迅速取代。现在恐怕只有在路过废品收购站时才能一睹这些"大屁股"电视机昔日的风采。

(二)液晶显示与二极管显示

取代 CRT 显示的是液晶显示 (LCD) 和发光二极管显示 (LED) 技术。

LCD 液晶屏诞生于 1976 年,最早只用于计算器等小型设备的显示。液晶屏把 CRT 显示器中的电子枪换成了背光源,通过控制液晶的偏振来扭转光的传播方向,使得背光 板发出的光线通过不同的彩色滤光片,从而实现不同颜色的显示。

1994年,日本东芝公司推出了专为笔记本电脑设计的薄膜晶体管液晶显示屏,从此液晶显示屏就成了便携式显示设备的代名词,并在随后的十年里快速发展起来。2010年,全球液晶电视机出货量达到了 2.47 亿台,比 CRT 电视机出货量的峰值还高出将近一倍。

LED (发光二极管)起源于 20 世纪 70 年代的半导体革命时期。当时,人们发现半导体中电子与空穴复合时会产生额外能量,这些能量会以光的形式溢出,具体波长取决于半导体的能带设计。于是,半导体 LED 光源出现了。与 LCD (液晶显示)相比,LED 光源通过简单的通电就可以在不同发光颜色之间切换,切换速度更快,发光效率更高。使用 LED 作为光源的电视厚度只有 LCD 电视机的三分之一,重量可以降到一半,是更先进的显示技术。

但是 LED 有一个致命的问题,就是颜色控制非常麻烦。要实现一种新的颜色,就要更换一种全新的半导体加工工艺,连生产线都要进行大幅改造。

要实现彩色显示,必须凑齐红、绿、蓝三原色。1962年,美国通用电气公司开发出了第一款实用的红光 LED。几年以后,绿光 LED 也被发明出来了。但是蓝光 LED 一直未能找到实现方法,人们更换了许许多多材料,也没法实现稳定高性能的蓝色 LED 光源。

一直到 1993 年,日本工程学家天野浩与赤崎勇、中村修二才研制出了可用于制造蓝光 LED 的氮化铟镓掺杂半导体,至此,LED 才凑齐彩色显示所需的最低条件。单就蓝色这一个颜色的研发难度而言,就值得颁发一个诺贝尔物理学奖了。

LED 灯的光效非常高,每瓦功耗可以产生上百流明的光照亮度,室内房间照明所用的 LED 灯泡的功率一般只有十几瓦,开上一周不关灯,电表才走 1 度电。

为纪念他们发明高亮度蓝色发光二极管、带来了节能明亮的白色光源。

——2014年诺贝尔物理学奖获奖理由

(三)量子点时代

与 LED 相比,量子点最大的优势在于其发光效应只和纳米颗粒的尺寸有关。要想调

节发光颜色,只需改变量子点的物理尺寸即可。具体到实际生产中,可能只是某道工序的环境温度相差几度、时间相差几分钟的事。

这对于每换一个颜色就要寻找一个新的材料体系的半导体 LED 来说,可谓是彻彻底底的"降维打击"。所以,量子点很快引发了显示产业的技术革命,显示产业前脚刚迈入 LED 时代,后脚就来到了 QLED (量子点 LED) 时代。

QLED 最大的优势是可以实现极其鲜明和极高亮度的色彩显示,它可以通过多种量子点的组合,还原出极其细腻的色彩变化,比只靠红、绿、蓝三种颜色的 LED 屏幕高级得多。

DCI-P3 是美国电影行业推出的衡量电影放映质量的色域标准。只有 DCI-P3 评分达到 80 分以上的影院银幕,才能呈现好莱坞特效大片的质感。采用传统显示技术的电视机,只能涵盖 75.2% 的 DCI-P3 色域,颜色表现平淡。而加入量子点技术的机型,可以实现 96.8% 的 DCI-P3 色域覆盖,色彩呈现丰沛,可以在家中实现堪比影院的画面色彩效果。

另一套常用的色彩显示行业标准是联合国下属的国际电信联盟制定的 BT.2020 4K 色域标准。色域标准符合度越高,越能接近大自然的画面表现。按照这一标准,2020 年苹果发布的 iPhone 12 的色域是 BT.2020 的 50%,这在 LCD 显示中已经算是非常不错的成绩了;而同年三星发布的 QT 系列 QLED 屏幕的 BT.2020 评分可以达到 99% 以上,可以精准还原人眼所能感知的所有颜色。

2002年,由发明量子点的三位科学家创立的 Nanosys 公司首次实现了量子点的商用 开发。2013年,索尼首次推出了采用量子点作为背光源的电视; 2015年,飞利浦也发布 了量子点彩色显示器。目前,商用 QLED 器件的耦合效率已经超过 20%,QLED 显示技术已经成为各大主流电视机厂商的标配。

置身所见,浸在真实。

——2019 年三星电子 QLED 8K 电视发布广告词

除了更广的色域和更纯的色彩,量子点显示器还可以实现更长的使用寿命和更高的屏幕亮度。

从使用寿命上来说,白炽灯的灯丝寿命只有几百小时,LED 灯条理论寿命相对长一些,但是实际上使用超过三四年可能就烧坏了。就算是以稳定著称的液晶显示屏,其标称寿命也只有 2 万~ 3 万小时。而量子点的发光过程完全不涉及任何物理或化学变化,其使用寿命完全取决于封装工艺的质量,只要材料封装得好,甚至能实现超过 100 万小时的使用寿命,把理论上限直接提高了几个数量级。

从亮度上来说,量子点的发光过程纯粹源自量子化的能量转移,没有中间过程的效率损失,在能耗更低的同时,可以实现更高的屏幕亮度。

屏幕亮度直接影响显示的对比度和画面的饱和度。一般来说,日常刷剧时屏幕只需要 100~200 尼特(尼特是衡量主动发光亮度的单位,1平方米面积的光源向1球面度发出1流明的光定义为1尼特)的屏幕亮度,而4K HDR 的电影则需要600~1000 尼特的建议亮度。目前,顶尖的LCD 屏幕亮度差不多是七八百尼特,勉强达到HDR 画面的下限,一般的LCD 屏幕则更差。而现在的旗舰QLED 电视机基本都可以实现2000 尼特的最大亮度。

2018—2023 年,全球 QLED 电视机的总体出货量从 3000 万台增长到近 1.5 亿台,平均每年增长一倍,占全部电视机出货量的比例从 1.3% 增长到了 6.2% (图 1-4)。

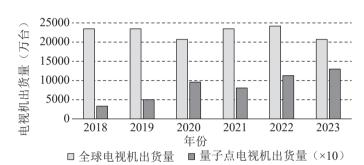


图 1-4 2018—2023 年全球 QLED 电视机的总体出货量变化趋势 (数据来源:观研报告网)

按照这个趋势,不出几年,市面上的电视机就将全部被替换为更高清、更绚丽、更 抢眼的 QLED 量子电视机。届时,量子显示将真正走进千家万户,为我们带来最直观、 最震撼的量子体验。

四、量子点的机遇与挑战

(一)量子点面临的挑战

量子点作为显示材料家族里最年轻的"00 后"成员,自然还有着诸多不足,等待我们去进一步克服。

首先是在原材料制备时,高精度的加工工艺对于量子性能至关重要。正常的材料加工通常容许一定尺寸上的误差,但是量子点的性能表现与材料尺度直接相关,要实现高精度的量子显示,就必须具备高精度的微纳加工能力,这对于生产制造有很高的要求。

如果精度控制达不到要求,可能会引起一系列问题。以 QLED 中的红光显示为例,与 LED 技术受限于蓝光不同,量子点在发光颜色上的最大的壁垒在于红光。

这倒不是由于量子点发不出红光,而恰恰是因为量子点太能发红光了,要是量子点的尺寸加工得太大,发出的光波长就会太长,以至于超过了人眼所能看到的红光极限,进入红外波段。这些人眼看不见的红外光不仅会降低发光效率和屏幕亮度,还有可能影响到使用者晶状体的新陈代谢,从而导致视网膜黄斑病变。

所以红光性能是衡量量子点生产工艺的最关键指标之一。目前,我国虽然在精度和均度双高的量子点材料生产领域较为落后,但在相关领域的科研实力却是大幅领先。2014年,浙江大学研制出的高性能红光 QLED 器件的外量子效率达到了 20%,入选了当年的"中国科学十大进展"。2023年,长春理工大学又将这个数字刷新到了 37%,创下了非叠层结构红光器件最大外量子效率的世界纪录。

其次是在量子点膜封装时,封装工艺直接影响最终产品的使用寿命和长期稳定性。 目前,量子点膜多采用三明治式的结构,两层水氧阻隔膜中间夹着量子点层,通过外置 的蓝光 LED 激发诱导量子点发出红、绿光,最终产生均匀白光。

如果封装出现破损,那么包裹在隔离层中的量子点就有可能接触到外界大气,引起 化学反应,造成量子点尺寸出现变化,从而失去量子效应。所以,与量子点本身的制备 过程相比,量子点膜的封装工艺更为关键,是实现大规模生产的核心所在。

2022年,京东方成功开发出基于量子点直接光刻的主动式量子点发光(AMQLED)显示器。不同于传统的夹层式量子点膜,主动式量子点显示器是通过光刻技术直接在各种衬底上按照给定设计直接形成量子点图案,可以在极其微小的尺度上嵌入红、蓝、绿等多种颜色的 QLED 像素点,并实现隔离封装,而不需要外加 LED 光源或是液晶。这标志着我国在新型显示产业技术上取得了又一项世界级里程碑式成果。

最后是量子点加工中的重金属污染问题。第一代量子点采用硫化镉加工制备,镉基量子点也是现阶段最稳定的量子点材料体系,效率很高,尺度可控,一切看起来都很美好,除了一个问题——镉是有毒的。

高浓度的镉离子对细胞和组织具有高度毒性,而各类产品和设备中的低浓度镉元素 对人体健康的影响直到这几年才被人们重视起来。

2010年,哈佛大学的一项研究表明,环境中的镉污染对于神经系统的发育有重要影响,可能导致儿童大脑的发育方式改变。研究团队跟踪了近 3000 名学龄儿童,定期测量他们体内的镉元素含量,并且与学习成绩对比。最后发现,镉含量最高的儿童患学习障碍的概率是镉含量最低的儿童的 3.21 倍,接受特殊教育的概率是镉含量最低儿童的 3 倍。镉元素污染导致儿童智力缺陷的风险显著提高。

2024年,欧盟通过了新修订的法案,限制有毒的镉元素在电子设备中的使用。目前,怎样在最大限度上保留量子效率的前提下开发出新一代不含镉的量子点材料,已经成了量子点产业亟待解决的问题。

(二)量子点新型显示产业

钙钛矿量子点作为一种新型的无镉量子点材料,具备缺陷容忍度高、制备简单、成本低、易放大生产等特点,成为在显示领域基础和应用研究中备受青睐的新型材料。国内外在钙钛矿量子点方面的研究工作几乎同时起步,我国已经抢抓了大部分相关合成技术和知识产权,部分研究处于国际领先水平。

一直以来,我国就是传统的电视机制造大国。2020年,中国大陆地区显示面板全产业累计总投资 1.24 万亿元,产值约 650 亿美元,直接营收 4460 亿元,同比增长 19.7%,全球市场占有率达到 40.3%,规模位居世界第一。

在显示面板领域,我国显示面板出货量在全球占比超 50%,对全球显示供给核心及电视、电脑和手机等终端产品的全球供应占比也超过 50%,可以说全球每两块屏幕中就有一块是中国制造。因此,抢占这个新型显示材料量子化升级的关口,直接决定了我国显示产业的未来走向。

新型显示产业是我国"十四五"期间战略性发展领域之一。2020年,国家发展改革委将量子点与OLED、AMOLED、激光显示和 3D显示一道列入了《鼓励外商投资产业目录》。2023年,量子点进入了工信部的《前沿材料产业化重点发展指导目录》。近年来,我国新型显示产业实现了显著发展,成为制造业高端发展的典型代表。我国新型显示产业快速崛起,产业规模跃居世界第一。

到 2025年,显示关键材料产业结构显著优化,基础材料产品结构实现升级换代, 自给能力超过 60%,形成部分引领世界的技术成果。到 2035年,信息显示关键材料 生态体系全面建成,实现显示关键材料全产业链自主可控,彻底解决我国目前面临的 显示行业关键材料"卡脖子"难题。

——《"十四五"国家新型显示与战略性电子材料重点研发计划专项》

作为新型显示产业的重要原材料,量子点已经成为下一轮产业对弈和大国交锋的关键阵地,是决定显示产品能否走向现代、走向未来的核心所在。根据行业数据,2023年,全球量子点材料市场规模为47.1亿美元,预计到2028年将突破百亿美元大关,达到105.1亿美元,年复合增长率达到17.41%。

第二节 从石墨烯到碳纳米管

⑥ 一、量子力学的不确定性原理

(一)再观量子限域效应

我们还可以从另一个角度来看待限域条件下的量子效应显著增强的现象。

1927年,德国物理学家维尔纳·海森堡提出了著名的不确定性原理:无论采用何种测量仪器与手段,我们都无法完全准确地同时获知一个粒子的位置和速度。我们越是确定粒子所处的位置,该粒子运动速度的不确定性就越大,反之亦然。

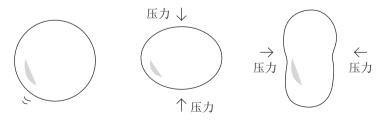
因为创立了量子力学的矩阵形式,海森堡获得了 1933 年的诺贝尔物理学奖。历年的诺贝尔奖获奖名单本身几乎就是半部量子物理学史。

海森堡不确定性原理:

 $\Delta x \cdot \Delta p \ge h/4\pi$

(位置的不确定性 Δx 和动量的不确定性 Δp 的乘积不小于普朗克常数 h 的 $1/4\pi$)

想象一个瑜伽运动中常用的弹力球(图 1-5)。正常情况下这个球应该是比较标准的球体,竖直方向上的高度和水平方向上的宽度是一样的。如果坐上去一个人,那么球在竖直方向上就会受到挤压,并且在水平方向上膨胀开来。要是把球抱在怀里,在水平方向上挤压这个球,那么球就会变成葫芦状,在竖直方向上呈现中间窄、两头大的形状。



一个瑜伽球不管怎么压,体积总是恒定的,一边受压,另一边就膨胀 图 1-5 海森堡不确定性原理示意图

也就是说,不管怎么挤压,球的总体积是不变的。水平方向上窄了,竖直方向上就 拉伸了;要是竖直方向上窄了,水平方向上一定也会胀开。单凭一个人的力量,是没有 办法克服大气压力把一个瑜伽球在各个方向上都压缩到一定程度的。

这个瑜伽球就代表着物质固有的运动属性。世界是物质的,物质是运动的,整个世界是永恒运动着的物质世界,运动是物质的固有属性。如果人为地在某一个方向上限制物质的运动,那么该物质就只能在其余允许的方向上运动。如此,尽管整体自由度实际上是减少的,但某些方向上的自由度有可能反而增加了。

现在,把水平和竖直两个方向替换为时间和空间两个维度,球在各个方向上的尺寸 代表着粒子在该维度的不确定性范围,我们就得到了海森堡不确定性原理的模型。

如果我们准确获知了一个粒子在空间上的位置,那么它在时间上的状态就会变幻莫测,相应地就可能会有五花八门的运动轨迹。反过来说,要是知道了这个粒子当下是怎么运动的,那么其空间位置的可能取值范围就会变得巨大,以致无法确定。

"上帝关上一扇门,必定会再为你打开另一扇窗",这句鸡汤味满满的励志金句从物理意义上来说其实是很严谨的: 微观粒子在一个尺度上受到的限制,反而会带来另一个尺度上更大的自由。

不确定性原理是客观存在的量子规律在时空维度上的表现,这是事物运动过程中固有的本质属性。不管我们采用多么先进的仪器,检测得多么小心细致,我们也永远无法同时准确地测量到微观粒子的位置和动量。所以不确定性原理还有一个更形象的称呼——测不准原理。

(二)不确定性原理和量子力学

空间上所处的具体位置和移动速度,以及时间上所处的具体时刻和运动能量,分别是两对受到不确定性原理约束的物理属性。

从不确定性原理出发,可以定性地解释微观世界的很多物理现象。一定分子量的气体如果受到外力压缩,那么气体分子所处的空间就会变小,空间位置上的不确定性减少(不确定性总是不能超出物理空间上的范围),移动速度上的不确定性就会相应地增大,每个分子就越有可能以更高的速度更猛烈地撞击容器壁。所以气体在分子量和温度保持不变的情况下,其体积和压强成反比。

脉冲激光的脉冲间隔与激光能量同样是受到时间和能量的不确定性原理约束的。脉冲激光每个脉冲的持续时间越短,对应时间上的不确定性就越小,因而能量上的不确定性就会相应地增大。医学美容里所说的半飞秒和全飞秒技术就是指所用的激光束的脉冲持续时间是皮秒量级或飞秒量级的。脉冲持续时间越短,等效的激光能量越高,越能深

入皮肤达到深层修复效果,也就代表着越先进的技术水平。

如果把两个以上的微观粒子放在同一个位置,又通过某种手段让它们的运动模式保持一致,这些粒子的状态也不会就这么服服帖帖地变得完全相同,而是仍会始终保有一定的自由度,甚至在其他维度上分化开来,这就是"量子自旋"的由来。

粒子在空间上的不确定性哪怕再小,终究也是不为零的,粒子有可能分布在整个不确定性的范围里。如果这个不确定性范围正好涵盖了一堵墙,那么粒子既有可能出现在墙的这边,也有可能出现在墙的那边。表现在外界的观察者眼里,就是粒子可以自由地穿墙,这个效应称为"量子隧穿"(详见第三章)。

如果两个或者更多的粒子在某些物理属性上互相关联,使得它们的量子状态成为一个不可分割的整体,那么这些粒子就组合成了一个更大的量子系统,不论距离多远,始终都会保持着命运与共的关系,这就是"量子纠缠"和"量子相干"。

不确定性原理的实质就是"鱼和熊掌不可兼得",但如果我们通过巧妙地调节物理过程,在追求主要目标不确定性消除的同时,适当地放弃对一些次要属性的要求,那么就可以利用不确定性关系实现某些指标的突破。比如,我们可以放弃对具体计算过程的要求,让量子系统在不确定性中自我演化,从而以更快的速度得到更精确的最终计算结果,这就是"量子计算"的原理。基于这一原理,人们又封装出了实用的"量子芯片"。

(三)量子材料设计思路

不确定性原理也给量子材料的制备提供了新的思路。

量子点的尺寸只有几个纳米,微观粒子被束缚在这么小的空间范围里,就相当于空间上的不确定性被限制得非常小,这就带来了其他维度上巨大的运动不确定性,展现出 经典框架下不可能出现的量子动力学特征。这便是前文所说的量子限域效应。

从这个意义上说,量子点在整个三维空间的每个维度上都处于量子尺度,因而产生 了量子发光效应。

那如果仅仅在某一个空间维度上保留运动限制,而在其他维度上放开呢?

海森堡不确定性原理告诉我们,这种情况下微观粒子在未加限制的时空维度上同样会显现出更大的不确定性,运动得更加自由、更加不受束缚。也就是说,或许我们可以只在某一维度上限制尺寸,从而触发其他维度上的量子效应。

常见的原子尺寸大约在 100 皮米,也就是 0.1 纳米 (表 1-3)。10 个原子依次排列起来差不多相当于 1 纳米。

原子种类	元素符号	原子序数	原子半径
氢	Н	1	25 皮米
锂	Li	3	145 皮米
碳	С	6	70 皮米
硅	Si	14	110 皮米
银	Ag	47	160 皮米
金	Au	79	135 皮米

表 1-3 常见的原子尺寸

要达到空间上的限制效果,量子材料的尺度就需要减小到几纳米,相当于只有屈指可数的几层原子,如此就有望触发这一尺度上的量子效应。

◎ 二、石墨烯和二维材料

(一)石墨烯及其发现过程

2010年诺贝尔物理学奖被授予研究石墨烯的两位科学家。石墨烯是一种具有量子限域效应的量子材料。

石墨本来是一种层状材料,一层又一层的石墨薄片就像书页一样叠在一起,构成了 乌黑的石墨。这种层状结构非常容易解体,就像打开的活页本很容易散开一样,石墨受 到外力作用的时候也很容易分崩离析,碎成更小的石墨块。

基于这个特性,16世纪的人们发现了石墨之后,随后将其用于书写和绘画,现在我们用的铅笔的笔芯就是由石墨制成的。

所谓石墨烯,就是单层的石墨。石墨烯仅有一个碳原子那么厚,厚度不过 0.34 纳米,是常见量子点直径的 1/10。而在另外两个空间维度上,石墨烯的尺寸又不受任何限制。这种独特的结构使得石墨烯具有了二维的独特量子效应。

石墨烯的发现过程也非常有趣,这是一个"胶带撕出来"的诺贝尔奖。

2001年,英国科学家安德烈·海姆决定开始研究石墨烯的制备。最开始,海姆想到了"铁杵磨成针"的笨办法——用抛光机来仔细打磨石墨,想由此磨到最后仅剩一两层原子。但是,海姆辛辛苦苦磨了3年,打磨出来的最薄的石墨片仍然有10微米厚,相当于1000多层石墨烯的厚度。

突然有一天,海姆灵机一动。他把石墨两侧粘上胶带,然后对半撕开,这样每边胶带上粘着的石墨厚度就变为原来的一半了。再把剩下的石墨两侧粘上胶带对半撕开,又可以把厚度降低到1/4,再撕一次,厚度就变为原来的1/8、1/16、1/32······

等到只剩下最后一层石墨的时候,胶带就再也没法对半撕开了,于是就得到了单层的石墨烯。

这就是石墨烯的发明过程,海姆因此获得了2010年的诺贝尔物理学奖。

(二)石墨烯的物理特性及应用

由于石墨烯在垂直于平面的方向(也就是厚度的方向)上非常薄,因此电子在这个方向上的位置和运动其实都是被牢牢限死的,毕竟再怎么运动也很难跳出碳原子。但是,这又反过来导致了电子在层内的流动变得极其自由。自由到什么地步呢?单层石墨烯的层内电导率是纯银的1.6倍,电子迁移率是硅的140倍。此外,石墨烯还具有目前已知材料中最高的热导率,可以达到金属铜的5倍以上。

要知道,正常情况下的石墨可是一种高度绝缘的材料,仅仅把厚度减少到一层原子,就让绝缘体突然间变得既导热又导电了。

石墨烯问世时间虽然不长,但是强度极高,导电性极好,体积极轻薄,很快就在很 多领域掀起了一轮又一轮的新变革。

在航空航天行业,石墨烯可被用作一种高强度、高导热且抗电磁干扰的轻质复合材料。将它覆盖在飞机表面,可以在吸收热量的同时实现雷达电磁屏蔽,从而达到隐形的效果。

在新能源领域,由于石墨烯非常薄,因此透光率非常高,可以作为光伏电池保护层。相较于玻璃,它还具备自清洁能力,能够保持表面干净,无须频繁清洁。此外,石墨烯本身也具备非常优异的电化学性能,可以作为超薄的亲电子电极材料使用,只需要添加少量的石墨烯就可以有效提高电池充放电性能,从而极大地提高续航潜力。

在生物医疗方面,由于石墨烯可以特异性吸收人体发射的红外线,经过特殊设计的 石墨烯穿戴功能材料可以全天候地采集血糖、脑电等生理数据,无死角地监控人体健康。 同时,石墨烯还能作为细胞生长支架,与多糖等物质合成复合材料植入人体,能够与细 胞高度相容。经过功能化的纳米石墨烯还能够作为载体,将抗癌药物有效地运输到细胞 内,提高治疗效果和效率。

如果把石墨烯薄片扭转打结,就可以制备出尺寸较大的石墨烯纤维,兼具很强的抗拉伸能力和优异的导电、导热特性,进而制作出既保暖又透气的石墨烯功能织物,同时保有普通面料的耐水洗、柔软、轻薄舒适和耐用等优势,不会因为反复水洗、揉搓和剪裁而降低功效。2022年北京冬奥会上,工作人员就统一穿着石墨烯"黑科技"制服,为

工作人员在冬季带来了科技感满满的温暖。

(三)石墨烯产业现状

如此强大的性能,使得石墨烯在短短几年内成为炙手可热的"新材料之王"。

2015年,中国的石墨烯市场规模不过 6 亿元, 熟练掌握石墨烯生产制造工艺的企业只有寥寥可数的几家。而到了三年后的 2018年,相关企业就如雨后春笋般冒出来了, 市场总规模增长到了 111 亿元, 复合增长率高达 117%, 2022年市场总规模更是突破了 335 亿元。

从石墨烯相关专利授权数量上来说,2010年全球共授权了6092件石墨烯专利,而中国只有712件,占比差不多才1/10。到了十年之后的2020年,全球共授权3万多件石墨烯相关专利,其中单单对中国就授权了超过25000件,占比超过75%(图1-6)。我国已然成为石墨烯领域的超级大国。

石墨烯相关产业专利授权数

图 1-6 2010—2024 年石墨烯相关专利授权数变化 (数据来源:智慧芽)

年份

2016 2018 2020 2022 2024

2010 2012 2014

石墨烯的产品专利如雨后春笋般涌现,其产业应用也进而五花八门,从关注细枝末节的精密传感、生物医学到聚焦大国重器的能源存储、复合装甲,各行各业都可以用到石墨烯。

(四)石墨烯产业的未来

但是,目前石墨烯仍然没有发挥出全部的性能潜力,在淘宝上以"石墨烯"为关键词进行搜索,除去卖石墨烯制剂的原材料供应商,剩下的销量最高的产品主要就是两类:石墨烯散热片和石墨烯空气净化器。前者是利用石墨烯高达 5300W/(m•K)的热导率(非单层的石墨热导率只有不到 200W/(m•K))进行散热,后者则是利用石墨烯的层状

结构的吸附能力去除空气中的甲醛异味。在其他更高精尖的领域里,石墨烯还没有得到 真正意义上的大范围普及。

制约石墨烯进一步推广应用、大展拳脚的因素主要有两个。

一方面,现有的加工工艺很难制备大面积的单片石墨烯。目前最稳定的大规模石墨 烯制备工艺是利用化学气相沉积,在金属衬底上沉积碳原子,生长出薄薄一层石墨烯, 而后再转移到目标衬底上。石墨烯的转移是门手艺活,只有手艺最精湛的工程师才能制 备出面积相对较大的石墨烯薄膜。就算工厂不计成本地生产出了大尺寸的石墨烯,在产 品装配和运输的过程中也很容易发生摇晃碰撞,导致其碎成小片。

因此,市面上销售的石墨烯很多不过是块头更扁、颗粒更大的石墨粉罢了。只要横向尺寸超过 50 微米(已经是厚度的几万倍了)的,就可以标称是大尺寸甚至是超大尺寸的石墨烯了。

另一方面,在石墨烯的实际生产中很难避免杂质污染。这些杂质势必会在单层的石墨烯中引入种种缺陷,造成面内均一性的下降,让原本自由流动的层内电子遇到新的阻碍。2017年,中国科学院山西煤化所提出了一项鉴定石墨烯质量的检测标准,经过几轮磋商后成了国际电工委员会认证的世界标准。该标准认为,石墨烯的杂质含量必须控制在 0.1% 以内,超过这个标准的石墨烯产品会出现性能上的显著退化,对下游复合材料的制备和应用造成明显影响。

2018年,新加坡国立大学进行了一项研究。他们收集了当时市面上能买到的所有石墨烯产品,来自美洲、欧洲和亚洲共 60个供应商。检测结果表明,这些市售的石墨烯产品中的石墨烯颗粒基本上很小,面积半径基本上不超过 5 微米。更重要的是,按照国际标准来说,大部分产品中的有效石墨烯含量只有不到 10%,有些产品中的杂质甚至比石墨烯本身还要多。

这两个因素造成了石墨烯的工业生产成本居高不下,严重制约了产业化的步伐。

◎ 三、一维传导的碳纳米管

(一)碳纳米管的发现

1991 年,日本 NEC 公司基础研究实验室的工程师饭岛澄男正在努力合成 C_{60} ——种卷成球形的石墨烯。在检查产物的时候,饭岛意外地发现了一种碳小管。与石墨烯类似,这些小管子也是由碳原子组成的,管壁同样只有一层碳原子,管径不到 1 纳米,但是长度却可以达到几十微米。

这就是后来被业界誉为"黑金"的碳纳米管,也是小说《三体》中"纳米飞刃"的原型。

在运河两岸立两根柱子,柱子之间平行地扯上许多细丝,间距半米左右,这些细丝是汪教授他们制造出来的那种叫飞刃的纳米材料。

——刘慈欣科幻小说《三体》

其实按道理来说,碳纳米管的物理化学性质相比石墨烯并没有那么突出,所以在诞生后的二三十年里,它在学界一直不温不火,没有获得什么像样的奖项。但是碳纳米管有一个显而易见的优势,那就是异乎寻常的稳定性。

石墨烯就好比一张 A4 纸,尽显书卷的优雅,但是非常怕磕磕碰碰,稍不注意就会卷边发皱,变成菜干。碳纳米管就像是把 A4 纸卷成纸卷,虽然看起来土气了很多,但结构强度和机械耐性可是实打实地提高了许多。

碳纳米管被发现后,很快就实现了从实验室到生产线的转化。

1993年,也就是在首次发现碳纳米管仅仅两年后,饭岛澄男就发布了通过电弧法稳定制备碳纳米管的工艺。只要在石墨电极中添加一定的催化剂,就可以得到仅仅具有一层管壁的碳纳米管,即单壁碳纳米管。

1996年,日本的昭和电工建成了世界上第一个商业化生产碳纳米管的工厂,年产能达到 20 吨。

同年,中国科学院下属的成都化学公司开始采用天然气催化裂解法试产碳纳米管。 二十多年后的今天,单单这家公司一个厂房的多壁碳纳米管年产能就达到了700吨,折 合碳纳米管浆料2000吨,是纳米石墨片产能的12倍。

(二)碳纳米管的工业应用

和石墨烯一样,碳纳米管也在特定的空间维度(管道半径面)上约束了粒子的位置。 因此,微观粒子沿着纳米管长边方向可以实现近乎自由的运动。

测量表明,单根碳纳米管沿其轴线方向的室温热导率约为 3500W/(m•K),仅次于石墨烯。在电学性质方面,碳纳米管的电导率更是高达 10^8 S/m,是金属铜的 1 万倍以上,比石墨烯还高出近 100 倍。同时,碳纳米管还有望实现本征超导,在特定条件下可以把电阻降到零,可以说是近乎完美的理想传导介质。

推进高纯度半导体单壁碳纳米管材料的大规模制备方法研发、碳纳米管薄膜大面积制备核心技术攻关、高性能碳纳米管薄膜晶体管制备及集成系统研发、基于碳纳米

管材料的超高灵敏度微弱力测量技术研发及产业化进程,着手布局碳基芯片产业。

——《山西省未来产业培育工程行动方案》

此外, 碳纳米管是已知结构强度最高的新型材料。

在生产实践中,衡量纤维相对强度的指标是断裂长度。断裂长度定义为单根纤维悬挂重力等于其断裂强力时的长度。通俗一点说,就是在只固定一端的情况下,材料可以最长延伸到多长而不至于断裂。

混凝土的断裂长度是 440 米, 所以混凝土浇筑的大桥, 每隔二三十米就要设置一个桥墩, 以保证桥梁可以承载足够的重量。

不锈钢的断裂长度是 6.4 公里,铝的断裂长度是 20 公里。用不锈钢和铝合金造出来的拉索桥可以长达几公里而不需要设置桥墩,这对于要兼顾水路通航的跨海大桥来说非常重要。美国加州的著名景点金门大桥是用钢制成的,跨距长达 1200 米,南端连接旧金山,北端接通马林县。目前世界最长的连续钢箱梁悬索桥是中国的西堠门大桥,连接舟山本岛与宁波的舟山连岛,跨度达 1650 米。

凯夫拉纤维的断裂长度是 256 公里,这种纤维是专用于防弹的特种材料,可以防住冲锋枪的近距离射击,其强度为同等质量钢铁的 5 倍,而密度大约仅为钢铁的 1/5。

碳纳米管的断裂长度是 4700 公里,是混凝土的 1 万倍,是不锈钢的 100 倍,是凯夫拉纤维的 10 倍。用碳纳米管制造的大桥可以横跨整个太平洋,一端在中国,另一端在美国。

更重要的是,除了导电导热和超高的结构强度,碳纳米管本身还是根导管,可以加速液体流动,实现近乎无阻力的"量子摩擦"。流经碳纳米管的小分子可以像出膛的子弹一样快速移动,表现出一种称为"弹道输运"的现象。

在很长一段时间里,人们都搞不明白"量子摩擦"的真正成因,只能将其归咎于某种未知的量子效应。直到2022年,法国巴黎文理研究大学的研究团队才第一次找到了碳纳米管"量子摩擦"背后的物理原理。

原来,液体流动时最大的阻力来自液体和管壁之间的摩擦。以水管中的水流为例,最外层的水分子和管壁直接接触,会产生摩擦,电子在水流和水管间反复跳跃,相互作用,相互推拉,因而减缓了水的流动。

在宏观尺度下,水管的管壁是有一定的厚度的,从水分子处转移过来的电子才可以 及时地从这一层跳到另一层,再从另一层跳回这一层,这样才能维持固液之间持续不断 的相互作用。

但是碳纳米管的管壁厚度实在太薄了,薄到只有一两层碳原子。在如此小的尺度下,电子根本没法在水流与水管之间来回跳跃,液体与管壁根本没法产生相互作

用, 更别说摩擦了。

于是乎,碳纳米管就变成了完全意义上的一维量子材料,不仅可以高效传导电和热,还可以实现化学分子的快速轴向输运。

将以重大关键技术突破和创新应用需求为主攻方向,进一步强化产业政策引导,将 碳基材料纳入"十四五"原材料工业相关发展规划,并将碳化硅复合材料、碳基复合材料等纳入"十四五"产业科技创新相关发展规划,以全面突破关键核心技术,攻克"卡 脖子"品种,提高碳基新材料等产品质量,推进产业基础高级化、产业链现代化。

——工信部答复政协十三届全国委员会第 1095 号提案

(三)新型碳基导电浆料

碳纳米管最突出的应用在于导电浆料。导电浆料是碳纳米管与其他分散剂、黏合剂 经过混合、搅拌、研磨而制成的导电材料,它不仅可以有效导电,还能高效吸附、传输 带电离子,有利于存储能源,加速反应。

如果用以碳纳米管浆料为主要成分的新型导电剂替换动力锂电池中的传统导电剂,可以实现更快速的充放电,进一步提升电导率、改善倍率性能,并且在锂电池热稳定性、能量密度、寿命性能等多方面都能带来显著改善。

因此,碳纳米管天然地就和新能源产业绑定在了一起。2013年,我国开始了新能源汽车"十城千辆"工程,对使用锂电池为动力源的新能源汽车实行针对性补贴。从此,属于中国的新能源汽车时代来临了,随之也带来了对碳纳米管需求的爆发性增长(图 1-7)。

中国碳纳米管供需关系

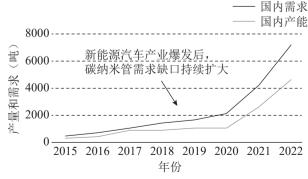


图 1-7 2015—2022 年中国碳纳米管供需关系变化 (数据来源:中金普华)

2014—2022 年,我国碳纳米管导电浆料出货量年均复合增长率达到 50.8%,呈现高速增长态势,同时每年需求缺口从 177 吨扩大到了 2336 吨。

与传统导电剂相比,碳纳米管导电浆料什么都好,唯独成本高、售价贵。所以碳纳米管导电浆料在2017年之前市场普及率相对较低,2018年仅有不到1/3的电池厂商使用碳纳米管作为导电添加剂。但是巨大的需求迅速推动了上游产业的基础研究,再加上国家的新能源汽车补贴标准与动力锂电池能量密度直接挂钩,采用碳纳米管导电剂的动力锂电池优势地位进一步凸显。

到了 2023 年,电池用碳纳米管导电剂渗透率已经达到 82.2%,当年我国碳纳米管总市场规模已达 23.36 亿元,年产量 4425.3 吨,在全球出货量中的占比已经达到了 90% 以上。预计我国碳纳米管市场规模还将以约 20% 的年均复合增长率继续增长,到 2025 年有望突破 40 亿元大关。

石墨烯和碳纳米管并称为"21世纪的黑色黄金"。作为人均天然资源储量并不丰富的大国,我国要想实现从原材料到终端市场的全产业链突破,就必须紧盯新材料赛道,用活、用好这两大"金矿",进一步挖掘量子材料的潜力,实现全方位的产业提质增效。

四、细胞间隧道纳米管

(一)细胞间的纳米管

其实,早在量子力学出现之前,量子纳米管就已经存在于我们的身体中了。

2004年,德国海德堡大学神经生物学研究所的科学家们正在例行扫描肾上腺嗜铬细胞瘤的切片。嗜铬细胞瘤是一种由肾上腺嗜铬细胞构成的分泌儿茶酚胺的肿瘤,可引起持续性或阵发性高血压。对这种细胞瘤的切片研究有助于找出高血压背后的成因,缓解甚至根除这一困扰人类多年的慢性病。

但是,这次科学家们在细胞瘤里得到了一个极其意外的收获。他们发现,细胞瘤里的细胞之间存在大量像蜘蛛丝一样的丝状管道。这些管道由 F-肌动蛋白构成,直径只有差不多 50 纳米,但是长度却非常长,可以延伸 150 到 200 微米,横跨好几个细胞。

在接下来的几年里,世界各地的实验室陆续在免疫细胞、胶质细胞、树突细胞和单核细胞里发现了更多类似隧道纳米管结构的存在。这些结构含有不同水平的 F-肌动蛋白、微管和其他成分,但在形态上极其相似,都是几十纳米宽、上百微米长,和十年前人们制得的碳纳米管相似度惊人!

无奈受限于测量技术和分辨能力,彼时的生物学家们没能搞清楚这些细胞间纳米管

的生理功能是什么,他们只是通过形态大致推测认为这是细胞间交换信号分子并实现远程、定向通信的"电话线",并为这些纳米管取名为"隧道纳米管"。

(二)无处不在的量子纳米管

二十年后的今天,生物学家们对于这些隧道纳米管的功能和定位已经有了较为深入的理解。正如人们最开始预测的那样,这些隧道纳米管确实就像人造的碳纳米管一样,不仅能传导电信号,还能运输化学分子,是细胞间进行远距离信息传递和物质运输的重要途径。

隧道纳米管的主要组成成分是肌动蛋白,这是一种对钙离子和微量电荷高度敏感的蛋白质结构。首尾相连的肌动蛋白就像电线杆上架起来的电缆一样,可以让电信号在几百微米的范围内传输。考虑到细胞的平均尺寸差不多只有 10 微米,这个传输范围已经非常大了,可以将细胞产生的电信号传导到几十倍于自身尺寸的距离之外。

而且,连续多个隧道纳米管还可以借由几个中转细胞串联起来。在信号源头,产生信号的细胞消耗能量从膜外泵入离子,造成膜电位的微小变化,形成细胞间电流。这股微小的电流沿着隧道纳米管,从这一头传导到另一头,进一步触发接收信号细胞的动作反射,导致对应的细胞膜介质通道打开或关闭。如果打开的细胞膜通道又正好是一个离子通道,那么接收信号的细胞又会泵入一个带电离子,引起新的电位传递。就这样一级套一级,可以不断把信息传递到更远的地方。

这种长距离信号传导还很好地解释了胚胎发育中的协调细胞迁移现象。

在脊椎动物胚胎的发育中,原本团成一坨的胚胎细胞会逐渐明确前与后、背与腹的位置分化,并且在特定的部位聚集发育,形成褶皱和神经管,它们最终发育为中枢神经系统。要完成如此复杂的分化发育,细胞之间显然需要进行不断的通信以互相同步。此前人们从未发现这种通信同步机制的生理基础,直到隧道纳米管的发现有力地填补了这一空白。

除了传递电信号,隧道纳米管也和碳纳米管一样,可以实现"量子摩擦",也就是实现管内流体近乎无阻力地流动。基于这一原理,细胞还可以以极小的能量代价,直接把化学小分子传递到远方的另一端去(图 1-8)。

相比正常的健康细胞,癌变后产生的癌细胞更容易产生隧道纳米管。研究人员发现,肿瘤组织中的隧道纳米管密度显著高于其他正常组织,癌细胞中的隧道纳米管数量是正常健康细胞的 $5\sim 100$ 倍。癌细胞不仅彼此抱团,而且癌细胞之间的沟通交流也比正常细胞更加密切、频繁。

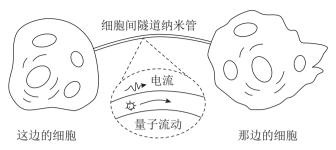


图 1-8 细胞间隧道纳米管示意图

临床试验表明,在对癌症患者的肿瘤进行化疗或放疗时,只能消灭孤立的癌细胞。 而抱团的癌细胞通过肿瘤微管和隧道纳米管相互连接,就像打通了地下交通站的民兵一 样,彼此通风报信,表现出了更强的抗药性和耐受性。

化疗或放疗的强度越大,癌细胞之间越会形成更多的肿瘤微管和更强大的通信网络,甚至开始"打游击",在全身各器官之间转移。这个时候,隧道纳米管反而成了恶疾的帮凶,帮助癌细胞逃离一次又一次的"围追堵截"。

2017年,以色列魏茨曼科学研究所首次报道了 mRNA 和 miRNA 等核酸片段在细胞间的转移。通过隧道纳米管,不同细胞之间可以互相传递遗传物质,而不是像此前认为的那样遗传物质在细胞外液体间扩散。

需要 mRNA 的受体细胞会主动向远处的供体细胞发送信号,"请求"后者赶快提供 mRNA。请求电报以电信号的形式传递,在接到电报后,供体细胞加班加点现场装配出 所需的核酸片段,再通过同样的纳米管网络发送出去。

2022年,法国巴斯德研究所发现,新冠病毒会主动利用自身表面的刺突结构吸附在蛋白质上,从而穿越隧道纳米管,从一个细胞迁移到另一个细胞。感染新冠病毒的细胞被病毒挟持后,不仅会伸出类似天线的丝状伪足,自身生长的隧道纳米管也比未感染的细胞更多。

通过这一机制,新冠病毒可以绕过免疫屏障,从呼吸道直接进入神经系统,甚至直达大脑。所以不少人"阳"了以后会有头晕、乏力等神经症状,有些感染早期强力变种的患者还有可能留下长期的神经后遗症。

2023年,美国得克萨斯生物医学研究所在埃博拉病毒身上也发现了同样的机制,病毒可以创建并利用细胞间隧道在细胞之间移动以逃避治疗。

隧道纳米管可能在人类疾病和发育的细胞之间的长距离通信中发挥重要作用,阐明隧道纳米管的形成机制将为深入研究人类疾病提供新思路。

——科学技术部生物技术发展中心重大专项报告

(三)隧道纳米管的未来

细胞间隧道纳米管的发现给生物医疗领域的药物研发带来了全新的灵感和思路。多项研究已经表明,隧道纳米管是治疗组织损伤、肿瘤耐药性和感染的潜在靶点,也是病毒在不同细胞间来回转移的重要通路,如果能通过特定药物抑制或阻断隧道纳米管,或许可以实现针对肿瘤和病毒的特异性杀伤。

2015年,美国食品药品监管局批准了一款用溶瘤病毒治疗黑色素瘤的药剂 T-VEC, 其原理就是运用基因工程技术修改溶瘤病毒,让病毒可以在肿瘤微管间传播,抢占癌细胞的通信链路,进而对其造成杀伤。此外,还有几家制药公司正在研究基于遏制细胞间 隊道纳米管原理实现治疗 HIV 病毒和退行性神经疾病的新一代药物。

2016年,华中科技大学发表了一项体外研究成果:通过阻断线粒体经隧道纳米管转运,可以有效抑制膀胱癌细胞的侵袭能力。

但是,由于癌细胞与正常细胞形成的隧道纳米管差异度太小,至今还没有直接以隧 道纳米管作为抑制靶点的药物问世,大多数研究主要集中于如何利用这一通路系统更好 地强化药效。

在另一些情况下,我们可能还需要反过来保护或促进细胞间隧道纳米管的形成,以 便加强细胞间的交流联动,修复受损的正常细胞。目前研究已经证实,当将间充质干细 胞引入受损的培养物或组织中时,这些干细胞的线粒体转移能够通过恢复细胞代谢、挽 救有氧呼吸或建立血管生成能力来拯救受体细胞。

此外,细胞间隧道纳米管还有望成为药物输送的理想途径,可以打通生物大分子药物在组织间输送的"最后一微米"。人们已经在胰腺癌、卵巢癌和肺癌细胞中观察到化疗药物阿霉素利用隧道纳米管进行转移,未来还可能实现转移更多的针对性靶向药物。一些研究机构已经将能发光的量子点整合进了隧道纳米管靶向药物,可以在治疗过程中更直观地看到药物在细胞之间的"量子迁移"。

目前,隧道纳米管已经成为生物学研究的热点问题,要提高药物疗效,就必须研究清楚怎样有针对性地抑制病灶附近的微管和纳米管的形成。甚至可以毫不夸张地说,21世纪的整个纳米医学和生物医药研究都将基于对微管和纳米管的研究之上,并且有望成为人类攻克癌症和传染病的关键所在。

生物学上的新研究和新型医药研制归根到底竟然可以追溯到量子物理身上,现代科学就是这样彼此交织而又息息相关,共同织成一张技术进步的大网,在不经意间悄然改变我们的生活。

第三节 拓扑量子先进材料

⑥ 一、从零维、一维、二维到三维

(一)什么是拓扑绝缘体

量子点、碳纳米管和石墨烯都是让微观粒子在某一个空间维度上的位置和运动受到限制,进而导致了与其他常见的体态材料不同的量子效应,为其带来了诸多独特的性质。

从空间维度上说,量子点是一个零维的点,纳米管是一条一维的线,石墨烯是一个二维的面。所以,量子点对应着零维量子材料,纳米管是一维量子材料,石墨烯是二维量子材料。

量子在零维、一维、二维空间中的运动规律自然与在三维空间中不同,因而产生了 更多更丰富的物理化学现象。

量子科学中心瞄准量子科学前沿和国家重大战略需求,以量子基础科学研究为核心,量子材料制备为牵引,抢占国际技术制高点。

——粤港澳大湾区量子科学中心宣言

在同样的技术条件下,维度越多的材料自然越好加工。量子点从最早的发现到实现 工业化的批量生产用了十年时间,碳纳米管用了五年,石墨烯只用了几个月的时间。

但同时,维度越少的材料,越不容易受到外界环境的干扰。大块的石墨烯很容易碰碎,而碳纳米管和量子点相对来说就比较容易保存,容易实现大规模商业化应用。

那么能不能找到一种既有某个维度上的空间尺寸限制,又极其稳定不受环境干扰的量子材料呢?

答案是另一种新型量子材料——拓扑绝缘体。

我们都知道,物体依据导电性的不同,可以分为导体和绝缘体。电子可以在导体中自由移动,但是在绝缘体里只能被束缚在原地,因而不能导电。

如果一块材料其内部是绝缘体,只有表面是导体,那这就是拓扑绝缘体。拓扑绝缘体允许电子沿其表面移动,但不能穿过其内部。由于电子在纵向上的移动被牢牢限制在了材料表面,材料的表面就会表现出类似二维量子材料的性质,电子在其上可以不受束缚近乎自由地运动。同时,整块材料本身是三维块状的,不像石墨烯那样薄薄的,一碰即碎。

所以拓扑绝缘体一经出现,就被称为三维量子材料,或是更严格一点的"二点五维"量子材料。

(二)什么是霍尔效应

要理解拓扑绝缘体的由来,就绕不开各种各样的霍尔效应。

霍尔效应得名于美国物理学家埃德温·赫伯特·霍尔。1879年,24岁的霍尔发现了磁场会导致电子运动的偏转,使得电子聚集到导体某一侧,形成一定的电阻。这种磁场导致的电阻效应就叫霍尔效应。霍尔电阻的数值与外加磁场强度成正比,与材料中的载流子密度成反比。

时间来到一百年之后的 1980 年,德国物理学家克劳斯·冯·克利青此时正在研究超低温和高磁场下的霍尔效应。克利青发现,随着磁场强度的增加,霍尔电阻确实如同理论所言线性增加。但是如果环境温度足够低且磁场强度足够高,霍尔电阻就不再是线性变化了,而是变成一级一级的阶跃式变化(图 1-9)。每一个台阶对应的霍尔电阻的取值都正好对应精细结构常数的一个整数倍。

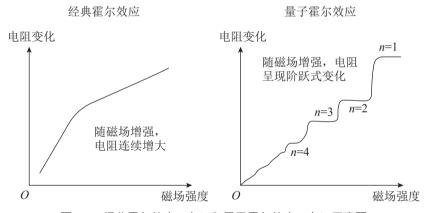


图 1-9 经典霍尔效应(左)和量子霍尔效应(右)示意图

经典的连续线性变化变成了离散的非线性变化,这是典型的量子效应。克利青发现的正是整数量子霍尔效应。

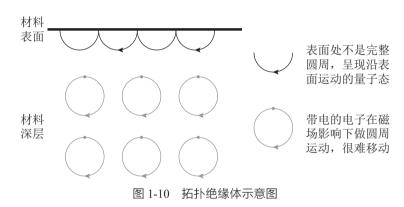
我们在中学物理课上都学过,电子在磁场中会受到洛伦兹力的影响,进行圆周运动。 一般来说,这种圆周运动的弧度通常比材料的尺寸还要大得多,电子沿着圆弧运动,使 得导体两侧出现一定的电压差,也就是霍尔发现的经典霍尔效应。

但克利青的实验使用的温度非常低(几开尔文,即零下200°C),磁场强度非常大(超过1特斯拉),在这种条件下,电子在匀强磁场中做圆周运动的半径非常小,以至于

很多电子根本没法从材料的一端运动到另一端,而只是进行局域绕圈。这使得材料的霍尔电阻非常大,几乎可以将其认为是绝缘体了。

但是,如果材料的厚度刚好不能被电子圆周运动的直径整除呢?这个时候,在材料的边缘,电子根本就做不了完整的圆周运动,而是只绕半圈就会撞到边缘。克利青发现,这种时候,撞到表面的电子就会沿着表面运动,产生边缘电流。这种边缘电流出奇地稳定,不受施加的磁场变化、量子材料无序及实验中任何其他缺陷的影响。

材料内部的电子,大多数在原地做回旋运动而处于局域态,只有边界上的电子,它们不能进行完整的回旋,却能绕过杂质和缺陷,最终朝一个方向前进,因而形成导电的边界电流(图 1-10)。



这便是最初的拓扑绝缘体了,导电的量子态被拓扑保护在材料表面。这种材料的中间是绝缘体,边界却可以导电。

1985年,克利青因发现整数量子霍尔效应获诺贝尔物理学奖。

1982年,华裔物理学家崔琦在 III-V 族半导体界面的二维电子气样品中发现了取值对应精细结构常数的分数倍的量子霍尔效应,这一效应称为分数量子霍尔效应。这进一步拓宽了量子霍尔效应的适用范围。1998年,相关贡献人因发现分数量子霍尔效应获得了诺贝尔物理学奖。

至此,两个诺奖级成就共同为拓扑绝缘体打下了坚实的理论基础。

⑥ 二、新型 Z2 拓扑不变量

(一) 拓扑绝缘体的发现

2004年,美国理论物理学家查尔斯·凯恩在研究石墨烯的时候发现了一种新的现象。

凯恩发现,石墨烯在特定条件下可以触发一种叫作量子反常霍尔效应的新型霍尔效应。 在量子反常霍尔效应中,不需要超强的外部磁场和超低的环境温度来强制电子在原地转 圈,材料可以直接从其自身原子核中产生磁场,造成电子的原地打转。

量子反常霍尔效应和量子霍尔效应名字听起来差不多,产生的物理性质也差不多。 体态内的深层配位电子会在局部区域原地旋转,而位于表面附近的电子因为没法旋转完整的一圈,只能被迫沿着边界跳跃。最终使得样品薄膜只能通过边界导电。

从另一个角度来看,这就相当于虽然整体材料的尺度还是很大,但是由于某些特定 的因素限制,材料中的自由电子只能被迫局限在表面附近几个原子层的范围里运动。量 子尺度的范围限制自然导致了量子效应的产生。

凯恩从理论上计算得出,只要可以实现类似的量子反常霍尔效应,三维块状材料中也能表现出拓扑绝缘的量子效应。凯恩把这种理论中的材料构型命名为"新型 Z2 拓扑不变量"(表面导电的拓扑不变量在群论中对应 Z2 不变规范群)。后来,为了表述简便且听起来更新奇,人们把这个名字改成了"拓扑绝缘体"。

(二) 拓扑绝缘体的工业制备

2006年,时任斯坦福自旋电子学研究中心主任的华裔科学家张首晟进行了更为详尽的理论推演。张首晟认为,三维形态的拓扑绝缘体不仅存在,而且有可能制备起来非常简单。他预测了一种由重元素汞和碲组成的晶体,可以作为拓扑绝缘体的有力候选。七年后,张首晟带领着清华大学的研究团队,在实验上首次严格验证了量子反常霍尔效应。

过了不到一年时间,德国维尔茨堡大学就合成出了薄薄一层的碲化汞晶体,这种晶体表面的电导率在不同量子化的取值之间来回阶跃,确实存在表面量子态。

任何人都可以培育它们,可以直接从货架上买到它们,而且并不需要高纯度的晶体就能实现拓扑效应。

——2010年美国物理学会年会凝聚态分论坛标语

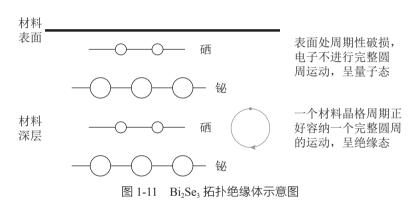
在接下来的几年里, 拓扑绝缘体很快成了学术圈的顶流热词。就是在这样热火朝天全民大炼拓扑体的氛围里,"量子材料"一词第一次被人们提出, 用于形容满足量子效应触发条件因而具有特定性质的新型先进功能材料。

第一代被合成出来的具有实用意义的三维拓扑绝缘体是半导体铋锑二元合金,化学式 $Bi_{1,x}Sb_x$ (x=0.07 \sim 0.22)。因为锑少铋多,所以合金整体呈现一种类似千层饼蛋糕的构型,每几十层铋原子上插入一层锑元素,合金被锑元素周期性地划分为一层层隔层。

这种构型配上两种元素之间的极性诱导,恰巧可以让电子在锑元素隔出的一层层隔层里做圆周运动,实现了体态的绝缘。而在靠近表面边界的地方,隔层的周期性被破坏,电子也就无法画出一个完整的圆,因此在表面形成了导电的量子态。

进一步研究表明,这种铋锑二元合金的配比并不稳定,它不是一个纯化学相,更像是两种元素的混合物,所以很快就被取代了。

第二代三维拓扑绝缘体是由铋、锑分别和碲、硒组合形成的单晶化合物,包括 Bi₂Se₃、Bi₂Te₃ 和 Sb₂Te₃。这些晶体都是六方结构(图 1-11),本身就是分层的层状结构,同时还具有较为合适的窄带隙,既能抗热干扰,又适合能带调控。尤其是 Bi₂Se₃ 具备在室温和零磁场下为普通晶体提供拓扑保护的能力,为制备能在室温下工作的自旋电子器件创造了可能。



在对拓扑绝缘体的研究中,人们已经敏锐地意识到,当拓扑绝缘体处在导体和绝缘体转变的临界点时,它既不是导体,也不是绝缘体。这与目前所知的所有物态均不同,很可能是一种全新的物态,需要划归到全新的分类中去。

目前,人们已经按照是否具有拓扑效应将绝缘体分为普通绝缘体和拓扑绝缘体,拓扑绝缘体又可以根据拓扑效应的具体来源进一步划分为量子自旋霍尔绝缘体、量子反常霍尔绝缘体和三维拓扑绝缘体。与此类似,金属也可以做这样的分类,同样有普通金属和拓扑金属之分。

最出名的拓扑金属是三维拓扑狄拉克半金属材料,这是目前凝聚态领域和材料科学领域研究的热点,被誉为"三维版本的石墨烯",在低能耗电子学器件研制方面具有重要价值。

(三)超越导体和半导体的新特性

材料学上通常用能带来描述物质的电学特性。能够容纳自由电子的能级叫作导带,电子在其中会被带正电的原子核捕获束缚的能级称为价带。能带和动量的关系曲线称为

能带示意图(图 1-12)。能带示意图上通常会以虚线标出费米能级,费米能级是室温下材料中电子正常排布的最高能级,在费米能级之下的能带都充满着电子,而其上的能带则暂时空置。低能量的能带中的电子吸收能量之后就会跃迁到能量更高的空能带上。

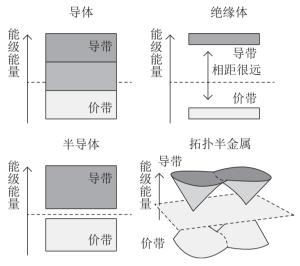


图 1-12 导体、绝缘体、半导体和拓扑半金属的能带示意图

导体的导带和价带是重合的,电子很容易逃出原子核的束缚,来到游离态,这些游离态的电子就是电流传导的基础。绝缘体的导带和价带分得非常开,所有电子几乎都被束缚在原位,哪怕外加很大的电压也能很难激发出足够多的载流电子。

在半导体中,导带和价带虽然也是分开的,但是两者之间分开的距离并不算特别远,价带中的束缚电子受到一定的能量激发就有可能进入到导带,成为自由运动的游离态电子。电子在束缚态和游离态之间的来回转换,正是以半导体为基础的电子器件容易受人为调控的关键所在。

而在拓扑半金属中,导带和价带既分离又不完全分离,在动量空间的某些点互相接触,这些接触点就叫狄拉克点。狄拉克点的存在让狄拉克半金属除了具有半金属特性,还具备了一定的拓扑行为,导致其产生了很多优异的物理化学特性。

在这些狄拉克点上,导带和价带互相接触,电子能够非常轻松地在两个能带之间移动。 只需要施加很小的电压,就会有大量原本处于价带里的束缚态电子被激发到自由运动的 导带中去,这能迅速提高材料的载流子密度,使材料更好地传导电流。这也就是半金属的 "金属"特性的由来。

在狄拉克点以外,导带和价带又互相分离,这就意味着半金属也可以像半导体那样 吸收外界光线。吸收了能量的电子也会在导带底部停留很长一段时间,大幅提高了光生 电流的电流密度。砷化钽是一种典型的半金属,具有极高的红外敏感性,可以从红外光中产生比任何其他材料大10倍以上的电流,可以制备成性能极其优异的红外传感器。

此外,狄拉克点附近的电子还具有几乎为零的有效质量。近乎无质量的电子就像在失重的太空中运动,是真正的自由电子,几乎不受阻力和惯性的影响,可以实现很高的电子迁移率。

按照定义来说,石墨烯也是一种特殊的二维半金属,同时也具备高载流子密度、高电子迁移率、高光电敏感性等半金属所具有的优异性质。

2021年,《自然》杂志公布了由台积电与麻省理工学院共同研发的一种铋基半金属,作为二维材料的接触电极,可大幅降低电阻并提高电流,有望成为半导体芯片产业迈向1纳米甚至更先进制程的关键。

第三代拓扑绝缘体又被称为拓扑晶体绝缘体,目前已经得到广泛的研究。它能够提供超越时间反演对称保护的晶格镜面对称拓扑保护,稳定性更强,且带隙可控,是接下来研究的重点对象。

在传统电子器件中,影响能耗和散热的主要因素有两个:一是导线本身的电阻。虽然单个元件的电阻很小,但是考虑到元件数量巨大,日积月累下来,能耗损失也不是个小数字。二是绝缘体的漏电问题。在数字电路中,用电流的通、断来表示 1 和 0,其状态切换依赖半导体在导态和绝缘态之间的转换。如果半导体的制程工艺不理想,在绝缘态下半导体就无法完全绝缘,总会有一定的漏电,这就导致总体的能耗提高和热量累积。

对于拓扑绝缘体而言,电子只能在其表面运动,而且导通的量子态的电阻非常低,电子近乎自由流动,可以最大限度地解决导体电阻损耗问题。此外,拓扑绝缘体远离表面的体态是绝对绝缘的,电流不会耗散,从源头上防止了漏电。因此,拓扑绝缘体在电子制造业具有巨大的潜在应用价值,可用来设计超低功耗的硬件设备,能够大幅降低生产成本,提高芯片的运行速度和存储能力。

三、拓扑物理学的由来

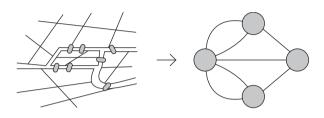
(一)什么是拓扑

拓扑绝缘体和拓扑半金属名字里的"拓扑"二字是什么意思呢?

拓扑是英文"topology"的音译。这个英文单词源自"topography",字面上的意思是地形或地貌,直译过来的意思其实是"地志学"。

事实上,拓扑学作为一个独立的数学分支,其出现确实与地形地貌的研究脱不开 关系。 通常认为,现代拓扑学的第一份学术著作是 1736 年瑞士数学家莱昂哈德·欧拉撰写的一篇关于柯尼斯堡七桥问题的论文。柯尼斯堡曾是德国东部的文化中心,"二战"后被划入苏联领土,如今它叫加里宁格勒,是俄罗斯加里宁格勒州的首府。

从地形上来说,柯尼斯堡的地形地貌非常有趣。这座城市正好位于布勒格尔河河口,河流横穿城市,把城市划分为三个区域,河流之上架着七座桥梁,连接着这三个城市街区(图 1-13)。



柯尼斯堡七桥问题

对应的一笔画问题

图 1-13 柯尼斯堡七桥问题 (左)和对应的一笔画问题 (右)

柯尼斯堡的市民们每天最大的乐趣就是茶余饭后在城市里游荡,他们设下了一个有趣的赌局:看看谁能从城市的某一点出发,在不走回头路的情况下连续经过这七座桥梁。 多年以来,无数好事者前赴后继地用双脚丈量这座城市,但是谁也没能成为赢下赌局的那位勇士。

在欧拉的论文里,他把七桥问题简化为了一笔画问题,即能否用一笔连接所有的点而没有重复的线。欧拉证明,对于一个给定的连通图,如果存在超过两个的奇顶点,那么满足要求的路线便不存在了。也就是说,从数学上来说,柯尼斯堡七桥问题就是无解的,不管柯尼斯堡的市民们尝试多少种走法,谁也不能不回头地一次性走完全部七座桥。

后来,欧拉发明的这套分析方法发展成为一个独立的数学分支,也就是后来的拓扑学。不同于研究空间中点、线、面的位置和形态的几何学,拓扑学关注的更多的是点、线、面之间的相对关系,它研究的是与变形无关的几何形状的表面性质。

在拓扑学看来,一个马克杯和一个甜甜圈在数学上是等价的,数字 0、4、6、9 也是一样的,因为它们都有一个洞。如果把马克杯看作一团硅胶,它可以被任意搓揉变成各种形状。不管怎么搓揉变形,杯身和杯柄之间的孔洞始终会存在,哪怕是搓成一团,原来的孔洞也不可能完全闭合,总是会留下一些痕迹。所以,马克杯形状的硅胶无论怎么搓揉,也不可能变成面包团,只能变成中间带洞的甜甜圈。

这个孔洞所体现的特性就是这团硅胶的基本几何性质,在拉伸和扭转变形中保持 不变。 拓扑学就是研究这种几何变化中的不变量的数学,每个曲面都有自己的欧拉数,对 应着不同数量的孔洞。

(二)从拓扑到拓扑绝缘体

拓扑绝缘体通过某种效应使得其表面和体态呈现出截然不同的物理性质,导电的量子态就被束缚在了表面。从另一个角度来说,这又给表面的量子态提供了绝佳的保护,因为表面是拓扑不变的,不管外界怎么变化,材料总是有表面,也因而总是能保留准二维的表面量子态。这种保护就叫作"拓扑保护",拓扑绝缘体也因此得名。

对应到物理学中,拓扑效应就是发生在物体表面的特殊效应。拓扑绝缘体虽然是一种体积很大的三维体态材料,但是细分下去,在这种材料里表面和深层的电子行为是不一样的,位于表面附近的电子其实处于一种特殊的准二维量子态,表现出的量子效应也与深层电子截然不同。

所以在研究这类特殊材料的物理效应时,我们除了要关注材料的体积、质量等常规 参数,还必须重点关注材料的表面形貌。就像研究地球表面地形地貌起伏的地志学一样, 拓扑学也着眼于研究材料最外层表面的特殊性质。

其实,随着物理学和材料科学的发展,人们很早就意识到,相对于材料本身,材料的表面才是更重要的部分。在化学反应中,反应物需要相互接触,以引发相应的反应过程。充当反应物的通常都是具有一定空间体积的化学分子,这些分子无法互相穿透,只能与其他分子的表面发生空间接触,来促进反应的发生。所以,化学材料的相对比表面积越大,化学活性就越强,越能发生强烈的化学反应。因此,研磨成小颗粒的反应物比未经处理的大疙瘩更适合作为化学反应的原材料。

在输电过程中,交流电会发生一种叫作"趋肤效应"的特殊现象,导体内部的电流会在空间上呈不均匀分布,集中在靠近导体外表面的薄薄一层里。根据欧姆定律,电阻的横截面积越小,对应的电阻越大。发生趋肤效应时,交流电等效的传输横截面积就会变得非常小,导致电阻增加,产生不容忽视的传输损耗。所以,在传输大电流的时候,人们总是会使用由多股细导线绞成的复合电缆。与单一的一根粗导线相比,这种复合电缆的有效横截面积更大,同时更能节约材料,降低电网造价。这也是表面物理学和拓扑物理学的典型应用。

2017年,美国布朗大学与法国里昂高等师范学院的科学家们提出了一个非常有意思的想法。他们把地球看作一个巨大的拓扑材料,地球深处的地核部分对应着拓扑材料的稳定体态,而位于地表附近最富生机和活力的生态圈,正好处于地球的最外表面,对应着拓扑材料中的量子表面态。

海洋占据着地表 71%的面积,平均深度是 3800米,就算是最深的马里亚纳海沟,深度也不过 11000多米。而地球平均半径有 6371公里,是马里亚纳海沟深度的 600倍、海洋平均深度的 1600倍,差不多差了三到四个数量级。按照四个数量级就能导致较为明显的量子效应的算法推算,我们所生活的地表,受到的正是地球尺度上量子拓扑效应的支配。

基于这一想法,科学家们成功地用量子物理和拓扑理论解释了大气环流的产生。大 气环流就像是在拓扑绝缘体表面自由流动的量子电流一样,源自整个地球的"拓扑 保护"。

这是物理学家首次在数学模型上推算出了大气环流的全过程。地球级别的"拓扑保护"现象成功解释了大气环流的稳定性,这种气候模式其实是"量子态"的气候现象,它们能够不受反复无常的天气变化影响,就像拓扑绝缘体的边缘电流流动时既不会耗散,也不受材料中杂质的影响那样长期稳定存在,滋养着生活在这片土地上的生灵。

(三)拓扑新材料蕴藏着无限可能

2024年,来自中国科学院物理研究所、南京大学和普林斯顿大学的3个研究组先后在《自然》杂志上刊文。他们的研究结果表明,数千种已知材料都可能具有拓扑性质,即自然界中大约24%的材料可能都具有潜在的拓扑效应。

这个数字极大地出乎人们的预料。通过激发拓扑量子态,我们完全有可能在已经被研究透彻的"传统材料"中重新激发出全新的量子效应,实现性能的更高突破。越来越多的科学家开始意识到,拓扑材料的存在可能比所预期的更加普遍。它们近在眼前,只是我们从未发现。

以表彰他们在理论上发现了物质的拓扑相变和拓扑相。

——2016年诺贝尔物理学奖获奖理由

只要材料具有某种非零的拓扑不变量,它就具有激发出全新拓扑相的潜力。不同的 拓扑不变量对应着不同的拓扑效应,也对应着具有不同性质的拓扑相。拓扑绝缘体中的 边界导通状态、拓扑半金属中的金属状态,以及拓扑超导体中的超导状态,都是拓扑相 的表现形式。

超导现象是指材料在低于某一温度时电阻变为零的现象。完美的超导体同时还具备完全的抗磁性,电流通过时不仅没有阻碍、不会发热,而且能够实现磁悬浮,是所有凝聚态物理学研究者梦寐以求的"圣杯"。

科幻电影《阿凡达》中人类不远万里跨越星海来到潘多拉星球的目的,就是要开采 星球上价值连城的室温超导矿石。

在人类如大海捞针般寻找新的理想本征超导材料的征程中,拓扑量子学也为获得这个金灿灿的"圣杯"提供了另外一种可能路径。

目前,人们已经可以在由常规超导体和拓扑绝缘体组成的异质结界面处实现拓扑超导,进而优化超导的实现条件。不仅如此,通过适当的掺杂和诱导,甚至还可以从原本不超导的拓扑材料中调制出拓扑超导态,将拓扑绝缘体或拓扑平庸的超导体转变为拓扑超导体。科学家们还发展出了栅极调制、元素掺杂、高压调制和硬针尖点接触等多种技术,成功地在许多拓扑绝缘体和半金属中诱导出了超导特性。

2017年,张首晟教授带领斯坦福大学的研究团队在《科学》杂志上发表了他关于马约拉纳费米子的最新发现。马约拉纳费米子是超导体中存在的激发准粒子,一旦发现属实,可以大幅推进拓扑超导体的研究。只可惜,一年后张教授在美国不明原因自杀身亡,这篇论文也于五年后被《科学》杂志以实验无法复现为由撤稿。随着这起神秘意外的发生,拓扑超导体的落地实现又成了一个难解的谜团。

在美苏"冷战"导致险些错过了量子点发现的几十年后,中美之间的大国博弈又一次给科学事业的进步蒙上了一层阴霾。所以说到底,科学还是政治的延伸,科学进步是全人类面临的共同任务和时代使命。要向未知的领域进发,就必须构建好整个人类命运共同体。只有营造了良好的国际环境,跨国技术合作才能实现,创新和突破才有可能。

但是,人们对美好生活的向往和追求总是相同的,对于未知领域的求索和开拓也是 跨越国界的。从更宏观的时间尺度来看,地缘政治的纷扰只是暂时的,科学技术的进步 是不可阻挡的。在可以预见的将来,我们必将大踏步进入量子时代,迎来属于量子材料 的新纪元。