面向未来信息器件的原子制造技术

杨海涛^{*} (中国科学院物理研究所北京100190)

Atomic Manufacturing Technology for the Future Information Devices

YANG Haitao*

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract With the development of the future information devices towards smaller sizes, lower energy consumption, and higher properties, the manufacturing technology must enter the atomic scale. The atomic manufacturing technology will produce the revolutionary new materials and devices. This review summaries some fabrication methods to be developed scalable atomic manufacturing technologies such as molecular beam epitaxy, scanning probe manipulation, chemical vapour fabrication, and atom-scale etching. The problems, prospect, and tendency in the development of atomic manufacturing technology for the future information devices have been discussed.

Keywords Atom, Manufacturing, Atom manipulation, Information devices

摘要 未来信息器件朝着更小尺寸、更低功耗、更高性能的方向发展,其制造技术必将进入到原子尺度,原子制造技术 的发展将会孕育出颠覆性的新材料和新器件。本文综述了有望发展为规模化原子制造技术的一些制备方法,如分子束外延 技术、扫描探针操纵技术、化学气相制备技术、原子级刻蚀技术等,同时分析了发展面向未来信息器件的原子制造技术所面 临的难题,展望了原子制造技术的应用前景和发展趋势。

关键词 原子 制造 原子操纵 信息器件 中图分类号: O469,O484 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202304007

制造技术的不断迭代发展带来了材料、工具和 器件性能的飞跃,也推动着人类技术的进步。人类 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 体器件制造工艺,已经走到了最前沿的2nm技术节 点。但短沟道效应、热效应日趋显著,半导体技术 发展已步入后摩尔时代。随着未来信息器件朝着 更小尺寸、更低功耗、更高性能的方向发展,制造技 术将逼近"有限个原子"尺度。

原子及近原子尺度的制造已经成为当前科学、 技术和产业界共同关注的前沿研究热点。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。它将使我们有望从原子这 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,构筑出未来信息功能器件,为 解决"未来制造"提供一条从基础研究出发的新路 线,对未来科技发展和高端信息元器件制造具有重 大意义。

本文首先简单介绍制造技术的发展历程,然后 明确了原子制造技术的内涵,之后详细介绍了原子 制造技术的发展现状,最后给出一些展望和建议。

1 制造技术的发展

人类文明的基础是物质文明,而物质文明又是 和制造技术的尺度密切相关的。从石器时代使用 石头工具到青铜、铁器时代利用成型工艺制作金属 工具,人类手工制造的尺度长时间处于毫米量级。

收稿日期:2023-04-12

^{*}联系人: Tel: (010) 82648072; E-mail: htyang@iphy.ac.cn

十八世纪 60 年代蒸汽机发明后使人类进入机械制 造,制造尺度达到了亚毫米的精度。十九世纪 70 年 代,电力的利用使制造技术快速达到了数十微米尺 度。而二十世纪中叶后光学技术的大发展使制造 技术突破了微米尺度,电子束刻蚀、纳米级合成和 组装技术得到了快速的发展,并由此进入微纳制造 时代,极大地促进了信息技术的发展,材料、信息和 能源成为了当代人类文明的三大支柱。可以说,每 一个阶段制造能力的提升都极大地推动了社会的 发展。

进入21世纪以来,以大数据和机器智能为主 要标志的智能时代需要宏量信息数据以更快的速 度传输,亟需用原子级水平的颠覆性制造技术发展 出更具颠覆性的信息器件(图1)。原子是由中子、 质子、电子等基本粒子构成,原子的尺度大约是 10⁻¹⁰ m, 一根头发丝的直径就相当于 50 万个碳原子 排在一起。尽管物理上原子还不是组成世界的最 小单元,但原子是化学反应中不可再分的最小微粒, 被认为是直接构成常规物质的最小单元。物理学 家费曼于 1959 年作了"There's Plenty of Room at the Bottom"的著名演讲,提出可通过"自下而上"的 组装手段任意排列原子,从而构建出原子级微型器 件或系统,启蒙了从原子、分子尺度创制材料的思 想。美国麻省理工学院的 M. A. Kastner 于 1993 年 提出了人造原子(artificial atoms)基本概念, 1996年, 麻省理工学院的 R. C. Ashoori 进一步明确人造原子 是由一定数量的实际原子组成的聚集体 [1-2], 后续经 历了元原子(meta atoms)和超材料等新理念的研究 与发展,目前宽泛的"原子制造"概念是指从微观的 原子或原子单元出发(人造原子、元原子、原子团簇



图1 人类制造技术的四个时代



等),制造出具有原子层级优良物理特性的材料和器件。

2 原子制造技术

未来原子制造技术不仅仅指"自下而上"的原 子增加、堆叠和"成料",还包括"自上而下"的原子 移除、原子位移和原子的有序排列等。原子不同的 排列方式将导致材料千变万化的性质,单个原子的 增减、原子位置的微小改变都能实现新的功能,甚 至彻底改变核心单元的功能;缺陷、边界乃至界面 往往决定了低维体系的新奇物性。同时,也需要在 原子水平上去观测构型、测量性能和评估材料及器 件质量。

在原子制造技术中,精确的原子操纵、组装需 要将能量直接作用于单个原子、分子或原子团簇之 上,因而要求能量场具有极高的空间分辨力和能量 控制精度,单原子以及原子间的电子态的调控将贯 穿整个制造过程,基于化学方程式或传统光学等原 理的现有制造的理论范式将不再适用,而将由量子 力学所决定。制造极限、精度等概念在原子尺度下 的内涵将会被重新定义,同时衍生出一系列新原理 与新技术。原子制造的量子特性也使得对材料和 器件性能测量时,不仅能够获得、还会影响微观系 统的状态,即具有影响被测对象性能的可能性,这 在以往的制造技术中是未曾出现的,也是原子制造 中需要面对的新特性和新问题。

原子制造技术将会使人类构建出更为复杂的 人造材料和功能器件、实现对化学反应的精确控制 以及基因片段的精确调控等,将对微观世界的物理、 化学、生物等领域的研究提供强有力的支持,原子 尺度下精度与性能的实现也必然要融合几乎所有 自然科学与技术领域的前沿发展成果。

目前,已逐步发展出一些可以基于原子量级制 备功能材料和器件的方法,从制造的精度上区分, 一般认为气相沉积技术、原子层沉积技术、表面分 子在位合成及组装技术、团簇束流沉积法、基于框 架核酸的组装技术等可达到近原子级精度的制备, 原子层刻蚀技术则可以在近原子精度上进行"自上 而下"的刻蚀。孤立原子掺杂技术、激光冷原子技 术、分子束外延技术(MBE)、扫描探针操纵技术 (SPM)等可达到单原子精度,而能够同时实现原子 增减、原子位移、原子有序排列、原子构型观测、原 子水平性能测试的技术目前只有扫描探针显微技术。

3 原子制造技术的研究现状

1990年美国 IBM Almaden 实验室用 SPM 探针 首次构筑了原子级精准的人工结构^[3],宣告了 SPM 原子操纵技术的诞生,开启了原子级构筑人工材料 的序幕。同时,从二十世纪九十年代开始,液相和 气相法在近原子尺度上制备纳米团簇得到了快速 发展。2010年,英国曼彻斯特大学的 Geim 等因为 发现原子层厚度的石墨烯而获得诺贝尔物理奖,随 后推动了气相法和分子束外延技术在制备原子层 厚二维材料的极大发展。近十年来,多种近原子和 原子制造的技术都得到了快速的发展,有些技术甚 至初步具备了工业化制造的水平。

3.1 近原子制造技术的研究现状

在众多近原子制造技术中,本文基于原子制造 在未来信息器件领域的重要性,重点介绍几种具有 近原子精度构筑低维材料的气相沉积技术和原子 层刻蚀技术,这些技术极有希望发展成单原子精度 并实现规模化制备。

3.1.1 气相沉积技术

气相沉积技术是指含有成膜元素的气态物质 经过物理或化学过程气化成原子、分子、原子团簇 等,在一定的条件下控制其聚集到固态基底表面, 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,甚至发育成宏观块体。可 以分为两大类,一类是物理气相沉积(PVD),另一类 是化学气相沉积(CVD)。二者的本质区别在于沉 积的低维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低维材料的过程,气态 分子通过气流或者热传输从源区沉积到固体表面 进行成核和生长,本文用 CVD 统称这两类气相沉 积方法。

CVD 法可实现高质量单层二维原子晶体材料的规模化制备。近年来,利用 CVD 法已经成功实现了米量级单原子层单晶石墨烯^[4-6]、分米级单晶hBN^[7]、晶圆级单晶二硫属二维材料^[8-9]等多种单元素和双元素二维原子晶体材料的可控制备(图 2),其中利用 CVD 成功生长了 WS₂, WSe^{10]}等多种厘米级单层单晶薄膜以及 4 in 晶圆级大晶粒高质量的

连续单层 MoS₂ 薄膜^[11], 有望推动二维原子晶体材 料规模化器件应用与发展。同时, 利用 CVD 对多 元二维晶体材料进行了探索研究, 已经制备出 CoPS₃, Pd₃P₂S₈, FeS_xSe_yTe_{1-x-y}, Fe_{1-x}Cr_xPSe₃等多种原 子层厚的二维材料(图 3), 但单晶尺寸仍十分有 限^[12]。因此, 高质量、大尺寸、高结晶性的原子层厚 二维原子晶体材料的 CVD 制备方法仍需进一步探 索, 不断提高原子级生长的控制精度, 为二维原子 晶体材料在未来信息器件等领域的应用奠定材料 基础。

3.1.2 原子层沉积技术

随着化学气相沉积技术的发展,衍生出一种特殊的化学气相沉积技术—原子层沉积(ALD)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,结合惰性气体吹扫,周期性间歇式地在表面沉积材料的一种方



图2 高质量单层二维原子晶体材料的规模化制备。(a)分米 级 Cu(110) 单晶箔片, (b) 同向排列的 hBN 晶畴扫描电 镜图^[7], (c) 4 in 晶圆级高质量的连续单层 MoS₂ 薄膜及 其 (d) 电子衍射图^[11]

Fig. 2 Scalable synthesis of high-quality single-layer 2D atomic crystal. (a) Optical image of typical Cu(110) single crystal with area of 10×10 cm², (b) SEM image of asgrown unidirectionally aligned hBN domains on the Cu(110) substrate ^[7], (c) Photograph of a 4 in sapphire wafer covered by monolayer MoS₂ film. (d) Typical STEM images in a grain and corresponding SAED pattern ^[11]



图3 CVD 方法合成的多种硫属和磷属二维原子晶体的光学照片^[12]。(a)用 CVD 方法合成的材料的汇总。(b), (c) 合成的硫属 和磷属二维原子晶体的光学照片

Fig. 3 Optical images of the as-synthesized transition metal chalcogenides (TMCs) and transition metal phosphorous chalcogenides (TMPCs)^[12]. (a) Summary of the materials synthesizable using CVD method. (b), (c) Optical images of the as-synthesized 2D materials. These materials include hexagonal, tetragonal, cubic, orthorhombic and trigonal phases

法。它的主要机理是通过特殊的具有自限性和自 饱和性的表面化学反应实现对生长过程的自动控 制。ALD具有优异的三维贴合性和大面积均匀性, 特别适合复杂表面形貌及高深宽结构的填隙生长, 理论上 ALD 的制备精度可以达到近原子尺度甚至 单原子尺度,但目前的控制精度仍需提高。

ALD 最早是由苏联^[13-14]和芬兰^[15]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^[16-23]。目前在微电 子工业、能源催化、光学、纳米技术和生物医学方 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。为进一步 提高原子层沉积技术的精度,发展了选区原子层沉 积(AS-ALD),主要是通过有机分子或聚合物去钝 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^[24]。Wojtecki等通过引 入增强氢键和 π-π 相互作用的基团对有机分子进行 官能团修饰,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,使有机 分子自组装形成单层膜(SAMs),在光照条件下, SAMs 薄膜中分子进一步交联聚合,保证对后续 ALD 反应的惰性,这种方法获得的结构最窄宽度约 为15 nm (图 4)^[25]。

3.1.3 原子层刻蚀

在目前的微纳电子器件高精度制造过程中,主 要利用干法刻蚀方法,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。在 原子制造中,从原子团簇、低维材料中精准移除原 子、分子,即刻蚀材料的过程同样非常重要。需要



图4 (a) 选区 ALD 的原理示意图(左)和自组装钝化层的单体分子结构(右),(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^[24]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of AS-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 of SAMs effectively inhibit defect formation via photo-induced polymerization, (d) SEM image of the microstructure obtained by etching with ZnO mask of AS-ALD, and the width of narrowest structure reaches 15 nm^[24]

发展新型的原子精度的刻蚀技术—原子层刻蚀技术 (ALE), ALE 可以看作 ALD 的逆过程^[26-27], 同样 具有自限性和自饱和性的特点。刻蚀过程主要分 为两步, 第一步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, 重复这两个过程就能以原子精度刻蚀材料。

2017年,韩国 Kim 等通过 ALE 技术对 CVD 生 长的单层和双层石墨烯进行了可控的原子级刻蚀^[28], 图 5 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,刻蚀后石墨烯厚度由 1.45 nm 变为 0.72 nm。 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构作为掩膜,通过 CF4和O2的等离子体进行 ALE,成功在 SiO2表面制备了石墨烯纳米掩膜^[29],研究人员先在 SiO2/Cu 箔表面通过自组装 PS 纳米球以排列形成六角密堆结构,然后通过 CF4等离子体刻蚀掉没有覆盖 PS 纳米球的区域,再用溶剂清洗去除 PS 纳米球,露出图形化的 SiO2 区域,接着通过CVD 沉积石墨烯,由于在 CVD 生长石墨烯过程中铜箔具有催化作用,而 SiO2 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 SiO2 区域进行刻蚀,得到在铜箔表面的具有纳米模板的石墨烯(图 6)。



- 图5 ALE 刻蚀前后的双层石墨烯光学显微图像 (a), (b) 以及 相应的 AFM 图像^[28]
- Fig. 5 (a), (b) Optical microscopic images and (c), (d) AFM images of bilayer graphene before and after one cycle of ALE etching^[28]

3.2 单原子制造技术的研究现状

目前发展出的单原子制造技术主要包括孤立 原子掺杂技术、激光冷原子技术、分子束外延技术 (MBE)、扫描探针操纵技术 (SPM),这几种技术各 具优点,简单的比较可以看出,分子束外延和扫描 探针操纵技术在规模化制备、控制原子的精度等方



- 图6 (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^[29]
- Fig. 6 (a)-(f) The growth and etching processes of graphene via PS nanoparticle mask; (g) the nano-patterned template graphene on Cu foil^[29]

面更有发展潜力,因此本文重点介绍分子束外延和 扫描探针操纵技术的研究情况。

3.2.1 孤立原子掺杂技术

目前的半导体器件的电学性能主要取决于半导体掺杂的杂质浓度,在半导体晶圆制造过程中, 需要进行少量元素的掺杂使导电性能很差的纯净 硅变为电性能可控的半导体。而掺杂工艺主要有 高温热扩散法和高能离子注入法两种,其中高能离 子注入占据着主流地位。1998年,Kane提出一种 将单个磷原子包埋在硅基质中实现固态量子计算 机的设想,因此引发了对孤立 P 原子注入和探测的 研究热潮^[30]。2019年,澳大利亚新南威尔士大学的 Dzurak 等基于双 P 原子器件实现了双比特量子门



- 图7 双比特器件结构图和操作过程示意图。(a) 基于扫描隧道显微镜进行加工的芯片结构, (b)-(e) 操作过程是通过单个原子或 一个原子团簇的摆放形成一个量子点, 一个量子点自带势阱, 势阱可以囚禁住电子, 然后在电子上进行量子操作, 电子的自 旋则携带有量子比特信息^[33]
- Fig. 7 Two-qubit device layout and operation. (a) False-colour SEM image of the device. Two quantum dots, D1 and D2, are formed underneath gates G1 and G2. The gates CB, G3 and G4 form confinement barriers that laterally define the quantum dots. RG is the reservoir gate that supplies electrons to the quantum dots. The gate electrodes ST, SLB and SRB define a single-electron transistor, designed to sense charge movement in the quantum dot region; (b)-(e) Control path in the charge-stability diagram as a function of the G1 (G2) voltage VG1 (VG2) with charge state (N1, N2) probed by the SET current ISET, and schematic depicting initialization and readout ^[33]

高达 98% 的保真度^[31]。近年来, 硅基量子计算研究 进展迅速, 多个研究团队独立实现了 3~6 个比特的 集成^[32]; 2022 年荷兰 Delft 大学的 Vandersypen 等将 量子门保真度提升到了 99.5% 以上, 在容错阈值之 上(图 7)^[33]。目前, 孤立 P 原子注入仍面临注入位 置的精确控制(目前在纳米尺度)、P 原子扩散范围 大、表面近邻效应等问题。

另外,利用 N 离子注入可实现金刚石氮-空位 (NV)色心,由一个氮原子取代碳原子并在临近形成 一个空穴,其电子基态是一种自旋三重态,且具有 易于初始化、易于读取、易于操控、相干时间长、常 温操作等优点,是一种十分具有潜力的量子计算系 统,同时 NV 色心也可作为纳米尺寸的传感器,用于 磁场、电场、温度等物理量的测量。经过 20 多年发 展,NV 色心量子计算的技术体系(从样品器件设计 加工到核自旋探测、多比特操控)均较为成熟, 2023年,中国科学技术大学研究团队基于金刚石氮-空位色心量子比特将量子受控非门的保真度提高 到了 99.92%^[34]。但该技术还有高效可控的 NV 色 心制备、精准的多比特操控技术、提升量子逻辑门 保真度等众多技术难题需要解决。

3.2.2 激光冷原子技术

激光冷却和囚禁原子来源于光场对原子的机械作用力,1975年,美国斯坦福大学 Hänsch与 Schawlow 提出利用对射激光束对原子进行多普勒 冷却方案。这些前期研究为激光冷却和囚禁原子 的发展奠定了基础^[35]。1985-1987年,美国贝尔实验 室的朱棣文研究组先后发展出"光学阻尼"、"磁光 阱"等新的激光冷却方法,实现了原子的冷却和囚 禁,囚禁原子数目达到 10⁷个,密度达到 10¹¹ cm⁻³, 原子温度达到 600 µK^[36-38]。1996年, Cohen-Tannodji 研究组利用受激拉曼跃迁将原子的冷却温度降至 3 nK,低于单光子反冲极限温度^[39]。

激光冷原子技术可实现光阱中的中性原子阵 列,利用单个原子的内态能级编码量子信息,后通 过微波或光学跃迁实现单比特操控;基于里德堡阻 塞效应或自旋交换碰撞,实现多比特操控并最终实 现中性原子量子计算^[40]。2010年利用里德堡阻塞 效应首次实现了两比特纠缠和受控非门;2016年实 现了约50个单原子阵列的制备,将单比特门保真度 提高到99.6%(达到容错量子计算阈值);2020年以 来实现了可编程、包含至少200个量子比特的量子 处理器及其量子算法与量子模拟演示。在碱土金 属元素体系相关的研究中^[41],目前双比特纠缠保真 度已提升至 99.5%。2023年,山西大学的研究团队 在国际上首次基于 5×10⁵个⁸⁷Rb 超冷原子系统实 现了二维扭转双层光晶格,在扭曲双分子层晶格中 存在两种形式的超流体和一种改进的超流体到绝 缘体的转变(图 8),为在具有高度可控光学晶格的 超冷原子中探索 moiré物理开辟了新方向^[42]。



- 图8 基于自旋相关光学晶格中原子的扭曲双层系统的模 拟^[42], (a) 超冷 Ru 原子的玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC) 加 载到由 z 方向上垂直光学晶格(绿色)形成的单层上,两 个在水平面上形成的的方形光学晶格(V₁ 和 V₂,彩色直 箭头指示)限定该层,具有相反极化的方形晶格以较小 的相对角度来实现两个晶格的扭曲 (θ = 5.21°),同时施 加一个水平的磁场 (B₀)。(b) 扭曲双层光学晶格的示意 图,其中的层间耦合可由微波场控制
- Fig. 8 Simulation of twisted-bilayer systems based on atoms in spin-dependent optical lattices ^[42]. (a) Ultracold Ru atoms were loaded into a single layer formed by a vertical optical lattice (green) in the z direction. Two horizontal square optical lattices (V₁ and V₂, represented by straight colored arrows) confined the layer. The square lattices had opposite polarizations (indicated by circular colored arrows) and differed by an angle ($\theta = 5.21^\circ$). A horizontal magnetic field (B₀) was applied. (b) Sketch of the bilayer lattices in the synthetic dimension. The interlayer tunnelling is controlled by a microwave field ^[42]

激光冷原子技术可以实现对原子数目的控制, 但位置精度仍处于纳米尺度,可控制的原子种类基 本局限在碱金属等超冷原子气体,也需要在极低温 条件下工作,因此实现单原子制造仍需要突破一些 关键性的技术。

3.2.3 分子束外延法

分子束外延生长方法(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^[43]发明,由 于在高真空中气压很低(P $\leq 10^{-7}$ Pa),原子分子数 目很少,其平均自由程长达数米,蒸发出的原子或 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。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、组分可控的原子级厚度的薄膜或结构,如 利用极高真空分子束外延技术制备的 GaAs 二维电 子气系统^[44],每 10¹⁰ 个 Ga/As 才会有一个不纯物原 子,因而具有超高载流子迁移率 44 × 10⁶ cm² V⁻¹ s⁻¹。



图9 利用超高真空 MBE 制备的多种高质量单原子层二维 原子晶体材料^[45-66], (a) 石墨烯, (b) 硼烯, (c) 硅烯, (d) 锗 烯, (e) 铪烯, (f) 单层 PtSe₂, (g) 单层 CuSe 和 (h) 单层 AgTe

Fig. 9 Monolayer 2D atomic crystal materials prepared by MBE^[45-66], (a) graphene, (b) Boron sheet, (c) Silicene, (d) Germanene, (e) Hafnene, and (f) monolayer PtSe₂, (g) monolayer CuSe, and (h) monolayer AgTe

而配合反射式高能电子衍射(RHEED)又可以实现 单原子层的生长和实时监控。因此,在超高真空条 件下分子束外延生长方法具备从单个原子水平控 制材料生长质量的优势,其生长速度慢的劣势反而 在未来构筑原子尺度材料方面不再凸显。

近年来,利用超高真空 MBE 技术制备出高质 量石墨烯和多种类石墨烯的单原子层二维原子晶 体材料,如国内的研究团队先后制备出硅烯、锗烯、 锡烯、硼烯、铪烯、磷烯、锑烯、铋烯等单元素二维 原子晶体材料^[45-56]和六方氮化硼、过渡金属二硫化 物等双元素二维原子晶体材料(图 9)^[57-63]。目前,利 用超高真空 MBE 技术在体相为非层状的二维原子 晶体材料也取得了一些重大突破,例如: MBE 制备 的单层碲化银和无孔洞硒化铜二维材料都具有狄 拉克节线费米子能带结构,并且存在拓扑非平庸的 量子自旋霍尔态^[64-66],分子束外延方法制备的具有 三角形孔洞阵列的单层硒化铜二维材料,可以作为 磁性原子和功能分子选择性吸附的理想模板。



- 图10 利用超高真空 MBE 制备的 1H/1T 图案化的单层 PtSe₂薄膜。(a) 三角形图案化的 1T/1H-PtSe₂示意图, (b)1H/1T-PtSe₂薄膜的 STM 图像, (c) 1H/1T-PtSe₂畴 的 STM 局部扫描图像^[67]
- Fig. 10 1H/1T tiling pattern in monolayer PtSe₂ prepared by MBE (a) Schematic illustration of the triangular tiling pattern formed by alternating 1H and 1T PtSe₂ areas.
 (b) STM image of the 1H/1T PtSe₂ patterned structure.
 (c) STM images of 1H and 1T PtSe₂ domains ^[67]

2017年,中国科学院物理所的团队基于超高真 空 MBE 技术发展了一种构建纳米级精准规则图案 的方法,首次构筑了两种基于过渡金属硫族化合物 的"纳米尺度的自然图案"材料(图 10):一种是具有 交替三角形拼图图案的 1H/1T 型单层二硒化铂 (1H/1T-PtSe₂),另一种是具有周期排列三角形孔洞 的单层硒化铜(CuSe)。进一步将分子和原子分别 沉积到这两种材料表面的实验显示这两种二维原 子晶体材料具有选择性功能化的特性。自然图案 化方法可推广到以硫族化合物为主的二维材料制 备,将有望为制备纳米尺寸器件及化学过程系统创 造更多的机会^[67]。

2023年,中国科学院物理研究所的科研人员利 用超高真空 MBE 在 Cu(111)表面的单层硼烯上实 现了由 5 个硼原子组成的硼幻数团簇的可控制备和 有序阵列分布(图 11)^[68]。研究人员还利用超高真 空 MBE 在石墨表面上生长制备了高质量的单层类 黑磷结构的二维铋(BP-Bi)样品,并发现了全新的单 质铁电态(图 12),该工作首次在实验中展示了二维 铋结构中的单质离子性、单质面内极化和单质铁电



图11 单层硼烯上硼团簇的 STM 表征以及向双层硼烯的 演变 (a-d), B5 团簇吸附在单层硼烯上的 STM 模 拟图^[68]

Fig. 11 STM images of boron clusters on MLB prepared by MBE and their evolution to BLB, (a-d) STM images of boron clusters absorbed on MLB on Cu(111) surface with increasing coverage of boron cluster, (c) High-resolution image of two adsorbed boron clusters on MLB, (d) STM image of the coexistence of MLB, adsorbed boron clusters, and BLB^[68]



- 图12 利用超高真空 MBE 制备的 Bi 单层具有铁电性^[69],
 (a) 单层 BP-Bi 的基本原子结构, (b)HOPG 衬底上类黑磷结构的 Bi 单层的 STM 图像, (c) 图 b 中 D1 畴的 AFM 图像, (d)A 和 B 次格子的局域接触电势差
- Fig. 12 Ferroelectricity in a single-element bismuth monolayer prepared by MBE^[69]. (a) Schematic lattice structure of single layer BP-Bi, (b) STM image of BP-Bi on HOPG. Scale bar, 10 nm. (c) AFM images of the domain D1, (d) LCPD grid map illustrates the localized potential difference between the A and B sublattices

性,改变了离子极化仅存在于带有阳离子和阴离子 化合物中的传统观念,并拓展了未来铁电材料的研究范 围^[69]。这些二维原子晶体材料所展现出的优异的物 理特性,使其在未来信息器件领域具有广阔的应用 前景。

另外,研究人员利用 MBE 方法在 Cu(100) 和 Si(111) 表面外延生长了 2-3 个原子层厚度的氯化钠 超薄膜^[70-71],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和电子散射作用, 可以用于研究微电子器件材料的本征性质,这些工 作将为发展单原子层厚二维材料器件提供重要的 实验基础。

3.2.4 扫描探针操纵技术

扫描探针显微术(SPM)包括扫描隧道显微术 (scanning tunneling microscopy, STM)和原子力显微 术 (atomic force microscopy, AFM)。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的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1nm 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隊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 等在 Ni(110) 表面 用 STM 探针移动吸附的 35 个 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^[72]。图 13(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"IBM"3 个字 母的过程。随后他们又利用这种技术在 Cu(111) 表 面用 48 个 Fe 原子构筑了"量子围栏", 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^[73]。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, 1993年, 中 国科学院真空物理实验室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



图13 (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^[73]; (b) Si(111)
 7×7 表面经 STM 针尖刻蚀形成数字"100"和"中国"字样结构^[74]

Fig. 13 (a) The randomly adsorbed Xe atoms on Ni(110) formed regular artificial structure shaped like the letters "IBM" by using STM atom manipulation technique^[73]. (b) Si(111) 7×7 surface was etched into nanoscale groove with atomically sharp edges and regular structures shaped like the number "100" and Chinese characters "中国" by atom manipulation technique^[74] 蚀出纳米尺度的数字"100"和汉字"中国",如 图 13(b)所示。这些结果展示出原子操纵这一工具 的重要科研价值^[74]。近年来,原子操纵技术在人工 量子结构和量子器件的构筑方面取得了较大的进 展,下面从这两个方面分别介绍。

(1) 原子操纵技术构筑人工量子结构

随着原子操纵技术的发展,人们利用这一方法 在 Cu(111) 表面构筑了一氧化碳 (CO) 分子的蜂巢 结构 (honeycomb)、利布结构 (Lieb)、笼目结构 (Kagome)、克库勒结构 (Kekulé) 和分形结构等一系 列不同对称性的人工二维电子晶格^[75-78]。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 (图 14)。

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



- 图14 构筑不同对称性量子结构实现对人工电子晶格能带色 散的调控^[75-78]。(a) 类石墨烯电子晶格的结构设计示意 图;(b) 类石墨烯电子晶格构筑过程, 蓝色箭头表示了 CO分子的移动路径;(c) 类石墨烯电子晶格的 STM 图 像;(d) Lieb 晶格示意图;(e)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(ť) 的调控;(f)Lieb 型电子晶格 STM 图
- Fig. 14 Tuning the dispersion relation of artificial quantum structures by building different lattices ^[75-78]. (a) schematic of the designer honeycomb lattice; (b) building the designer honeycomb lattice by moving CO molecules; (c) STM image of the artificial molecular graphene lattice; (d) schematic of Lieb lattice; (e) design of artificial electronic Lieb lattice; (f) STM topography of electronic Lieb lattice

构筑晶格的方法来研究^[79-82]。如图 15 所示,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。在同样的体系中构筑了 三阶三角自相似分形晶格,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。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,构筑出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。还构筑出了具有拓扑边 界态的人工 Kekulé晶格。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。同样在Cu(100)表面通过原子操纵产生氯原子(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。

2015年,西安交通大学研究团队在半导体单晶 表面利用原子操纵技术构筑出 20个 In 原子量子链 和 36个 In 原子的闭环量子点分子(图 16(a)),其布 尔逻辑运算或量子计算功能还有待进一步实现^[83]。 2019年,南京大学研究团队在 Ag 单晶表面利用原 子操纵技术构筑的 42个 Fe 原子的"量子围栏"



- 图15 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^[79-82]。(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;(c) 人工晶格准周期结构态密度空间分布图;(d-f) 分形结构人工晶格: (d) CO 分子构成的三阶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;(f) 对应的态密度空间 分布图;(g-i) 呼吸笼目 (Breathing Kagome) 人工晶格;(g) CO 分子构成的呼吸笼目晶格设计图;(h) 对应的人工晶格 STM 形貌图;(i) 对应的态密度空间分布图,其中三个角的位置显示拓扑角态;(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;(l) 对应的态密度空间分布图,边缘突起处显示拓扑边界态。其中 e 图中 比例尺为 2 nm, 其余均为 5 nm
- Fig. 15 Realizing the quasi-periodic, fractional and the topological states in the artificial lattice by manipulation of CO molecules on Cu(111) ^[79-82]. (a-c) quasi-periodic artificial lattices 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



- 图16 (a)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:(b)36个 In 原子组成闭环量子点分子^[83]。 (c)在椭圆量子围栏左焦点放置1个 Fe 原子的形貌图, 可构筑逻辑非门;(d)在共焦椭圆共同焦点处放置一 个 Fe 原子的形貌图,可构筑逻辑扇出门^[84]
- Fig. 16 (a) Reconfigurable QD molecules and (b)circular QD molecules constructed by vertical atom manipulation on III-V semiconductor surfaces ^[83]. (c) Topography for an EQC (a = 7.6 nm and e = 0.65) with an Fe adatom placed at the left focus; (d) Topography of the same confocal EQC in panel (a) but with an additional Fe adatom ^[84]

(图 16(b)),进行了逻辑非门、扇出门和或门等的简 单运算^[84]。

2019年,中国科学院物理研究所研究团队通过 扫描探针操控技术实现了石墨烯纳米结构的原子 级精准的可控折叠,构筑出一种新型的准三维石墨 烯纳米结构(图 17),该结构由二维旋转堆垛双层石 墨烯纳米结构与一维的类碳纳米管结构组成,准一 维纳米管异质结具有不同的能带排列方式。基于 这种原子级精准的"折纸术",还可以折叠其它新型 二维原子晶体材料和复杂的叠层结构,进而制备出 功能纳米结构及其量子器件,研究其超导电性、拓 扑特性和磁性等新奇物理现象,对构筑量子材料和 量子器件具有重要的科学与技术上的意义^[85]。

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 h_f =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



- 图17 原子级精确石墨烯折纸术构筑三维石墨烯纳米结构。 (a)石墨烯纳米结构的原子级精准折叠与解折叠过程 示意图;(b)同一个石墨烯结构沿任意方向的反复折 叠 STM 形貌图;(c)典型的折叠石墨烯纳米结构的 3D STM 图像。折叠的平坦区域高度为双层石墨烯的厚 度(0.71 nm)¹⁸⁵¹
- Fig. 17 Construction of atomically well-defined folded graphene nanostructures by STM origami. (a) Schematic graphic of folding and unfolding a graphene nanostructure along an arbitrary direction. (b) Experimental realization of (a). The series of STM images shows a sequence of the folding and unfolding of a graphene nanostructure. (c) 3D STM topography of a typical folded graphene nanostructure. The 2D stacked graphene flatland with height comparable to the distance between two graphene layers (0.70 nm)^[85]

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 单个磁性分子或磁性原子的自旋动力学,这一技术 被称为电子自旋共振-扫描隧道显微镜(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,探测纳米级磁体的偶极 场,甚至单原子核的自旋极化。例如,IBM 研究中 心在 Ag(100) 表面双层氧化镁(MgO)衬底上通过精 确地操纵 Ti 原子的相对位置^[86-87],详细研究了两个 自旋 1/2 原子的耦合,用 ESR-STM 实现了纳秒时间 尺度单自旋的调控(图 18)。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



- 图18 (a) 在 MgO 衬底上通过原子操纵精确调控 Ti 原子距 离及吸附位置的示意图, (b) 构筑的三自旋和四自旋等 相互作用自旋体系的 STM 像, (c) 结合 ESR-STM 技术 在磁性人工量子结构中进行了自旋态的探测,发现不 同 Ti 原子构型具有不同的自旋耦合态,实现了对其多 体机制的研究和自旋涨落的调控^[86-87]
- Fig. 18 (a) Experimental setup showing an STM with ESR capability, and an STM image of Ti atoms on MgO surface. (b) Laplace-filtered STM images of different quantum magnets. (c) Valence bond (spin-singlet state), formed by two antiferromagnetically coupled Ti atoms. Blue and orange arrows represent spin-down and spin-up states, respectively ^[86-87]

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。

原子力显微术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、操纵机理、分子电荷操纵、单原子识别等许多 方面有显著优势,可与 STM 操纵互为补充。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(nonContact AFM, NC-AFM)两种模式。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, 可分为振幅调制和频率调制两种工作模式。qPlus 型力传感器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,能以很小的振幅 (<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。

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 可同时获 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。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的方法, 涉及到横向和纵向位移操纵、旋转和构型改变。 STM 进行原子操纵制造人工纳米结构时,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、热扩散和 热解离的影响,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,其中,硅悬臂 AFM 为在室温下操纵原子 和分子并探测其性质提供了很大的便利^[88]。

Sugimoto 等使用原子力针尖对 Si(111) 基底上 的 Sn 单层进行了针尖纵向操纵^[89], 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 等认为针尖尖端的 Si 原子也被基底上的 一个 Sn 原子取代, 在尖端和表面之间强结合原子 发生了垂直交换, 并具有可逆的操作性(图 19)。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、量 子计算、及基于原子的自旋电子学等提供了一种可 行的路径。

另外, AFM 单原子操纵结合热场、电场等外场 辅助的原子力刻蚀技术也得到了一定的发展^[90]。 Elena 等利用导电 AFM 进行了局域氧化的纳米刻 蚀, AFM 针尖并没有和表面接触, 只是利用了电子 隧穿进行了精准的局域氧化并去除原子(图 20)。

(2)原子操纵技术构筑原理性的量子器件 在原理性器件的构筑上,复杂单原子、单分子



- 图19 AFM 在垂直基底方向纵向操纵针尖-基底原子交换^[96]。(a) 针尖接近(黑色)和远离(红色)基底上的 Si 原子(白色圆框标 识)时的频率偏移曲线,在此过程中针尖上的 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(黑色圆框标识)时的频率偏移曲线;(c) 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;(d) 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。图中 Si, Sn, 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. 19 Atom exchange by vertical manipulation of AFM ^[96]: (a) Frequency shift signal upon approach (black) and retraction (red) of the tip over the Si atom marked with a white circle in the inset image, in this process, the Sn atom from the tip replace the Si atom in the substrate; (b) frequency shift signal upon approach (black) and retraction (red) of the tip above the Sn atom deposited in (a), pointed out by a black circle (inset); (c) structural model of tip and substrate during manipulation. (d) series of topographic images showing the creation and remove of atomic patterns displaying the symbol of silicon, implementing "write" atomic markers; These vertical-interchange manipulations involve complex multi-atom contacts between tip and surface



- 图20 导电的 AFM 针尖在 TaS₂ 片上经过电辅助的精准刻蚀 后形成字母"a"的原子图案^[97]
- Fig. 20 Electrical assisted nanoscale manufacturing. Topography image of an oxide pattern performed on TaS_2 flakes ^[97]

尺度的原型器件仍难以构筑,研究进展缓慢。最早在 2006年,研究采用与磁性原子链解耦的绝缘衬底构建了一维磁性原子链^[91],并研究了原子链的磁相

互作用以期构建原子级自旋器件。2012年,德国汉 堡大学通过原子操纵的办法在 Cu(111)表面直接调 节两个 Fe 原子的间距,测得的 RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)作用能与理论一致的余弦振 荡式指数衰减^[92]。利用这种作用,他们在非磁性的 Cu(111)衬底上构筑了反铁磁 RKKY 耦合的 Fe 原 子链,并提出了全自旋逻辑门模型器件,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,测 定了 4 种状态的自旋分辨态密度。相应的"或"门 运算如图 21 的态密度图演示。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



- 图21 (a) 人工 Mn 原子链的自旋逻辑门模型器件的示意图, STM 磁性针尖用于读取输出结果,(b) 器件演示"或" 门运算 4 种状态的自旋分辨态密度图^[93]
- Fig. 21 (a) Atomic-spin-based logic gate realized in the Co chains model device on Cu substrate; (b) schematics of the device, and DOS maps revealing the "OR" gate functions ^[93]

利于在原子精度系统研究原子距离的影响^[93]。

加拿大 Alberta 大学的研究团队设计了一个具 有"或"门逻辑运算功能的模型器件^[94], 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 调控,可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,利用该物理现象, 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。他们成功构筑 了如图 22 所示的可以进行"或"门运算的逻辑计算 单元,通过原子操纵使三对 Si 双原子形成 Y 形的 "或"门逻辑器件,施加针尖电流初步实现了 0 和 1 态的输出,在半导体衬底上实现了具有特定器件功 能的人工量子结构。

荷兰 Delft 大学的研究团队利用 STM 原子自动操纵技术,在原子尺度构筑出 127 个单元的原理 性存储器件^[95],利用 Cl 空位位置定义单字节中 0,1 两种状态,实现了 1016 字节的单原子精度信息存储 (图 23)。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 H钝化的 Si(001)表面 H 空位的单原子刻蚀。

近年来,澳大利亚新南威尔士大学的研究团队 使用扫描隧道显微镜,在天然硅材料里放置两个磷 原子,让磷原子形成势阱囚禁电子,通过控制电子 的相互作用创建了硅基磷原子的两比特量子门^[96]。 这个两比特量子门能在 0.8 纳秒内完成运算操作, 比目前其他基于硅的两比特量子门操作快 200 倍, 量子比特保真度达 94%(图 24)。基于 Si 量子计算 的研究,由新南威尔士大学、墨尔本大学、澳大利亚 国立大学、新南威尔士大学堪培拉校区 (国防部军 事学院)等高等院校的近 200 名研究人员组成了澳 大利亚研究委员会量子计算和通信技术卓越中心, 并已经孵化出澳大利亚硅量子计算公司。

2021年,国外的研究人员先后报道了在黑磷、 NbSe,等功能衬底上利用 STM 针尖操纵 Fe、Co 等 磁性原子构筑出单原子、双原子、原子链等人工原 子结构,并对其拓扑超导态、关联电子态、轨道序等 进行了研究,探索了原子级构建类脑器件等新原理 性器件。例如,荷兰内梅亨大学的研究团队在黑磷 表面构筑出 Co 原子的网络结构(图 25),利用 STM 针尖操纵技术施加门电压可获得可调的多势阱能 量景貌(multi-well energy landscape), 向 Co 原子施 加电压,原子像神经元一样在0和1之间随机穿梭。 进而利用黑磷的各向异性,可以对单原子网络结构 进行仿制和连接操作,特别是能够自主识别突触权 重 (synaptic weights) 对外部电刺激的响应。该研究 表明基于自主的人工原子结构有望构筑出可进行 直接自主学习的原子尺度的机器学习器件[97]。 2022年,德国柏林大学的研究团队利用 STM 针尖 操纵 Fe 原子在 NbSe2 超导基底表面构筑出 51 个 Fe 原子链(图 26), Fe 原子通过基底耦合形成关联 的自旋费米子体系,在双原子体系和原子链体系中 分别观察到明确的量子自旋特征和 Yu-Shiba-Rusinov(YSR)激发态,该体系是研究关联电子物理



- 图22 由 Si 悬挂键构筑的"或"门模型器件^[94]。(a)不同驱动状态下器件结构的恒流填充态 STM 图像,(b)相应的恒高 q+AFM 频率变化图像 (V=0 V, z_{rel}=-350 pm), (c)原理示意图, c 为三对 Si 悬挂键组成的未初始化的 OR 门, f 为增加了微扰(红色 圆点)的初始化门, i, 1 为保持 OR 门的逻辑"真"态模型
- Fig. 22 "OR" gate model device based on dangling bonds of Si constructed by single atom lithography ^[94]. (a) Constant-current filled state STM images of the OR gate in various actuation states. (b) Corresponding constant-height Δf images of the gate, showing electron locations as the dark depressions, with the output marked in blue. (c) Models of the gate. Three pairs constitute the uninitialized OR gate in c. Initialized gate with added red perturber below satisfies the first row of an OR gate truth table, as indicated by the gate symbol in f. Models for the remaining OR gate truth states in i and 1

和拓扑量子计算的良好平台^[98]。

随着技术参数的持续优化以及研究体系的不 断扩展, SPM 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, 特别是程序辅 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, 如 Rashidi 等^[99] 利用机器学习算法、Gordon 等^[100] 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 SPM 测 量中的重复性工作 (图 27)。这个方向目前尚处于 初期阶段, 未来有可能极大地提高 SPM 测量及原子 操纵的工作效率, 使之走向工业应用。

4 原子制造技术构建未来信息器件面临的 问题

尽管早在 1993 年,中国科学家就实现了操纵 原子构筑了汉字"中国",IBM 科学家操纵原子构筑 了量子围栏,2002 年,IBM 科学家又研制出量子器 件。但原子级精准制造相关科学与技术目前在国 际上仍处于概念阶段,相关研究方向已经成为国际 科技竞争的热点,面临的主要挑战包括:大范围精 准组装存在困难,功能设计尚未实现;物性的原子 尺度精准表征和调控的手段依然不足;用原子制造 技术构造实用化的功能器件乃至系统尚属空白。 随着近年来原子尺度探测、表征和操控技术的不断 突破,原子制造正逐渐成为具有重要应用价值、变 革性的技术路线和方案。围绕功能导向原子制造 前沿科学与技术,需解决以下关键科学问题:

一)如何发展原子尺度精准制备的方法、技术



- 图23 通过自动操纵 Cl 钝化 Cu(100) 表面的 Cl 空位实现了 1016 位字节的单原子精度信息存储模型器件, STM 图 像(96×126 nm, T = 1.5 K)显示了 127 个功能模块和 17 个损坏的模块^[95]
- Fig. 23 STM image (96 × 126 nm, T = 1.5 K) of a 1,016-byte atomic memory. The various markers used are explained in the legend below the images. The memory consists of 127 functional blocks and 17 broken blocks, resulting in an overall areal density of 0.778 bits nm^{-2[95]}

和理论?

包括发展多场调控下表面原子/分子的原子级 精准制造方法与相关技术,结合理论研究,在原子 尺度精准构建原子/分子人工晶体材料及其异质 结构;

二)如何实现材料结构、物性与功能的原子尺 度表征与调控?

包括发展在原子尺度实现磁性、超导、拓扑等 特性的精准表征方法,高精度测量电子能带结构、 激子超快动力学过程、自旋耦合特性、量子拓扑态 等,研究表面和界面效应对其物性的影响,通过材 料的可控掺杂、表面修饰实现能带调控等;

三)如何在原子尺度精准构建信息电子/光电器



- 图24 高保真度、独立的双施主量子比特的单步自旋读出^[96]。
 (a) 双量子比特器件的 STM 图,器件包含四个门来控制量子比特的电化学势;(b) 射频单电子晶体管(RF-SET)的 STM 局部放大图,可观察到定义量子比特L(左)和 R(右)的两个施主量子点,施主量子点(L, 2P; R, 3P) 之间的距离为 13.0±0.5 nm
- Fig. 24 High-fidelity, independent single-shot spin readout of two donor qubits ^[96]. (a) STM micrograph of the two-qubit device. The device consists of four gates: left, middle, right and the SET gate used to control the electrochemical potentials of the qubits and the RF-SET. (b) Close-up STM micrograph of the RF-SET and the two donor dots that define the qubits L (left) and R (right). The donor quantum dots (L, 2P; R, 3P) are separated by 13.0 ± 0.5 nm

件?

包括利用高品质低维材料和原子/分子人工晶 格材料设计和构建具有特殊电学、光电特性的异质 结构,发展超高真空封装和电路搭建技术和工艺, 实现超快逻辑器件、高灵敏度光电探测器、高速低 功耗自旋逻辑和存储器件、准粒子器件、神经形态 仿生及类脑计算等功能器件。

针对以上问题,高通量规模化的"原子制造"技 术有待开发。目前实现"原子制造"的主要技术路 径均存在生产效率较低的问题,在实验室原型功能 器件制备及预研阶段,尚不存在瓶颈。但考虑到将 来产业化、跨尺度互联及与现有半导体工业兼容性 等问题,科学界需提前布局,考虑发展高通量规模 化的"原子制造"问题。目前可能存在重要突破的 技术包括高通量超高真空分子束外延技术、高效率 原子自主操纵技术等。

高精度物性表征及调控有待突破。基于原子 尺度精准制备和结构调控进行未来信息功能器件 的构建需要对所制备材料进行高精度表征,并探索 材料结构与物性的关联,理解材料构效关系。未来 该方向需在单电子/单自旋层次上物性的精准测量、



- 图25 黑磷表面上耦合的 Co 原子的神经动力学、突触动力 学和自适应^[97]。(a) 在开关阈值上利用 STM 针尖进行 门控制的实验示意图;(b),(c) 在 (s1, s2) = (0,0) 态的两 个钴原子和在 (s1, s2, s3) = (0,0,0) 态的三个钴原子;
 (d) 组装形成的七个钴原子的恒电流 STM 图像;(e) 用 于模仿 (d) 图中原子组装 Boltzmann 机器的因子图
- Fig. 25 Neural dynamics, Synaptic dynamics and self-adaption from coupled cobalt atoms on BP^[97]. (a) Schematic illustration of the experimental setup with STM tip gating the system above the switching threshold. (b), (c) Two cobalt atoms in state (s1, s2) = (0,0) (b) and three cobalt atoms in state (s1, s2, s3) = (0,0,0) (c). (d) Constant-current STM image of a seven-atom cobalt ensemble with three s atoms and four k atoms. (e) Factorgraph representation of the Boltzmann machine used to model the atomic ensemble in (d), with a diagram illustrating the influence of the environment on the BM

超高真空环境原子刻蚀等器件制作技术、存储/传输/ 逻辑运算原理性器件的原子级精准构筑等方面进 行突破。同时利用多场扫描探针探测技术在单电 子/单自旋层次上实现物性的精准调控、实现单原子 精度构筑的低维器件在逻辑、运算、存储等方面的 原理性展示。

5 结语

目前,在原子尺度制备与器件的国际研究领域 呈现出中、欧、美三足鼎立的态势。美国、欧洲、加 拿大相继布局了"从原子到产品研究计划"、"从原 子到产品的可靠性"、"机器学习的原子构筑技术" 等重大项目,针对低维功能材料的原子尺度制造、 特性研究和原型器件构筑已开展了一定的前期研



- 图26 在 NbSe₂ 基底上构筑 Fe 原子链^[98]。(a) NbSe₂ 表面的 原子分辨相,具有电荷密度波(CDW)的区域用带颜色 圆圈标出;(b)形貌图展示了获得 Fe 原子链的原子操 纵步骤;(c)Fe 单原子、双原子、三原子的 STM 图像 和 YSR 杂化的示意图;(d) Fe 长原子链的形貌图,黄色 网格给出和 Fe 原子链最相关的 CDW 位置
- Fig. 26 Assembly of Fe chains on NbSe₂^[98]. (a) Atomic-resolution topography of a clean NbSe₂ surface. Regions with CDW patterns are indicated in colored circles. (b) Topography images illustrating the sequence of atomic manipulation steps to obtain an Fe chain. (c) STM images of Fe monomer, dimer, and trimer along with a schematic illustration of YSR hybridization. YSR wave functions of the monomers (taken as Gaussian shaped) with red and blue indicating positive and negative amplitude in overall hybridized wave function ψ (with ψ^2 shown in purple). (d) Topography of a long chain. The yellow grids illustrate the position of CDW maxima relative to the atoms of the chain



- 图27 利用机器学习算法自动探测和调整 STM 针尖的扫描 质量,通过对氢原子吸附的 Si 表面进行表面悬挂键异 常状态的识别实验,准确度最高可达 99%^[99]
- Fig. 27 Autonomous STM tip sharpening used with atom-scale patterning by the machine learning methods. On the technologically relevant hydrogen-terminated silicon surface, the recognization accuracy of abnormalities in the appearance of surface dangling bonds is improved beyond 99% by using multiple points of comparison and majority voting ^[99]

究。中国从 2016 年起, 科学技术部、国家自然科学 基金委以及中国科学院都围绕该方向进行了一定 的布局。和国外已经组建的以新材料、新器件为出 口的原子制造研究中心甚至公司相比, 国内目前主 要是通过课题组、研究院所合作完成这一工作, 无 法体现中国科研体制集中力量办大事的特点。鉴 于本领域特点, 单个课题组已无法独立完成材料设 计、制备、表征、物性调控、器件制备的全流程工作, 将来可以通过组建全国重点实验室、重大专项项目 等途径, 组织并稳定支持一批规模化、建制化的研 究队伍, 通过对本领域全链条研究, 占领本领域科 学制高点, 并尽早实现基于原子尺度精准制造的未 来信息功能器件产业化。

另外,在中国开展原子制造技术研发过程中, "原子制造"涉及的相关装备存在卡脖子问题。基 于原子尺度精准制备和结构调控,构建未来信息功 能器件的发展策略是在单原子精度上实现原子排 列、电子态、自旋序等特性的精准构建和功能化。 无论通过人工量子晶格的针尖操控构筑,还是通过 超高真空 MBE 生长, 抑或半导体中孤立掺杂原子 和建立激光冷原子体系,都需要高精尖科研仪器装 备。目前无论是"自下而上"原子制造所需的扫描 探针显微镜、高质量超高分子束外延系统,还是"自 上而下"原子级精准刻蚀的设备等高尖端科研仪器 装备都面临被美国、德国、日本等国家禁运的"卡 脖子"问题。科学技术部、国家自然科学基金委、中 国科学院已经在相关领域部署了重大科研仪器设 备研制专项,并取得了若干突破。但距离高端科研 装备实现全部国产化替代,仍有较长的距离。

总之,针对未来新型信息器件的新原理及其构 筑方法,中国科技工作者需要发展原创性的低维材 料、人工量子晶格和异质结构的原子尺度精准制造 方法,突破原子尺度制备材料的关键技术难点,解 决原子尺度精准的材料制备及物性表征、信息器件 构筑及功能精准调控的方法和技术等核心科学问 题。以重大科学前沿问题为导向,整合在低维材料、 物理和器件等研究领域的优势力量,发挥集体攻关 优势,在新型信息存储和逻辑运算等器件方面取得 重大科学突破,研制一批原创的原子制造科研装备。 抢占"信息功能器件牵引的精准原子制造"这一国 际研究高地,继而成为原子制造领域的引领者。在 这个过程中,需要凝聚一批强有力的研究群体,锻 造核心研究力量、发展关键技术,为国家提供面向 未来原子制造时代的人才储备和知识储备、技术支 撑和科学研究基础。这对实现科技强国的战略目 标具有重要意义。

致谢:感谢西安交通大学的潘毅教授,中国科 学院物理研究所的杨锴特聘研究员、陈辉副研究员、 李更副研究员和杜世萱研究员,湖南大学秦志辉教 授,昆明理工大学蔡金明教授在文献整理、内容修 订方面的大力帮助。感谢科技部重点研发计划项 目(2022YFA1204100)和国家自然科学基金项目 (61888102)的大力支持。

参考文献

- [1] Kastner M A. Artificial atoms[J]. Physics Today, 1993, 46(1): 24–31
- [2] Ashoori R C. Electrons in artificial atoms[J]. Nature, 1996, 379(6564): 413–419
- [3] Eigler D M, Schweizer E K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope[J]. Nature, 1990, 344(6266): 524–526
- Xu X Z, Zhang Z H, Dong J C, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil[J]. Science Bulletin, 2017, 62(15): 1074–1080
- [5] Liu C, Xu X Z, Qiu L, et al. Kinetic modulation of graphene growth by fluorine through spatially confined decomposition of metal fluorides[J]. Nature Chemistry, 2019, 11(8): 730–736
- Zhang Z B, Qi J J, Zhao M Z, et al. Scrolled production of large-scale continuous graphene on copper foils[J].
 Chinese Physics Letters, 2020, 37(10): 108101
- [7] Wang L, Xu X Z, Zhang L N, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper[J]. Nature, 2019, 570(7759): 91–95
- [8] Li T T, Guo W, Ma L, et al. Epitaxial growth of waferscale molybdenum disulfide semiconductor single crystals on sapphire[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(11): 1201–1207
- [9] Wang J H, Xu X Z, Cheng T, et al. Dual-coupling-guided epitaxial growth of wafer-scale single-crystal WS₂ monolayer on vicinal a-plane sapphire[J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(1): 33–38
- [10] Choi S H, Kim H J, Song B, et al. Epitaxial single-crystal growth of transition metal dichalcogenide monolayers via the atomic sawtooth Au surface[J]. Advanced Materials, 2021, 33(15): 2006601

- [11] Wang Q Q, Li N, Tang J, et al. Wafer-scale highly oriented monolayer MoS₂ with large domain sizes[J]. Nano Letters, 2020, 20(10): 7193–7199
- Zhou J D, Zhu C, Zhou Y, et al. Composition and phase engineering of metal chalcogenides and phosphorous chalcogenides[J]. Nature Materials, 2023, 22(4): 450–458
- [13] Kol'tsov S I, Aleskovskii V B. Interaction of titanium tetrachloride with silica gel[J]. Zh Prikl Khim, 1967, 40: 907
- [14] Kol'tsov S I. Preparation and investigation of the products of interaction between titanium tetrachloride and silica gel[J]. Zh Prikl Khim, 1969, 42(5): 1023–1028
- [15] Suntola T, Antson J. Method for producing compound thin films: US 4058430A[P]. 1977
- Leskelä M, Ritala M. Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges[J].
 Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(45): 5548–5554
- [17] Knisley T J, Kalutarage L C, Winter C H. Precursors and chemistry for the atomic layer deposition of metallic first row transition metal films[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2013, 257(23-24): 3222–3231
- [18] Eigenfeld N T, Gray J M, Brown J J, et al. Ultra-thin 3D nano-devices from atomic layer deposition on poly-imide[J]. Advanced Materials, 2014, 26(23): 3962–3967
- [19] Griffiths M B E, Pallister P J, Mandia D J, et al. Atomic layer deposition of gold metal[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(1): 44–46
- [20] Kerrigan M M, Klesko J P, Winter C H. Low temperature, selective atomic layer deposition of cobalt metal films using bis(1, 4-di-*tert*-butyl-1, 3-diazadienyl)cobalt and alkylamine precursors[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(17): 7458–7466
- [21] Ovanesyan R A, Filatova E A, Elliott S D, et al. Atomic layer deposition of silicon-based dielectrics for semiconductor manufacturing: current status and future outlook[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 2019, 37(6): 060904
- [22] Longo E, Mantovan R, Cecchini R, et al. ALD growth of ultra-thin Co layers on the topological insulator Sb₂Te₃[J]. Nano Research, 2020, 13(2): 570–575
- [23] Cao K, Cai J M, Chen R. Inherently selective atomic layer deposition and applications[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(6): 2195–2207
- [24] Chen R, Kim H, McIntyre P C, et al. Achieving area-se-

lective atomic layer deposition on patterned substrates by selective surface modification[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(19); 191910

- [25] Wojtecki R, Mettry M, Fine Nathel N F, et al. Fifteen nanometer resolved patterns in selective area atomic layer deposition—defectivity reduction by monolayer design[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(44): 38630–38637
- [26] Dimiev A, Kosynkin D V, Sinitskii A, et al. Layer-bylayer removal of graphene for device patterning[J]. Science, 2011, 331(6021): 1168–1172
- [27] Faraz T, Roozeboom F, Knoops H C M, et al. Atomic layer etching: what can we learn from atomic layer deposition?[J]. J. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(6): N5023–N5032
- [28] Kim K S, Ji Y J, Nam Y, et al. Atomic layer etching of graphene through controlled ion beam for graphenebased electronics[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 2462
- [29] Wang M, Fu L, Gan L, et al. CVD growth of large area smooth-edged graphene nanomesh by nanosphere lithography[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1238
- [30] Kane B E. A silicon-based nuclear spin quantum computer[J]. Nature, 1998, 393(6681): 133–137
- [31] Huang W, Yang C H, Chan K W, et al. Fidelity benchmarks for two-qubit gates in silicon[J]. Nature, 2019, 569(7757): 532–536
- [32] Philips S G J, Mądzik M T, Amitonov S V, et al. Universal control of a six-qubit quantum processor in silicon[J]. Nature, 2022, 609(7929): 919–924
- [33] Xue X, Russ M, Samkharadze N, et al. Quantum logic with spin qubits crossing the surface code threshold[J]. Nature, 2022, 601(7893): 343–347
- [34] Xie T Y, Zhao Z Y, Xu S Y, et al. 99.92%-Fidelity CNOT gates in solids by noise filtering[J]. Physical Review Letters, 2023, 130(3): 030601
- [35] Hänsch T W, Schawlow A L. Cooling of gases by laser radiation[J]. Optics Communications, 1975, 13(1): 68–69
- [36] Chu S, Hollberg L, Bjorkholm J E, et al. Three-dimensional viscous confinement and cooling of atoms by resonance radiation pressure[J]. Physical Review Letters, 1985, 55(1): 48–51
- [37] Chu S, Bjorkholm J E, Ashkin A, et al. Experimental observation of optically trapped atoms[J]. Physical Review Letters, 1986, 57(3): 314–317
- [38] Raab E L, Prentiss M, Cable A, et al. Trapping of neu-

- [39] Reichel J, Bardou F, Dahan M B, et al. Raman cooling of Cesium below 3 nK: New approach inspired by Lévy flight statistics[J]. Physical Review Letters, 1995, 75(25): 4575–4578
- [40] Browaeys A, Lahaye T. Many-body physics with individually controlled Rydberg atoms[J]. Nature Physics, 2020, 16(2): 132–142
- [41] Kaufman A M, Ni K K. Quantum science with optical tweezer arrays of ultracold atoms and molecules[J]. Nature Physics, 2021, 17(12): 1324–1333
- [42] Meng Z M, Wang L W, Han W, et al. Atomic Bose–Einstein condensate in twisted-bilayer optical lattices[J]. Nature, 2023, 615(7951): 231–236
- [43] Cho A Y, Arthur J R. Molecular beam epitaxy[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1975, 10: 157–191
- [44] Chung Y J, Rosales K A V, Baldwin K W, et al. Ultrahigh-quality two-dimensional electron systems[J]. Nature Materials, 2021, 20(5): 632–637
- [45] Feng B J, Ding Z J, Meng S, et al. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111)[J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3507–3511
- [46] Meng L, Wang Y L, Zhang L Z, et al. Buckled silicene formation on Ir(111)[J]. Nano Letters, 2013, 13(2): 685–690
- [47] Li L F, Lu S Z, Pan J B, et al. Buckled germanene formation on Pt(111)[J]. Advanced Materials, 2014, 26(28): 4820–4824
- [48] Zhu F F, Chen W J, Xu Y, et al. Epitaxial growth of twodimensional stanene[J]. Nature Materials, 2015, 14(10): 1020–1025
- [49] Deng J L, Xia B Y, Ma X C, et al. Epitaxial growth of ultraflat stanene with topological band inversion[J]. Nature Materials, 2018, 17(12): 1081–1086
- [50] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, et al. Experimental realization of two-dimensional boron sheets[J]. Nature Chemistry, 2016, 8(6): 564–568
- [51] Li L F, Wang Y L, Xie S Y, et al. Two-dimensional transition metal honeycomb realized: Hf on Ir(111)[J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4671–4674
- [52] Li L K, Yu Y J, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 372–377
- [53] Zhang J L, Zhao S T, Han C, et al. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional phosphorus[J]. Nano Letters, 2016, 16(8):

4903-4908

- [54] Wu X, Shao Y, Liu H, et al. Epitaxial growth and airstability of monolayer antimonene on PdTe₂[J]. Advanced Materials, 2017, 29(11): 1605407
- [55] Zhu S Y, Shao Y, Wang E, et al. Evidence of topological edge states in buckled antimonene monolayers[J].
 Nano Letters, 2019, 19(9): 6323–6329
- [56] Li G, Zhang L, Wu X, et al. Stable Silicene in Graphene/Silicene Van der Waals Heterostructures[J]. Advanced Materials, 2018, 30(16): 1804650
- [57] Farwick zum Hagen F H, Zimmermann D M, Silva C C, et al. Structure and growth of hexagonal boron nitride on Ir(111)[J]. ACS Nano, 2016, 10(12): 11012–11026
- [58] Garnica M, Schwarz M, Ducke J, et al. Comparative study of the interfaces of graphene and hexagonal boron nitride with silver[J]. Physical Review B, 2016, 94(15): 155431
- [59] Schwarz M, Riss A, Garnica M, et al. Corrugation in the weakly interacting hexagonal-BN/Cu(111) system: structure determination by combining noncontact atomic force microscopy and x-ray standing waves[J]. ACS Nano, 2017, 11(9): 9151–9161
- [60] Sørensen S G, Füchtbauer H G, Tuxen A K, et al. Structure and electronic properties of *in situ* synthesized single-layer MoS₂ on a gold surface[J]. ACS Nano, 2014, 8(7): 6788–6796
- [61] Wang Y L, Li L F, Yao W, et al. Monolayer PtSe₂, a new semiconducting transition-metal-dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of Pt[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 4013–4018
- [62] Liu Z L, Wu X, Shao Y, et al. Epitaxially grown monolayer VSe₂: an air-stable magnetic two-dimensional material with low work function at edges[J]. Science Bulletin, 2018, 63(7): 419–425
- [63] Liu Z L, Lei B, Zhu Z L, et al. Spontaneous formation of 1D pattern in monolayer VSe₂ with dispersive adsorption of Pt atoms for HER catalysis[J]. Nano Letters, 2019, 19(8): 4897–4903
- [64] Gao L, Sun J T, Lu J C, et al. Epitaxial growth of honeycomb monolayer CuSe with dirac nodal line fermions[J]. Advanced Materials, 2018, 30(16): 1707055
- [65] Dong L, Wang A W, Li E, et al. Formation of two-dimensional AgTe monolayer atomic crystal on Ag(111) substrate[J]. Chinese Physics Letters, 2019, 36(2): 028102
- [66] Liu B, Liu J, Miao G Y, et al. Flat AgTe honeycomb monolayer on Ag(111)[J]. The Journal of Physical

Chemistry Letters, 2019, 10(8): 1866–1871

- [67] Lin X, Lu J C, Shao Y, et al. Intrinsically patterned twodimensional materials for selective adsorption of molecules and nanoclusters[J]. Nature Materials, 2017, 16(7): 717–721
- [68] Lv H F, Chen C Y, Li W B, et al. Selective binding and periodic arrangement of magic boron clusters on monolayer borophene[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, 120(11): e2215131120
- [69] Gou J, Bai H, Zhang X L, et al. Two-dimensional ferroelectricity in a single-element bismuth monolayer[J]. Nature, 2023, 617(7959): 67–72
- [70] Guo Q M, Qin Z H, Liu C D, et al. Bias dependence of apparent layer thickness and Moiré pattern on NaCl/Cu(001)[J]. Surface Science, 2010, 604(19-20): 1820–1824
- [71] Beinik I, Barth C, Hanbücken M, et al. KCl ultra-thin films with polar and non-polar surfaces grown on Si(111)7 ×7[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8223
- [72] Quate C F. Switch to atom control[J]. Nature, 1991, 352(6336): 571
- [73] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface[J]. Science, 1993, 262(5131): 218–220
- [74] Gu Q J, Liu N, Zhao W B, et al. Regular artificial nanometer-scale structures fabricated with scanning tunneling microscope[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(14): 1747–1749
- [75] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas[J]. Nature, 1993, 363(6429): 524–527
- [76] Gomes K K, Mar W, Ko W, et al. Designer Dirac fermions and topological phases in molecular graphene[J]. Nature, 2012, 483(7389): 306–310
- [77] Tamai A, Meevasana W, King P D C, et al. Spin-orbit splitting of the Shockley surface state on Cu(111)[J].
 Physical Review B, 2013, 87(7): 075113
- [78] Slot M R, Gardenier T S, Jacobse P H, et al. Experimental realization and characterization of an electronic Lieb lattice[J]. Nature Physics, 2017, 13(7): 672–676
- [79] Collins L C, Witte T G, Silverman R, et al. Imaging quasiperiodic electronic states in a synthetic Penrose tiling[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15961
- [80] Kempkes S N, Slot M R, Freeney S E, et al. Design and characterization of electrons in a fractal geometry[J]. Nature Physics, 2019, 15(2): 127–131

- [81] Kempkes S N, Slot M R, van den Broeke J J, et al. Robust zero-energy modes in an electronic higher-order topological insulator[J]. Nature Materials, 2019, 18(12): 1292–1297
- [82] Freeney S E, van den Broeke J J, Harsveld van der Veen A J J, et al. Edge-dependent topology in kekulé lattices[J]. Physical Review Letters, 2020, 124(23): 236404
- [83] Pan Y, Yang J S, Erwin S C, et al. Reconfigurable quantum-dot molecules created by atom manipulation[J]. Physical Review Letters, 2015, 115(7): 076803
- [84] Li Q L, Li X X, Miao B F, et al. Kondo-free mirages in elliptical quantum corrals[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1400
- [85] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y, et al. Atomically precise, custom-design origami graphene nanostructures[J]. Science, 2019, 365(6457): 1036–1040
- [86] Yang K, Paul W, Phark S H, et al. Coherent spin manipulation of individual atoms on a surface[J]. Science, 2019, 366(6464): 509–512
- [87] Yang K, Phark S H, Bae Y, et al. Probing resonating valence bond states in artificial quantum magnets[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 993
- [88] Custance O, Perez R, Morita S. Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(12): 803–810
- [89] Sugimoto Y, Pou P, Custance O, et al. Complex patterning by vertical interchange atom manipulation using atomic force microscopy[J]. Science, 2008, 322(5900): 413-417
- [90] Pinilla-Cienfuegos E, Mañas-Valero S, Navarro-Moratalla E, et al. Local oxidation nanolithography on metallic transition metal dichalcogenides surfaces[J]. Applied Sciences, 2016, 6(9): 250
- [91] Hirjibehedin C F, Lutz C P, Heinrich A J. Spin coupling in engineered atomic structures[J]. Science, 2006, 312(5776): 1021–1024
- [92] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, et al. Atom-byatom engineering and magnetometry of tailored nanomagnets[J]. Nature Physics, 2012, 8(6): 497–503
- [93] Choi D J, Lorente N, Wiebe J, et al. Colloquium: atomic spin chains on surfaces[J]. Reviews of Modern Physics, 2019, 91(4): 041001
- [94] Huff T, Labidi H, Rashidi M, et al. Binary atomic silicon logic[J]. Nature Electronics, 2018, 1(12): 636–643
- [95] Kalff F E, Rebergen M P, Fahrenfort E, et al. A kilobyte rewritable atomic memory[J]. Nature Nanotechnology,

2016, 11(11): 926-929

- [96] He Y, Gorman S K, Keith D, et al. A two-qubit gate between phosphorus donor electrons in silicon[J]. Nature, 2019, 571(7765): 371–375
- [97] Kiraly B, Knol E J, van Weerdenburg W M J, et al. An atomic Boltzmann machine capable of self-adaption[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(4): 414–420
- [98] Liebhaber E, Rütten L M, Reecht G, et al. Quantum spins and hybridization in artificially-constructed chains

of magnetic adatoms on a superconductor[J]. Nature Communications, 2022, 13(1); 2160

- [99] Rashidi M, Wolkow R A. Autonomous scanning probe microscopy *in situ* tip conditioning through machine learning[J]. ACS Nano, 2018, 12(6): 5185–5189
- [100] Gordon O, D'Hondt P, Knijff L, et al. Scanning tunneling state recognition with multi-class neural network ensembles[J]. Review of Scientific Instruments, 2019, 90(10): 103704

文章简介

制造技术的不断迭代发展带来了材料、工具和器件性能的飞跃,也推动着人类技术的进步。微纳制造技术 极大地促进了信息技术的发展。未来信息器件朝着更小尺寸、更低功耗、更高性能的方向发展,其制造技 术必将进入到原子尺度,原子及近原子尺度的制造已经成为当前科学、技术和产业界共同关注的前沿研究 热点。原子尺度制造精度的提升将不再是常规制造技术的线性微缩,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。本文综述了有望发展为规模化原子制造技术的一些制备方 法,如分子束外延技术、扫描探针操纵技术、化学气相制备技术、原子级刻蚀技术等,介绍了部分原子制造 技术在新型低维材料制备、人工量子结构的构筑、原子级精准构筑量子信息器件等方面的最近研究进展, 同时分析了发展面向未来信息器件的原子制造技术所面临的难题,展望了原子制造技术的应用前景和发展 趋势。我们期待面向未来信息器件的原子制造技术能够得到进一步的重视和飞跃性的发展,能够开发出高 效率、高精度、规模化的原子制造技术,为人类快速进入智能时代提供强有力的支持。

通讯作者介绍



杨海涛,中国科学院物理研究所研究员,博士生导师,纳米物理与器件实验室 N12 课题组组长,国家重点研发计划"纳米前沿"重点专项首席科学家。杨海涛研究员长期从事新型低维纳米材料的制备和物性研究,在高质量低维材料制备、关联电子态和自旋态等领域开展了深入研究,近期重点开展了笼目结构材料体系的超导和关联电子态的研究,取得了一系列具有重要国际影响的原创性成果。在 Nature 及 Nat. Mater.等高水平期刊发表SCI 文章 100 余篇,h 因子 31。现任中国物理学会应用物理前沿推介委员会副主任。

团队介绍

研究团队依托中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心,长期致力于新型低维纳米材料的 制备、物性和功能器件研究。主要利用化学气相和分子束外延的方法制备高质量的超导、拓扑半金属等低 维纳米材料,重点研究非常规超导机制、量子自旋液体、量子反常霍尔效应、配对密度波、轨道序等低维关 联电子物性,探索构筑超导自旋电子学、超导隧穿异质结、铁电隧穿异质结等原理性器件。近五年取得的 研究成果包括:在高质量笼目结构超导体中首次发现配对密度波,同时发现其电荷密度波新的电荷调制机 制、层间有序化电子态对费米面的影响、时间反演对称性破缺的起源等;在 Ti 掺杂的笼目超导体中观察到 其电荷密度波和非常规超导电性的演化规律;在笼目结构磁性外尔半金属中首次提出"自旋轨道极化子"概 念;利用分子束外延方法构筑出高质量大面积单层石墨烯单晶与 Ru 基底间的 SiO₂绝缘插层、转角硅烯-石 墨烯异质结、新型二维原子晶体材料 Si₉C₁₅,实现了双层石墨烯中可打开较大能隙的硅烯插层;基于原子级 锐利界面构筑出超快浮栅非易失存储器(20 ns)。