



## 基于原子操纵技术的人工量子结构研究

李宇昂 吴迪 王栋立 胡昊 潘毅

### Investigation of artificial quantum structures constructed by atom manipulation

Li Yu-Ang Wu Di Wang Dong-Li Hu Hao Pan Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 020701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201501

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201501>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

#### 二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

#### 超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

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

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

#### Bi (110)薄膜在NbSe<sub>2</sub>衬底上的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy research of Bi(110) thin films grown on NbSe<sub>2</sub>

物理学报. 2018, 67(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180977>

#### 表/界面水的扫描探针技术研究进展

Recent advances in probing surface/interfacial water by scanning probe microscopy

物理学报. 2019, 68(1): 016802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182201>

#### 基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope

物理学报. 2018, 67(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347>

## 专题—原子制造：基础研究与前沿探索

## 基于原子操纵技术的人工量子结构研究\*

李宇昂<sup>1)</sup> 吴迪<sup>1)</sup> 王栋立<sup>1)</sup> 胡昊<sup>2)</sup> 潘毅<sup>1)†</sup>

1) (西安交通大学材料学院, 自旋电子材料与量子器件研究中心, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

2) (西安交通大学前沿科学技术研究院, 西安 710049)

(2020年9月9日收到)

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

**关键词:** 扫描隧道显微镜, 原子操纵, 量子结构, 局域电子态**PACS:** 07.79.Cz, 81.16.Ta, 81.07.-b, 73.21.-b**DOI:** 10.7498/aps.70.20201501

## 1 引言

具有显著量子效应的微观结构,简称量子结构,因其丰富的新颖物性和器件应用前景成为近些年的重要研究对象.对其量子效应的深入理解往往要求人们能够实现原子精度的精准测量,而对其结构设计、物性调控、以及在器件中的应用还要求进一步实现原子精度的精准构筑或原子精度的制造.具体来讲,就是通过量子结构中格点单元、晶格常数、对称性等结构要素的控制,来实现来对其局域电子结构、自旋序、量子结构间耦合等物性要素的调控,进而获得新奇物性的实验发现或验证,同时为将来工业应用提供可能的技术方案.基于扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)

的原子(分子)操纵技术是该领域的一种独特而重要的研究手段,它利用探针与衬底表面构筑单元(原子或分子)的高度局域作用力锚定单个构筑单元,通过探针亚埃米级的三维移动实现精确搬运,从而满足了原子尺度精准构筑的要求.

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

\* 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB30000000)、国家自然科学基金(批准号: 11704303)和国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0206202)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [yi.pan@xjtu.edu.cn](mailto:yi.pan@xjtu.edu.cn)

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

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

STM 原子操纵技术本身也在不断发展中. 一方面纵向操纵或单原子刻蚀技术逐渐成熟, 使得半导体衬底上功能性量子结构的研究得以进行, 例如 Si, Ge, InAs 等表面的结构<sup>[25-27,29-33]</sup>; 另一方面结合自旋极化扫描隧道显微镜 (spin polarized-STM, SP-STM)<sup>[34-36]</sup>、电子自旋共振扫描隧道显微镜 (electron spin resonance-STM, ESR-STM)<sup>[37]</sup>、原子操纵技术进一步应用于人工磁性量子结构的单自旋调控研究. 此外, 计算机辅助的自动操纵

技术的初步实现<sup>[38-42]</sup>, 为未来高效率、大规模、高复杂度人工量子结构提供了可能. 2016 年, 荷兰 Delft 科技大学的 Otte 研究组<sup>[39]</sup>使用自动化操纵技术演示了 500 Tb/in<sup>2</sup> ( $1 \text{ in}^2 = 0.00064516 \text{ m}^2$ ) 的高密度可擦除信息存储器件.

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

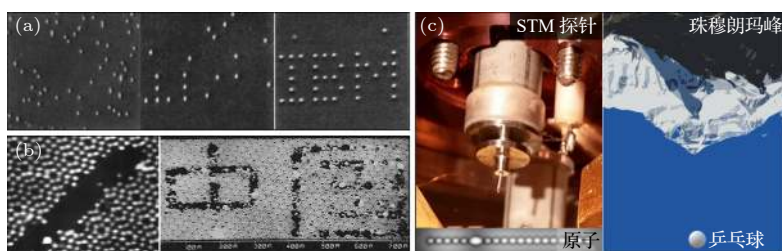


图 1 (a) Ni(110) 表面散乱 Xe 原子经 STM 针尖操纵改变吸附位置, 形成有序的“IBM”字样结构<sup>[1]</sup>; (b) Si(111)  $7 \times 7$  表面经 STM 针尖刻蚀形成沟槽结构<sup>[28]</sup>和“中国”字样结构; (c) STM 探针 (W 丝直径约  $2 \times 10^{-4} \text{ m}$ ) 与 InAs(111)A 表面 In 增原子<sup>[26]</sup> (间距约  $9 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) 的尺度比例近似于珠穆朗玛峰 (约  $9 \times 10^3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

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

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

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

本综述主要介绍 STM 原子操纵方法以及基于该方法的人工量子结构与器件研究进展. 从第 2 节开始, 首先介绍原子操纵方法的发展过程和技术要点, 然后从表面态电子晶格能带调控、磁性原子晶格自旋序调控、基于量子效应的信息存储与逻辑运算、单原子原型器件等方面介绍当前最新研究进展. 最后讨论单原子刻蚀和自动原子操纵技术并展望其应用前景和发展趋势. 篇幅所限, 本文对有机

分子操纵和分子器件构筑研究未曾涉及, 相关进展可以参考其他综述文章<sup>[54,55]</sup>.

## 2 STM 原子操纵原理与方法

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

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

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

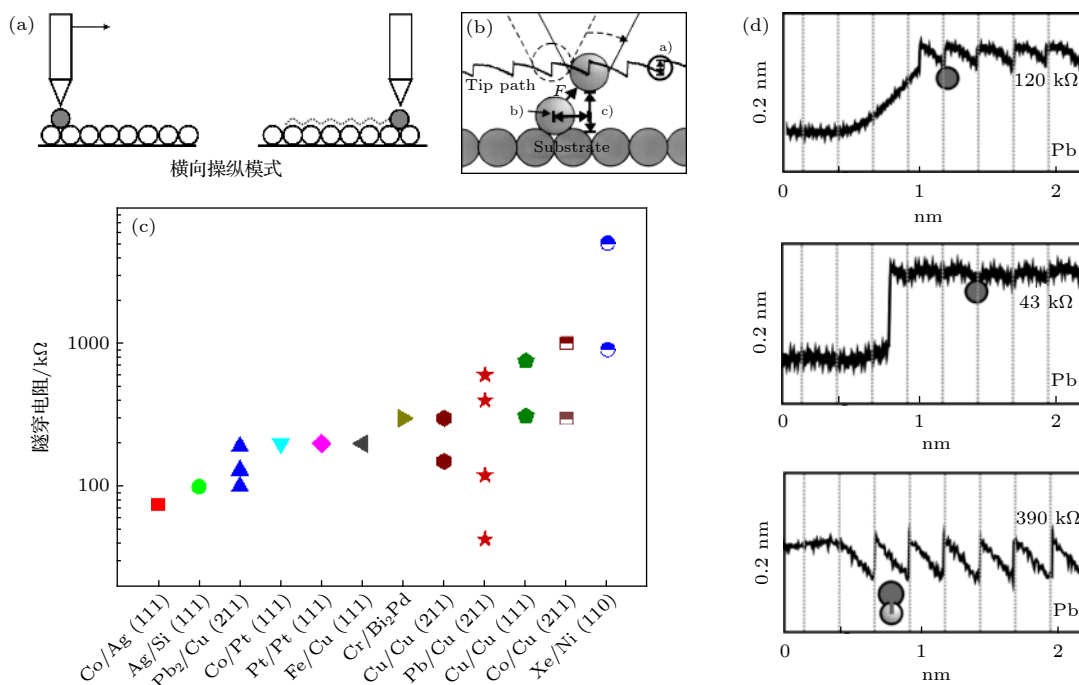


图 2 (a) 横向操纵过程示意图; (b) 横向操纵过程中针尖轨迹及针尖与表面原子之间相互作用示意图<sup>[3]</sup>; (c) 多种体系中横向原子操纵所需的隧穿电阻参数; (d) 拉动、滑动、推动 3 种横向操纵模式过程的针尖高度变化<sup>[58]</sup>

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

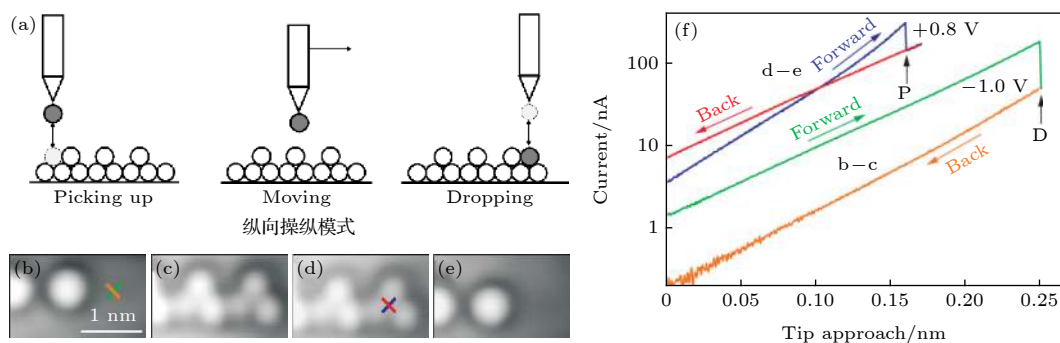


图 3 (a) 纵向操纵过程示意图; (b)—(e) InAs(111)A 表面 In 增原子纵向操纵具体步骤<sup>[60]</sup>; (b) 在 +0.8 V 偏压下, 控制针尖接近衬底标记处; (c) 针尖尖端 In 原子落于目标位置之后, 立即扫图得到的形貌图, 原标记处 3 个突起显示了放置的原子, 由于释放尖端原子后针尖变钝, 显示 3 个突起的形状; (d) 在 -1.0 V 偏压下, 控制钝针尖接近衬底标记处原子; (e) 针尖提起原标记处的原子后立即扫图得到形貌图, 原标记处原子消失, 钝针尖提起衬底原子后恢复尖锐状态; (f) 纵向原子操纵各个步骤中针尖高度变化的隧穿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

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

隧穿电阻如图 2(c) 所示. 可见对于特定体系, 实现原子操纵的典型隧穿电阻一般处在千欧至兆欧量级的一个范围, 电阻越小相互作用越强. 以 Cu(211) 表面的 Pb 原子为例, 横向操纵在 40—600 k $\Omega$  都可以实现. 其中 43 k $\Omega$  时由于针尖作用力较强, 原子运动的跳跃较为平缓; 而 120 k $\Omega$  时明显出现台阶式跳跃步进 (图 2(d)). 此外, 对于金属表面物理吸附的无机小分子如 CO 和惰性气体原子 Xe, 在兆欧级别隧穿电阻下仍然可以稳定操纵. 目前, 对金属原子或大分子的操纵大都在金属表面进行, 主要使用横向操纵模式. 这种操纵模式能够进行须满足两个必要条件: 1) 所操纵的原子或分子与衬底相互作用较小, 易于被 STM 探针针尖与所操纵对象之间的吸引或排斥力克服; 2) 衬底的势能面很平, 操纵对象的表面运动势垒很小, 易于在 STM 探针的诱导下持续定向运动.

然而在半导体表面, 由于以上两个条件无法满足, 导致横向原子操纵极为困难. 这是因为半导体材料表面重构或悬挂键的存在导致势能面起伏很大, 表面运动势垒很高. 因此在半导体表面进行可控原子操纵必须使用纵向操纵模式. 纵向操纵的必要条件是探针与操纵对象之间的相互作用大小适中, 即探针有足够的吸引作用把操纵对象提起, 但不至于作用太强无法将操纵对象重新放置于表面. 如图 3(a) 所示, 纵向原子操纵可分解为提起、移动和放下 3 个步骤. 以 InAs(111)A 表面的 In 增原子

操纵为例, 如图 3(b)—图 3(f) 所示, 当施加 +0.8 V 偏压, 控制针尖垂直接近单个 In 原子时, In 原子会在隧穿电流增大到 100 nA 左右时脱离表面被针尖抓起; 而施加 -1.0 V 偏压, 控制带有 In 原子的针尖接近衬底表面另外一个吸附位时, In 原子会在隧穿电流达到同等量级时脱离针尖落到目标位置. 这样就可以实现横向操纵难以做到的半导体表面远距离和跨越台阶的移动.

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

### 3 金属表面态电子晶格能带色散及拓扑态调控

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

表 1 横向操纵体系

Table 1. Systems for lateral manipulation.

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

表 2 纵向操纵体系

Table 2. Systems for vertical manipulation.

衬底/表面	操纵对象
Ge(刻蚀)	Ge <sup>[82]</sup>
Si(刻蚀)	Si <sup>[28,83-85]</sup>
MoS <sub>2</sub> (刻蚀)	S <sup>[86]</sup>
Si(111)	H <sup>[87,88]</sup>
Si(100)	H <sup>[44,45,89,90]</sup>
Ge(001)	H <sup>[16,91]</sup>
Ni(110)	Xe <sup>[92]</sup>
Cu(211)	Xe <sup>[61]</sup>
Cu(111)	CO <sup>[9,93]</sup>
Cu(211)	CO <sup>[58]</sup> , Xe <sup>[58]</sup>
InAs(111)	Im <sup>[23,26]</sup>
Cu <sub>2</sub> N/Cu(100)	Fe <sup>[94]</sup> , Ce <sup>[95]</sup>

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

早在 1930 年代, Shockley<sup>[97]</sup> 就在理论上预言某些金属单晶由于表面处平移对称性的缺失会产生仅存在于表面的表面态. 填充表面态的电子在材料表面形成二维电子气, 因此其色散关系为图 4(a) 中的抛物线型. 1993 年 Crommie 等<sup>[98]</sup> 和 Hasegawa 等<sup>[99]</sup> 分别用 STM 测量到了 Cu(111) 和 Au(111)

表面态在杂质原子或台阶边缘干涉形成的驻波. 其中 Cu(111) 上的驻波见图 4(b), 通过拟合不同能量表面态驻波的波长 (波矢) 与能量的关系, 得到了图 4(c) 所示的抛物线型色散关系, 与图 4(d) 中角分辨光电子能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 的直接测量结果吻合<sup>[100]</sup>.

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

图 4(j) 所示的无色散的平带是另一种特殊的能带结构. 因其中电子动能的湮灭会导致电子强关联效应近年来广受关注. 然而能产生平带的 Kagome, Lieb 等晶格材料比较少见, 且这类平带晶格往往只是母体材料的子晶格, 干净的平带体系在自然材料中非常稀少. 利用原子操纵方法构筑人工晶格的方法则可以提供干净且  $E_F$  可调控的平带晶格. Qiu 等<sup>[101]</sup> 从理论角度预测 Cu(111) 上 CO 体系可以实现人工 Lieb 晶格. Slot 等<sup>[11]</sup> 成功在实验室得到了图 4(k)—(m) 所示的平带电子结构. 如图 4(n) 所示, 实验结果和平带电子结构的紧局域态模拟一致, 表明抛物线型的表面态能带色散也可以被人工晶格构筑的特殊表面势调控而转变为无色散平带.

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

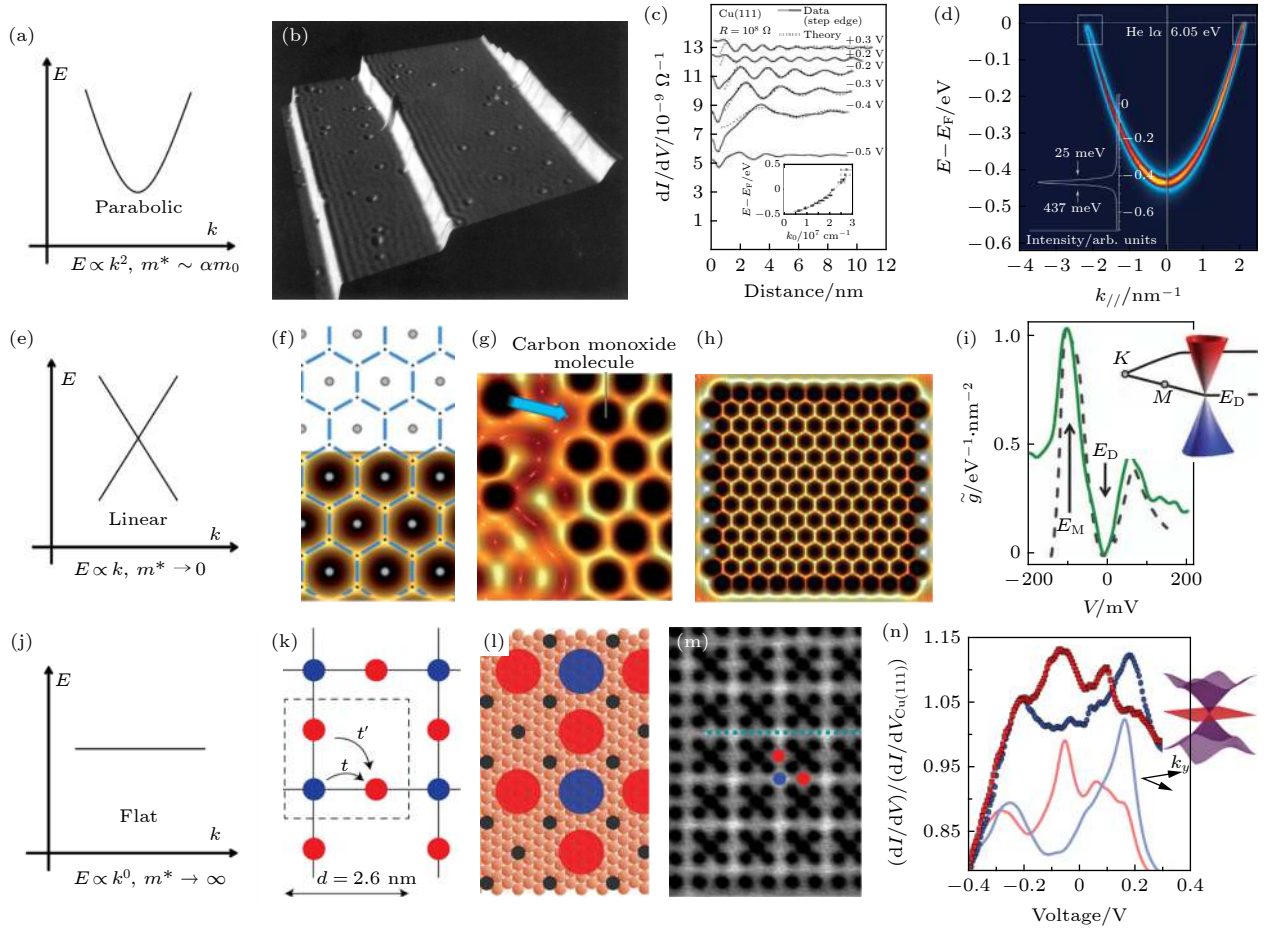


图 4 构筑不同对称性量子结构实现对金属表面态人工电子晶格能带色散的调控<sup>[9,11,98,100]</sup> (a)—(d) Cu(111) 表面态二维电子气的抛物线型色散能带; (b) Cu(111) 表面 STM 图像, 显示了表面态被杂质或台阶散射后相互干涉形成的驻波; (c) 不同能量表面态驻波波长随能量的变化, 其中插图为根据波长与能量关系拟合抛物线型色散关系; (d) ARPES 直接测量的 Cu(111) 表面态能带; (e)—(i) 在 Cu(111) 操纵 CO 分子构筑蜂巢型电子晶格, 实现线性色散能带; (f) 类石墨烯电子晶格的结构设计示意图; (g) 类石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

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

Collins 等<sup>[10]</sup> 在 Cu(111) 衬底上操纵 CO 分子构筑的 5 重对称性的准周期彭罗斯拼图结构, 为人们提供了研究二维准晶的局域电子态的体系. Kempkes 等<sup>[12]</sup> 在同样体系中构筑了图 5(d)—(f) 展示的三阶三角自相似分型晶格, 并预言该体系将来可作为人工模型晶格研究分数维晶格中的自旋序. 此外,

理论预言的某些拓扑电子态, 例如拓扑边界态和拓扑角态, 往往出现在具有特定对称性的有限晶格中<sup>[102]</sup>. 这样的体系也可以在 CO-Cu(111) 模型系统中通过构筑人工晶格来研究. 通过调控近邻跳跃参数, Kempkes 等<sup>[13]</sup> 构筑了具有稳定零能模角态的二阶拓扑绝缘体人工二维电子晶格 (见图 5(g)—(i)),

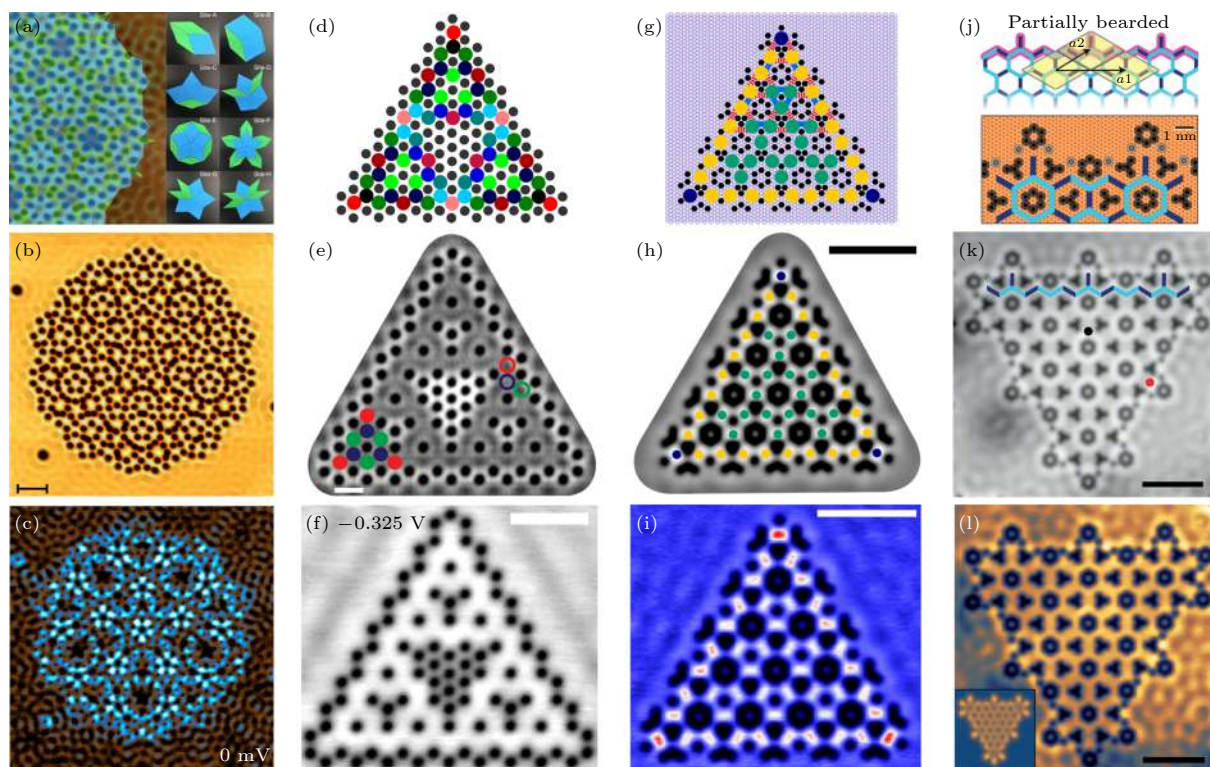


图5 利用原子操纵在 Cu(111)-CO 体系中实现的准周期结构、分形结构、具有拓扑量子态人工电子晶格<sup>[10,12-14]</sup> (a)–(c) 彭罗斯贴砖结构的准周期人工晶格; (a) 彭罗斯贴砖准周期结构示意图及 CO 分子构成的准周期晶格设计图, 右: 构成该结构的 8 种单元; (b) 人工晶格准周期结构 STM 形貌图, 比例尺为 5 nm; (c) 人工晶格准周期结构态密度 map 图; (d)–(f) 分形结构人工晶格; (d) CO 分子构成的三阶 (generation) 谢尔宾斯基三角的分形结构晶格设计图; (e) 对应的人工晶格 STM 形貌图, 比例尺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

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

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

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

## 4 半导体衬底表面人工量子点及量子点分子

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

半导体材料的表面往往有自发形成的重构结构或未饱和的悬挂键, 这些特点为 STM 原子操



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

目前见诸报道的原子操纵半导体衬底包括 Si, Ge, GaAs, InAs 等. 其中 Fölsch 研究组 [23-27,60,104] 对 InAs(111)A 表面以物理吸附的 In 增原子为单元的纵向操纵人工量子结构做了系统性的研究. InAs(111)A 表面为 In 终止面, 其中 25% 的 In 原子缺失形成能量稳定的  $2 \times 2$  重构表面, 其结构模型见图 6(a). 该衬底表面一般需要在商用晶体衬底通过超高真空清洁及分子束外延制备. 表面制备过程会自发存在少量物理吸附的带有 +1 电荷的 In 原子, 如图 6(b) 所示. 利用第 2 节介绍的纵向操纵办法可以实现以这些 In 原子为单元的精确的人工结构. 带有正电荷的 In 原子会在吸附位诱导

产生局域势阱, 束缚于势阱的电子就会形成一个人工量子点. 不但人工量子点的位置和形状可以通过原子操纵精确控制, 量子点之间的耦合也可以精确调控. 利用这种办法, 他们在 III-V 族半导体 InAs(111)A 表面成功构筑了相互耦合的量子点形成的量子点分子 [25]. 图 6(d),(e) 分别展示了由两个 In<sub>6</sub> 量子点组成的线性量子点分子和由 3 个 In<sub>6</sub> 组成的三重对称量子点分子. 其态密度分布图清楚地显示了量子点分子的成键态、反键态, 揭示了量子点之间的耦合.

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

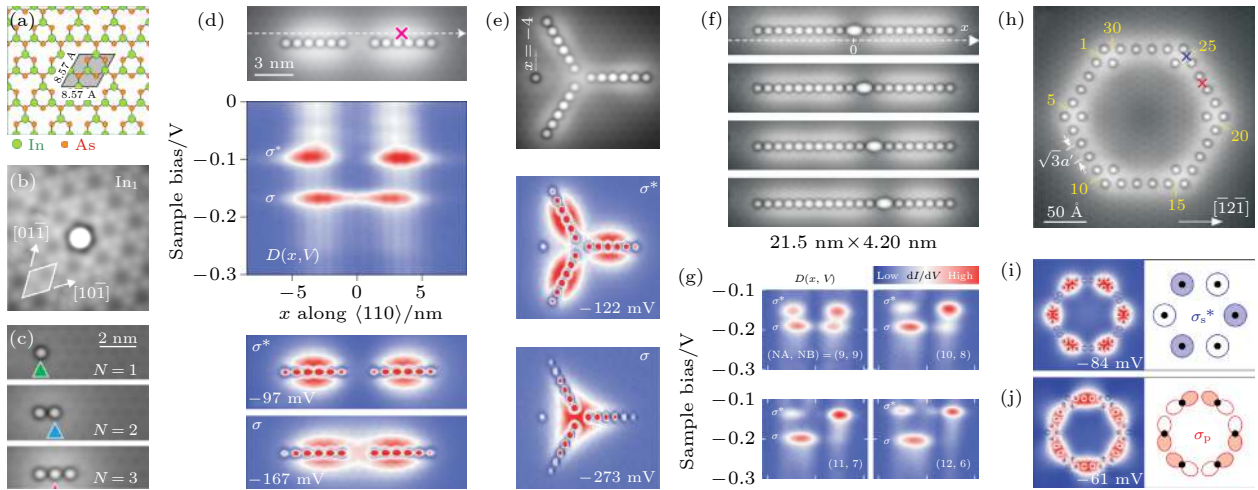


图 6 半导体表面构筑的人工量子点、量子点分子 [23,25-27] (a) InAs(111)A 面  $2 \times 2$  重构结构示意图; (b) 表面吸附的单个 In 原子; (c) 利用纵向原子操纵构筑 In 原子链形成的量子点; (d) 上: 两个 In<sub>6</sub> 量子点组成的量子点分子; 中: 沿上图白色虚线测量的随能量变化的态密度 map 图, 显示了量子点分子的成键态 ( $\sigma$ ) 和反键态 ( $\sigma^*$ ); 下: 成键态和反键态对应能量上态密度 map 图; (e) 三个量子点组成的三重对称量子点分子及其反键态 ( $\sigma^*$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

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

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

### 5 磁性人工量子结构及单自旋调控

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

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

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

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

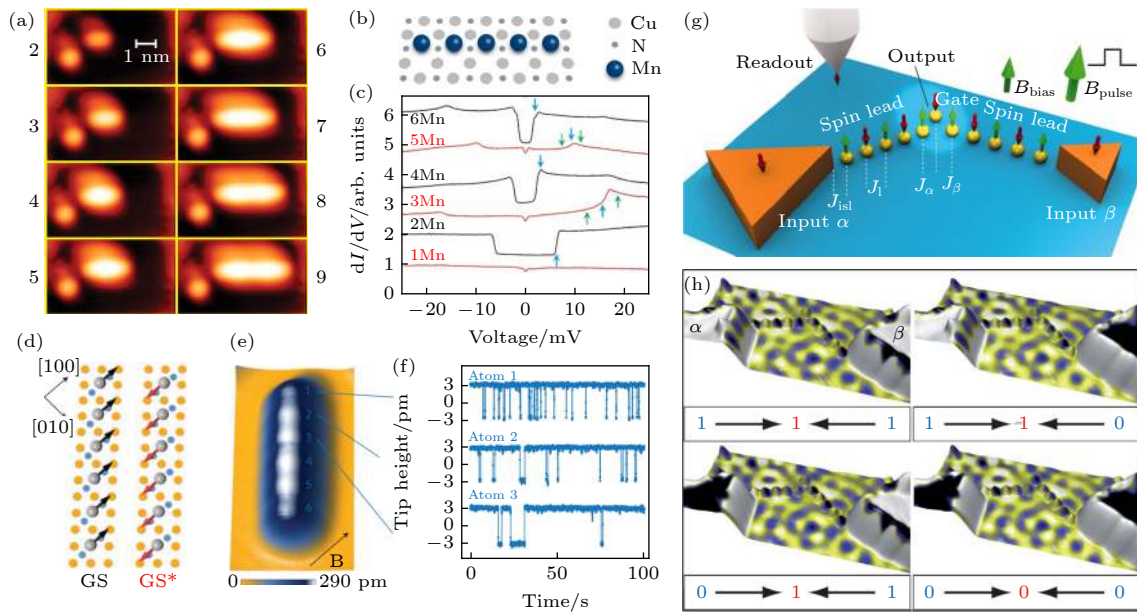


图 7 磁性原子构成的人工量子结构<sup>[78,94,105]</sup> (a)—(c) CuN 衬底上人工构筑的不同长度 Mn 原子链; (a) STM 形貌图 (10 mV, 0.1 nA); (b) 模型示意图; (c)  $dI/dV$  谱; (d)—(f) CuN 衬底上人工构筑的铁磁耦合 Fe<sub>6</sub> 原子链; (d) 模型示意图; (e) SP-STM 形貌图 (2.5 nm × 4.5 nm, 4.2 mV, 20 pA), 磁场方向沿 [100], 大小 200 mT; (f) 直线所示位置的  $Z(t)$  谱; (g)—(h) 人工原子链的自旋逻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

Fig. 7. Artificial spin chains constructed by manipulation of magnetic atoms<sup>[78,94,105]</sup>: (a)—(c) Mn chains on CuN substrate; (a) topographic STM image (10 mV, 0.1 nA); (b) schematics of the structure and (c)  $dI/dV$  spectra; (d)—(f) Fe<sub>6</sub> chain on CuN; (d) schematics of structure and spin order; (e) spin polarized topographic STM image (2.5 nm × 4.5 nm, 4.2 mV, 20 pA,  $B = 200$  mT @ [100]) and (f)  $Z(t)$  spectra on the indicated atoms; (g)—(h) atomic-spin-based logic gate realized in the Co chains model device on Cu substrate; (g) schematics of the device, and (h) DOS maps revealing the “OR” gate functions.

磁性的 Cu(111) 衬底上构筑了反铁磁 RKKY 耦合的 Fe 原子链, 并提出了图 7(g) 所示的全自旋逻辑器件 [105]. 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. 以外脉冲磁场作为输入信号, STM 磁性针尖在输出端读取输出结果. 相应的“或”门运算如图 7(h) 的态密度图所演示. 此外, 在 Pt(111) 衬底上构筑的磁性原子链中 [111,112], 还可以直接探测到自旋多重态 [112].

在隧穿电流中引入高频的电信号后, STM 获得直接操纵并测量磁性原子自旋的能力. 把纯电学的泵浦探测技术应用到 STM 的隧穿结上 [113], 可以观测到自旋由激发态弛豫到基态的完整过程, 并推算自旋弛豫时间 [114], 甚至自旋相干时间 [37]. Yan 等 [115] 把这种纯电学的操纵技术和原子操纵技术相结合, 利用人工反铁磁结构作为传感器, 探测到另一个人工反铁磁体结构中的两种反铁磁 Néel 态, 如图 8(a),(b) 所示. 这意味着在纳米尺度上非接触式地“读”纳米或亚纳米级磁体的自旋态成为可能.

另一方面, 由于单个磁性原子对于高频微波的吸收具有选择性, 只有当微波频率  $f$  满足  $hf =$  塞曼

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

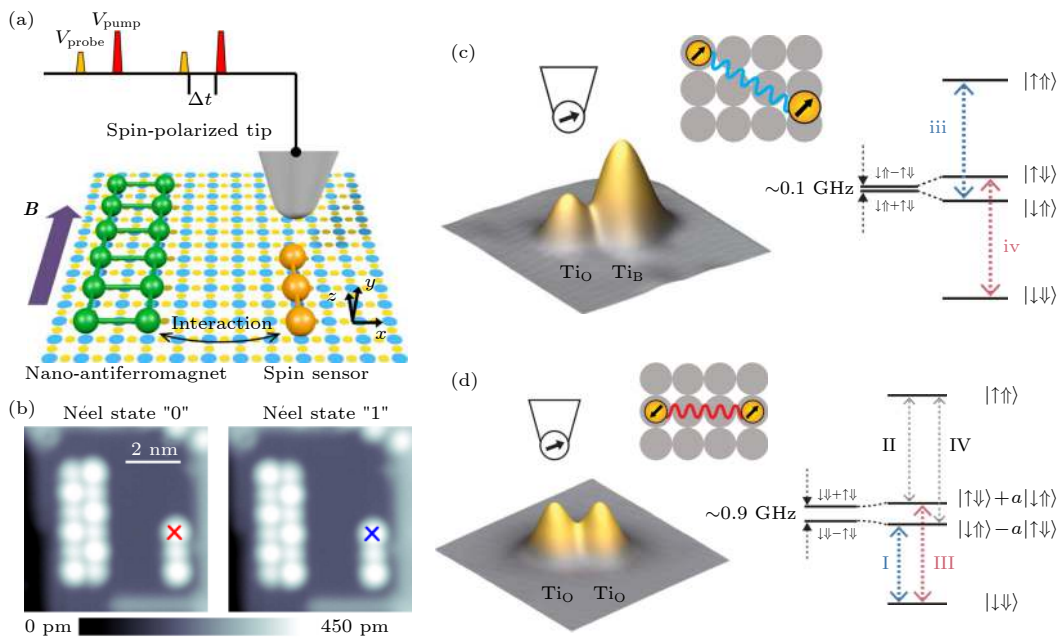


图 8 结合射频测量技术在磁性人工量子结构中实现自旋动力学调控 [115,116] (a), (b)  $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$  衬底上用 Fe 原子构筑的自旋传感器; (a) 结构示意图; (b) 两种 Néel 态 (0 和 1) 的 SP-STM 形貌图; (c), (d) MgO (001) 衬底上调控 Ti 原子距离及吸附位置, 实现 (c) 铁磁和 (d) 反铁磁耦合的单原子相干自旋操纵

Fig. 8. Spin dynamic detection and manipulation in atomic spin structure realized by combining atom manipulation and RF (radio frequency) pumping-probe techniques [115,116]: (a), (b) Spin sensor constructed by manipulation of Fe atoms on  $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$  substrate; (a) schematics of the structure; (b) spin polarized topographic images showing the two Néel states (0 and 1); (c), (d) coherent spin manipulation of single Ti atoms on MgO (001) substrate; (c) ferromagnetic and (d) antiferromagnetic coupling of the Ti atom pair revealed by SP-STM images and RF signal.

## 6 人工量子结构中的信息存储、传输与逻辑运算

人们对量子结构的研究不但为了满足对新奇物理效应的好奇,而且在持续寻求可以用于未来信息器件的新技术.自STM原子操纵技术发明之初,IBM实验室的科学家就探索基于量子效应的新型信息存储、传输与运算机制.这些尝试主要是针对材料表面多稳态结构或局域电子态的精细调控,目的是在单原子或分子精度下模拟冯诺依曼计算机架构的某些核心单元的功能,以提高信息存储密度或降低运算能耗.

相关工作主要是在成熟的原子操纵体系中进行的. Manoharan 等<sup>[64]</sup>在Cu(111)表面构筑了椭圆形的量子围栏,将一个磁性原子Co放置于椭圆的焦点之一,则在另一个不存在磁性原子的焦点

处也可以观测到了类似于Co原子上的近藤共振信号,称为量子“海市蜃楼”(quantum mirage),如图9(a),(c)所示.这项工作巧妙地利用量子围栏对表面电子态的相干散射,实现了基于二维电子气中的磁性单原子近藤共振信号的信息存储与传输.

一般来说在纳米尺度利用晶格形貌来存储信息,其存储密度已经非常高.例如,2005年,高鸿钧研究组<sup>[120]</sup>已经实现有机分子薄膜上以STM电流脉冲擦写的超高密度数据存储,其信息存储单个bit尺寸为4nm左右;2016年,Otto研究组<sup>[39]</sup>在Cl钝化的Cu(100)表面利用原子操纵进一步实现了以单个原子空位为一个bit的原型存储器,其理论存储密度可以达到近10TB/cm<sup>2</sup>,是当时商业产品最高值的500倍以上.如果用局域电子态来存储信息,则存储密度还可以大幅增大.这是由于电子态在不同的能量上有不同的分布,如果引入能量这一新的自由度,就可以在同一空间位置存储不同

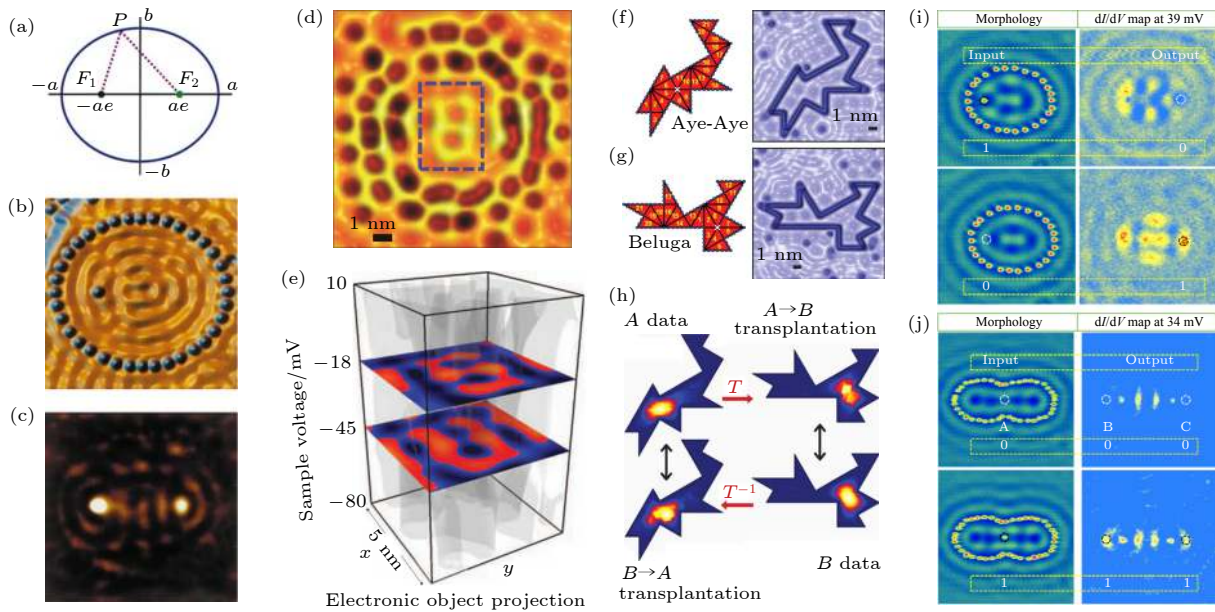


图9 具有复杂功能的人工量子结构<sup>[7,8,52,64]</sup> (a)—(c)在人工构筑的椭圆形量子围栏实现信息传递;(a)椭圆的几何图形;(b)由Co原子构成的椭圆量子围栏,其中一个焦点处放置Co原子;(c)态密度map图显示另一个焦点处的也有围栏反射的近藤效应信号;(d),(e)通过设计并构筑CO分子组成的人工量子结构(d)实现同一空间不同能量存储信息的量子全息存储(e);(f)—(h)通过设计并构筑CO分子组成的结构不同但电子结构相同“同构”量子结构(f)和(g),实现量子信息移植(h);(i)—(j)利用量子围栏实现无需近藤效应的具有(i)非门和(j)扇出门信息运算功能的结构

Fig. 9. Complex artificial quantum structures showing potential functions of quantum information storage and processing<sup>[7,8,52,64]</sup>: (a)–(c) Information transport realized by reflecting the Kondo signal from one Co atom in the focal point to the other empty focal point; (a) geometric schematic; (b) the elliptical quantum corral structure with a Co atom at one of the focal points; (c) DOS map showing Kondo signal at the other focal point; (d), (e) quantum holographic data storage realized in a designer CO structure on Cu(111) (d) by info-encoded DOS maps (e) at different energies; (f)–(h) quantum information transplantation realized the “isomorphism” quantum structures, e. g. two different artificial structures of CO on Cu(111) (f) and (g) with identical electronic states at certain energies (h); (i)–(j) Kondo free information transport and logic “and” gate (i) and “fan out” gate (j) realized in the artificial quantum corral structures on Ag(111) surface.

的信息, 类似于利用相位自由度的光学全息存储. Manoharan研究组<sup>[8]</sup>通过在 Cu(111) 表面构筑特殊的设计非周期性的 CO 晶格, 实现了局域态密度图像对 S和 U 两个字母的模拟图像信号全息存储. 由图 9(d),(e) 可见, S 和 U 两个图像所在空间位置完全相同, 面积为  $25 \text{ nm}^2$ , 能量相对  $E_F$  分别为  $-18 \text{ mV}$  和  $-45 \text{ mV}$ . 理论上态密度编码的信息存储密度仅决定于将来态密度测量的能量分辨率, 相对晶格编码会有一个维度的提升.

在纳米尺度以局域电子态这样一种类似模拟信号的连续值数据为载体存储信息则涉及信息的保真复制. Moon 等<sup>[7]</sup>用原子操纵方法构筑了如图 9(f),(g) 所示的两个结构完全不同但是有近乎完全相同电子结构的同构体, 并展示了对态密度编码的信息存储可以实现所谓量子信息移植(图 9(h)), 类比于宏观尺度两个形状不同的鼓可以敲出一样音色的声音. 这不但是对信息复制的有趣尝试, 他们展望这种现象将来可以设计同构体来优化后摩尔时代的芯片.

在人工量子结构里不但可以实现信息的存储和传输, 也可以进行一些布尔逻辑运算. 例如 Heinrich 等<sup>[6]</sup>通过操纵 Cu(111) 表面的 CO 分子, 实现了分子级联的复杂结构. 该结构类似于纳米尺度的模拟机械计算器, 3 个输入端口输入不同的电压脉冲信号, 分子的吸附构型会发生连锁变化, 最终在另一端实现“或”或者“和”运算. 丁海峰研究组<sup>[49–53]</sup>在基于人工量子围栏结构的信息存储和逻辑运算进行了系统性的研究. 最近他们实现了如图 9(i),(j) 分别展示的单椭圆量子围栏实现的非门和两个共焦点椭圆量子围栏实现的扇出门. 在这项研究中他们利用围栏的散射表面态的量子干涉效应实现了不依赖于近藤效应的信息存储、传递, 避免了近藤效应能量窗口窄的缺点. 类似的简单布尔逻辑运算, 利用原子操纵技术, 也在半导体 Si(001)-H 和自旋链里面获得成功展示<sup>[121,122]</sup>.

这类基于人工结构量子效应的信息存储、传输和运算工作, 仍然是在冯·诺依曼计算机框架下. 未来根本的革新将是基于量子比特在希尔伯特空间演化过程的量子计算. 此外上面讨论的量子效应主导的信息存储和传输机制里面, 还有波函数的相位这一自由度未曾利用. 如何利用相位和自旋等是未来量子信息研究的核心.

## 7 单原子刻蚀技术与单原子器件

利用 STM 探针与样品的局域相互作用刻蚀衬底形成纳米图案的技术也属于广义的原子操纵, 称为 STM 辅助刻蚀技术. STM 辅助刻蚀的主要机理是利用针尖尖端提供的局域强电场及隧穿电流提供的能量, 诱导衬底原子的脱附形成刻蚀图案. 早期的 STM 刻蚀技术精度可以达到纳米级, 如图 1(c) 中 Si(111) 表面刻蚀的汉字图案, 但是很难达到单原子精度. 中国科学院真空物理实验室庞世谨教授课题组<sup>[28]</sup>在 STM 刻蚀可控性方面的做出了重要的贡献. 他们发现使用低偏压大隧穿电流条件下可以获得 Si(111)  $7 \times 7$  表面原子级平直的沟槽图案, 其精度为单个  $7 \times 7$  重构超原胞宽度. 但是由于刻蚀脱附的衬底原子会粘附在针尖或落在随机落在衬底其他地方, STM 刻蚀制备的图案精度及可控性差于 STM 原子操纵构筑的结果, 适用体系也较少.

幸运的是找到了一个非常适合单原子刻蚀的材料体系, 即氢钝化的硅衬底 Si(001)-H. 在这个表面, 由于针尖刻蚀的 H 原子会通过扩散远离针尖顶端或脱附进入真空, STM 刻蚀中针尖携带的脱附原子随机落回表面的缺点可以被克服, 从而实现高度稳定可重复的单原子刻蚀. 在这个体系, 人们不但构筑了不同功能的量子结构, 甚至率先实现了单原子器件构筑与输运测量. 如图 10(a),(b) 所示, 在 H 饱和的 Si(001) 表面, 通过施加电压脉冲, 可以诱导单个 H 原子解离脱附, 从而在衬底上制造一个 Si 悬挂键 (dangling band, DB). 悬挂键的局域电子态位于硅能带的带隙中, 因而表现出量子点的特征<sup>[18,123]</sup>, 以此为单元可进一步构筑更为复杂的功能性量子结构<sup>[32,123–125]</sup>. 另一方面, 通过改变偏压可以使吸附在针尖的 H 原子可逆地向隧穿结扩散<sup>[89]</sup>, 意味着通过针尖实现 Si 悬挂键的重新 H 钝化<sup>[126]</sup>. 利用该方法, Achal 等<sup>[90]</sup>构筑了一种信息存储模型器件, 其中每个存储数字信息的 bit 仅占两个  $2 \times 1$  元胞的面积, 根据 Si 悬挂键存在与否可以定义为 1 或 0. 图 9(c) 展示了在 8 bit 的空间上对 0, 1 及英文字母 A—L 可擦写信息存储, 从而实现了可重复擦写单原子精度信息存储.

在此基础上, 他们进一步设计了一个具有“或”

门逻辑运算功能的模型器件.利用 Si(001)-H 表面  $2 \times 1$  元胞中一对相邻 Si 悬挂键可以受针尖偏压的调控而在其中一个悬挂键上捕获一个电子,且电子可以在两个悬挂键之间转移的物理现象,以单个  $2 \times 1$  元胞为一个 bit,可以定义电子在左边或右边分别为二进制 1 或 0.由于相邻 bit 上电荷的静电排斥作用可以产生相互耦合.以这样的单元结构,他们成功构筑了如图 10(d)—(f) 所示的可以进行“或”门运算的逻辑计算单元,在半导体衬底上实现了具有特定功能的人工量子结构.

澳大利亚的 Simmons 研究组 [15–17,19–21,128,129] 也长期致力于半导体衬底上利用 STM 原子操纵或刻蚀辅助量子结构及器件研究.他们在 Si(001)-H 表面上通过 STM 单原子刻蚀方法,成功的制备了一个双栅极四端口核心为单个掺杂 P 原子的量子器件 [20],并在稀释制冷的 20 mK 极低温条件下成功实现了该器件的输运测量,如图 10(g)—(i) 所

示.这也是目前核心单元最小的原型器件之一.基于单原子核心的量子器件 [15,22] 是当前重要的研究方向,STM 单原子刻蚀方法为此提供重要的构筑手段.

## 8 程序控制自动原子操纵

随着技术参数的持续优化以及研究体系的不断扩展,STM 原子操纵技术在科研领域发挥了独特的作用,但是该项技术仍然未能走出实验室.其主要原因有两点,首先是串行人工操纵的低效率与低成功率,其次是人工量子结构对极低温超高真空环境的依赖.此外,在浩瀚的信息器件材料体系中适宜进行原子操纵的体系仍然非常稀少.近年来,针对以上难题的解决方案逐渐被提出,尤其是程序辅助的自动原子操纵在多个体系中的成功实践,使得原子操纵技术开始出现重要革新.

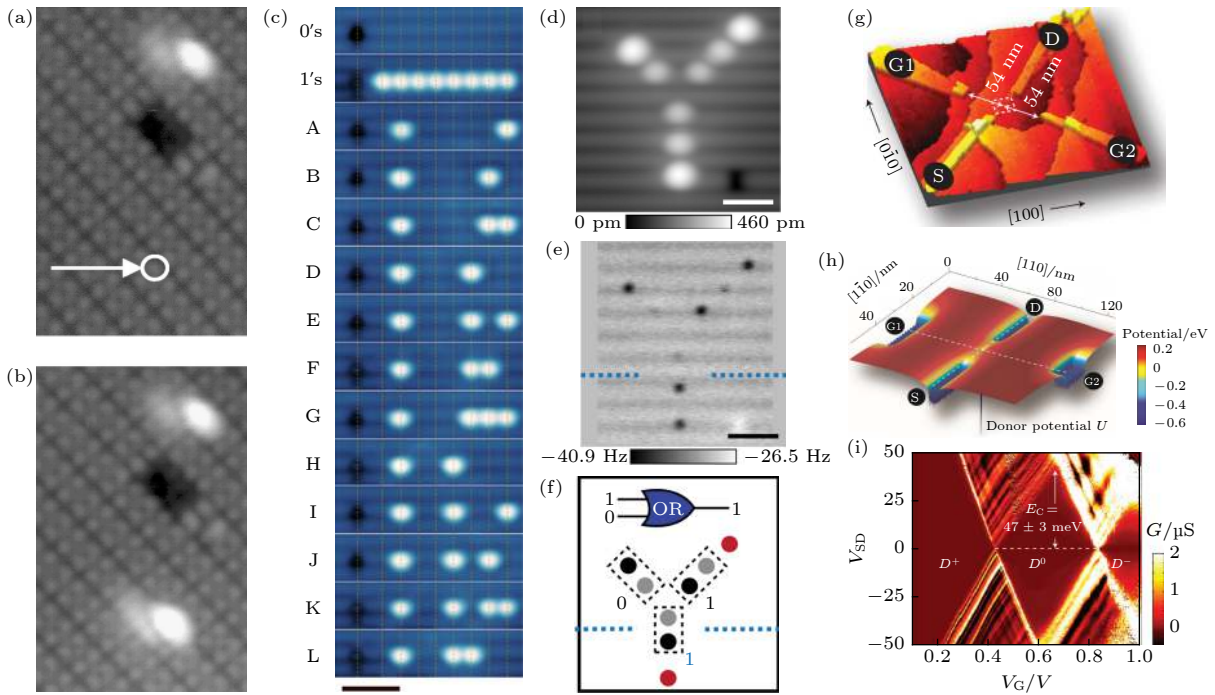


图 10 单原子刻蚀技术及其应用 [20,90,122,127] (a) H 钝化的 Si(001) 表面 STM 形貌图 (1.5 V, 0.4 nA, 0.4 nm × 0.6 nm); (b) 通过施加局域电压脉冲单个 Si 悬挂键,实现单原子刻蚀; (c) 由 Si 悬挂键构筑的 8 bit 存储结构,从上至下显示了字母 A—L 的 ASCII 二进制编码在同一位置的写入; (d)—(f) 由 Si 悬挂键构筑的“或”门模型器件; (d) 器件结构 STM 图像 (−1.8 V, 50 pA); (e) 相应位置恒高 q+AFM 频率变化图像 ( $V = 0$  V,  $Z_{rel} = -350$  pm); (f) 原理示意图; (g) 利用 STM 刻蚀技术制作的单原子 p 晶体管的三维 STM 图像; (h) 局域电势模拟; (i) 器件输运测量  $dI_{SD}/dV_{SD}$  随  $V_{SD} - V_G$  的变化

Fig. 10. Single atom etching technique and application [20,90,122,127]: (a) Topographic STM image of H saturated Si(100) surface (1.5 V, 0.4 nA, 0.4 nm × 0.6 nm); (b) single Si dangle bond (DB) created by applying voltage pulse; (c) 8 bit rewritable storage of A–L using single atom lithography; (d)–(f) “OR” gate model device based on Si DBs constructed by single atom lithography; (d) corresponding STM topography (−1.8 V, 50 pA); (e) corresponding constant-height  $\Delta f$  images ( $V = 0$  V,  $Z_{rel} = -350$  pm); (f) model schematic (g) single atom transport device based on single P dopant on Si(100) realized by using STM lithography; (h) calculated potential varies with position; (i)  $dI_{SD}/dV_{SD}$  as a function of  $V_{SD}$  and  $V_G$ .

自动原子操纵首先由 Celotta 等<sup>[38]</sup>在结构比较简单的 Cu(111) 表面实现. 其主要解决方案是用一套可以将操纵步骤分解量化并实时测量反馈操纵结果的程序, 实施对 STM 软件系统的控制. 自动操纵程序主要在针对具体目标图案设计操纵实施方案和执行具体操纵两个方面代替人的手动操纵. 程序利用图像识别算法对工作区域进行网格分解, 如图 11(c) 所示, 包括确定衬底晶格, 操纵对象的坐标, 以及不可操纵的缺陷杂质原子的坐标, 然后针对预先输入的目标图案设计一个效率最高的方案, 即每个原子的具体移动路径以及先后顺序. 具体操作分成两个阶段, 首先是每个原子移动到目标坐标附近一定容错率的范围获得精度较低的初步图案, 如图 11(d) 所示, 然后是逐步降低容错率修正图案直到完成设计图案. 这个自动操纵解决方案虽然只适用于特定体系, 但是它展示了强大的效率优势. 在目标图形实现方案设计方面程序可以在更短的时间里找到比人工设计更优的方案. 在操纵步骤方面程序可以避免误操作, 而且可以不间断工作. 图 11(e) 展示了由该

程序完成的图案, 其精度满足要求, 效率远超人工操纵.

Otte 研究组<sup>[39]</sup>将自动原子操纵扩展到了 Cu(100) 表面的 Cl 吸附层体系, 并实现 1016 字节的单原子精度信息存储模型器件. 实现这样的信息读写, 需要执行数万次正确操纵, 已经超出了人工原子操纵的容错能力. 针对这种材料体系的特点, 他们使用了 Munkres 算法来优化图案设计, 同时使用了路径搜索算法避免两个空位相邻 (相邻空位间的相互作用会导致空位位置冻结). 该工作展示了自动原子操纵可以通过算法优化实现向不同体系的扩展, 以及在串行读写条件下的高效率. 类似的自动操纵方法也被扩展到了 H 钝化的 Si(001) 表面 H 空位的单原子刻蚀<sup>[90]</sup>.

此外, Rashidi 等<sup>[41]</sup>利用机器学习算法、Gordon 等<sup>[42]</sup>利用神经网络算法, 使用程序代替人来执行针尖状态优化等 STM 测量中的重复性工作. 这个方向目前尚处于初期阶段, 未来有可能极大地提高 STM 测量及原子操纵的工作效率, 使之走向工业应用.

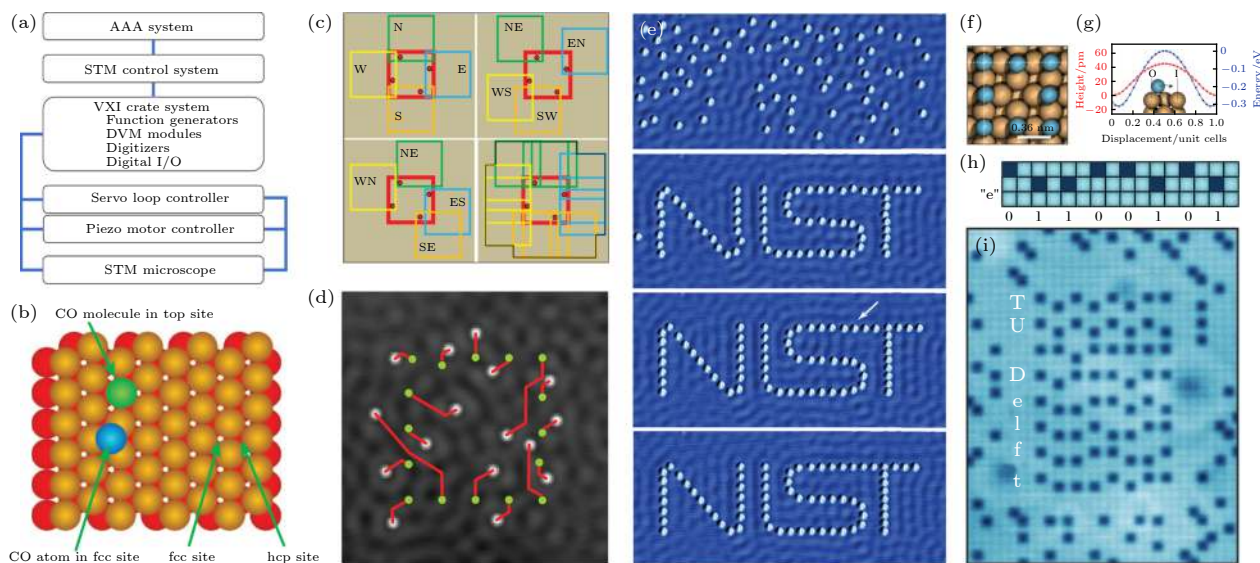


图 11 程序控制的自动原子操纵和应用<sup>[38,39]</sup> (a) 自动原子操纵的流程图; (b) 通过确定 Cu(111) 衬底上不同的吸附位和吸附原子确定自动操纵基本动作单元; (c) 通过特定算法自动分解可能的路径, 并优化获得针对目标图案的粗略路径 (d); (e) 自动操纵实例, 自上到下: 从随机分布的 71 个 Co 原子, 得到初步图形, 然后逐步提高精度, 直至完成最终图案; (f)–(i) 通过自动操纵 Cl 钝化 Cu(100) 表面 Cl 空位实现高密度信息存储; (f) Cl 空位结构示意图; (g) 利用 Cl 空位位置定义单 bit 中 0, 1 两种状态; (h) 一个字中字母‘e’编码的示意图; (i) 存储了“TU Delft”的 64 bit 单元结构的 STM 图像 (2.00 nA, 500 mV, 1.5 K)

Fig. 11. Autonomous atom manipulation strategy and application<sup>[38,39]</sup>: (a) Diagram of autonomous manipulation system; (b) assign the basic tasks by analyzing the manipulation target and substrate; (c) designing the working scheme using algorithms; (d) optimized the rough-pass scheme; (e) example of autonomous manipulation of Co atom on Cu(111) surface; (f)–(i) application of autonomous atom manipulation in model high density memory on Cl saturated Cu(100) surface with Cl vacancies; (f) schematic of Cl vacancy; (g) 0, 1 states of a single bit defined by the position of Cl vacancy; (h) diagram of the byte representing the binary ASCII code for ‘e’; (i) STM topography written as “TU Delft” (2.00 nA, 500 mV, 1.5 K).

## 9 总结与展望

本文介绍了 STM 原子操纵技术及其在人工量子结构研究中的应用. 该技术借助 STM 针尖尖端原子与衬底原子之间在量子隧穿状态下高度局域的相互作用, 实现了单原子精度的可控搬运, 其本质是一种以原子为单位的制造技术. 它允许人们在原子精度上以极高的自由度调控纳米尺度人工结构的构成单元、晶格常数、对称性甚至自旋取向等元素, 去验证理论预言的或探索未知的量子现象. 通过 STM 探针操纵单个原子或分子构筑特定的人工结构有针对性地研究其中的量子效应, 人们对微观结构的理解和控制能力得到极大提升.

根据目标原子的移动方式, 原子操纵分成横向操纵模式和纵向操纵模式, 分别适用于不同的材料体系. 横向操纵适用于具有平坦表面势的金属表面吸附的金属原子或有机大分子. 利用这种操纵模式, 人们构筑了金属表面的金属量子围栏等结构, 系统研究了限域体系的量子效应; 结合 SP-STM, 人们还研究了磁性结构的自旋序. 基于这些新的量子效应, 原子精度的信息传输和逻辑运算模型器件陆续被提出. 纵向操纵适用于具有表面重构或崎岖表面势的半导体表面上物理吸附的金属原子, 以及金属吸附的小分子和惰性气体原子. 利用这种操纵模式, 人们在 InAs(111)A 等半导体表面量子点及其相互耦合形成的各种量子点分子; 还在 Cu(111)上操纵 CO 分子构筑了蜂巢、Lieb、Kagome、Kekulé 等不同对称性, 以及准周期、分形等难以生长制备的电子晶格, 系统研究人工晶格中的 Dirac 费米子、二阶拓扑态等量子效应.

广义的原子操纵还包括 STM 刻蚀技术, 它借助 STM 针尖提供的局域相互作用力, 实现了特定表面上单原子精度的刻蚀工艺. 利用这种技术, 人们在 Si(001)-H 等表面初步实现了原子级精度器件的制造, 包括超高密度的信息存储、逻辑运算的原型器件, 以及具有完整源、漏、栅极的单原子二极管, 并实现量子输运的测量.

近些年, 超快光学和超快电学测量技术逐渐被引入 STM 探针与衬底的真空隧穿结, 使得原子精度的动力学测量与调控成为可能. 人工量子结构以及单个原子的自旋动力学观测、调控及原型器件逐渐成为新兴的方向. 另一方面, 自动控制技术也开始

被引入 STM 原子操纵的实践, 使得原子操纵的效率、人工结构的复杂度获得大幅提升, 随着技术的持续进步, 未来原子操纵技术有可能走出实验室以某种形式成为工业级别的原子制造技术.

经过 30 年的发展, 原子操纵技术已经得到系统性的完善, 并在量子科学研究中扮演了不可替代的角色, 催生了许多新的发现. 但从科技发展的更大时间尺度来看, Stroschio 和 Eigler<sup>[56]</sup> 在 1991 年对原子操纵技术和人们对微观结构量子效应理解程度的评价“in their infancy”在今天仍然适用. 人们需要扩展原子操纵的应用体系和对人工量子结构的设计, 使之成为一个真空隧穿结中的纳米实验室, 从而揭示更多更深刻的物理; 同时需要持续发展原子操纵技术等原子制造技术, 尤其是其与超快动力学测量、自动控制和人工智能技术的结合, 使之具备工业应用所需的调控和构筑能力.

## 参考文献

- [1] Eigler D M, Schweizer E K 1990 *Nature* **344** 524
- [2] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 *Science* **262** 218
- [3] Bartels L, Meyer G, Rieder K H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 697
- [4] Stroschio J A, Celotta R J 2004 *Science* **306** 242
- [5] Ternes M, Lutz C P, Hirjibehedin C F, Giessibl F J, Heinrich A J 2008 *Science* **319** 1066
- [6] Heinrich A J, Lutz C P, Gupta J A, Eigler D M 2002 *Science* **298** 1381
- [7] Moon C R, Mattos L S, Foster B K, Zeltzer G, Ko W, Manoharan H C 2008 *Science* **319** 782
- [8] Moon C R, Mattos L S, Foster B K, Zeltzer G, Manoharan H C 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 167
- [9] Gomes K K, Mar W, Ko W, Guinea F, Manoharan H C 2012 *Nature* **483** 306
- [10] Collins L C, Witte T G, Silverman R, Green D B, Gomes K K 2017 *Nat. Commun.* **8** 15961
- [11] Slot M R, Gardenier T S, Jacobse P H, van Miert G C P, Kempkes S N, Zevenhuizen S J M, Smith C M, Vanmaekelbergh D, Swart I 2017 *Nat. Phys.* **13** 672
- [12] Kempkes S N, Slot M R, Freeney S E, Zevenhuizen S J M, Vanmaekelbergh D, Swart I, Smith C M 2019 *Nat. Phys.* **15** 127
- [13] Kempkes S N, Slot M R, van den Broeke J J, Capiod P, Benalcazar W A, Vanmaekelbergh D, Bercieux D, Swart I, Morais Smith C 2019 *Nat. Mater.* **18** 1292
- [14] Freeney S E, van den Broeke J J, Harsveld van der Veen A J J, Swart I, Morais Smith C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 236404
- [15] Simmons M Y, Schofield S R, O'Brien J L, Curson N J, Oberbeck L, Hallam T, Clark R G 2003 *Surf. Sci.* **532** 1209
- [16] Scappucci G, Capellini G, Lee W C, Simmons M Y 2009 *Nanotechnology* **20** 495302
- [17] Scappucci G, Capellini G, Lee W C T, Simmons M Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 162106



- [18] Haider M B, Pitters J L, DiLabio G A, Livadaru L, Mutus J Y, Wolkow R A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 046805
- [19] Fuechsle M, Mahapatra S, Zwanenburg F A, Friesen M, Eriksson M A, Simmons M Y 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 502
- [20] Fuechsle M, Miwa J A, Mahapatra S, Ryu H, Lee S, Warschkow O, Hollenberg L C, Klimeck G, Simmons M Y 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 242
- [21] Weber B, Mahapatra S, Ryu H, Lee S, Fuhrer A, Reusch T C G, Thompson D L, Lee W C T, Klimeck G, Hollenberg L C L, Simmons M Y 2012 *Science* **335** 64
- [22] Skeren T, Pascher N, Garnier A, Reynaud P, Rolland E, Thuaire A, Widmer D, Jehl X, Fuhrer A 2018 *Nanotechnology* **29** 435302
- [23] Folsch S, Yang J, Nacci C, Kanisawa K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 096104
- [24] Yang J, Erwin S C, Kanisawa K, Nacci C, Folsch S 2011 *Nano Lett.* **11** 2486
- [25] Folsch S, Martinez-Blanco J, Yang J, Kanisawa K, Erwin S C 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 505
- [26] Pan Y, Yang J, Erwin S C, Kanisawa K, Folsch S 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 076803
- [27] Pham V D, Kanisawa K, Folsch S 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 066801
- [28] Gu Q J, Liu N, Zhao W B, Ma Z L, Xue Z Q, Pang S J 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1747
- [29] Sagisaka K, Fujita D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 203118
- [30] Takagi Y, Nakatsuji K, Yoshimoto Y, Komori F 2007 *Phys. Rev. B* **75** 115304
- [31] Tomatsu K, Nakatsuji K, Imori T, Takagi Y, Kusunihara H, Ishii A, Komori F 2007 *Science* **315** 1696
- [32] Schofield S R, Studer P, Hirjibehedin C F, Curson N J, Aeppli G, Bowler D R 2013 *Nat. Commun.* **4** 1649
- [33] Naydenov B, Rungger I, Mantega M, Sanvito S, Boland J J 2015 *Nano Lett.* **15** 2881
- [34] Bode M 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 523
- [35] Heinrich A J, Gupta J A, Lutz C P, Eigler D M 2004 *Science* **306** 466
- [36] Meier F, Zhou L, Wiebe J, Wiesendanger R 2008 *Science* **320** 82
- [37] Baumann S, Paul W, Choi T, Lutz C P, Ardavan A, Heinrich A J 2015 *Science* **350** 417
- [38] Celotta R J, Balakirsky S B, Fein A P, Hess F M, Rutter G M, Stroschio J A 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 121301
- [39] Kalf F E, Rebergen M P, Fahrenfort E, Girovsky J, Toskovic R, Lado J L, Fernandez-Rossier J, Otte A F 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 926
- [40] Moller M, Jarvis S P, Guerinet L, Sharp P, Woolley R, Rahe P, Moriarty P 2017 *Nanotechnology* **28** 075302
- [41] Rashidi M, Wolkow R A 2018 *ACS Nano* **12** 5185
- [42] Gordon O, D'Hondt P, Knijff L, Freeney S E, Junqueira F, Moriarty P, Swart I 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 103704
- [43] Wang Y L, Gao H J, Guo H M, Liu H W, Batyrev I G, McMahon W E, Zhang S B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 073312
- [44] Lyding J W, Shen T C, Hubacek J S, Tucker J R, Abeln G C 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 2010
- [45] Shen T C, Wang C, Abeln G C, Tucker J R, Lyding J W, Avouris P, Walkup R E 1995 *Science* **268** 1590
- [46] Zhao A, Li Q, Chen L, Xiang H, Wang W, Pan S, Wang B, Xiao X, Yang J, Hou J G, Zhu Q 2005 *Science* **309** 1542
- [47] Liu L, Yang K, Jiang Y, Song B, Xiao W, Li L, Zhou H, Wang Y, Du S, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1210
- [48] Liu L W, Yang K, Xiao W D, Jiang Y H, Song B Q, Du S X, Gao H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 023110
- [49] Cao R X, Miao B F, Zhong Z F, Sun L, You B, Zhang W, Wu D, Hu A, Bader S D, Ding H F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085415
- [50] Cao R X, Liu Z, Miao B F, Sun L, Wu D, You B, Li S C, Zhang W, Hu A, Bader S D, Ding H F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 045433
- [51] Li Q L, Zheng C, Wang R, Miao B F, Cao R X, Sun L, Wu D, Wu Y Z, Li S C, Wang B G, Ding H F 2018 *Phys. Rev. B* **97** 035417
- [52] Li Q, Li X, Miao B, Sun L, Chen G, Han P, Ding H 2020 *Nat. Commun.* **11** 1400
- [53] Li Q, Cao R, Ding H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 060501
- [54] Ko W, Ma C, Nguyen G D, Kolmer M, Li A P 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1903770
- [55] Hla S W 2005 *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 1351
- [56] Stroschio J A, Eigler D M 1991 *Science* **254** 1319
- [57] Zeppenfeld P, Lutz C P, Eigler D M 1992 *Ultramicroscopy* **42** 128
- [58] Meyer G, Repp J, Zöphel S, Braun K-F, Hla S W, Fölsch S, Bartels L, Moresco F, Rieder K H 2000 *Single Mol.* **1** 79
- [59] Bartels L, Meyer G, Rieder K H 1998 *Chem. Phys. Lett.* **285** 284
- [60] Pan Y, Kanisawa K, Fölsch S 2017 *J. Vac. Sci. Technol. B* **35** 04F
- [61] Neu B, Meyer G, Rieder K H 1995 *Mod. Phys. Lett. B* **9** 963
- [62] Meyer G 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 2960
- [63] Folsch S, Hyldgaard P, Koch R, Ploog K H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 056803
- [64] Manoharan H C, Lutz C P, Eigler D M 2000 *Nature* **403** 512
- [65] Khajetoorians A A, Schlenk T, Schweflinghaus B, dos Santos Dias M, Steinbrecher M, Bouhassoune M, Loumis S, Wiebe J, Wiesendanger R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 157204
- [66] Whitman L J, Stroschio J A, Dragoset R A, Celotta R J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 1338
- [67] Xie Y Q, Yang T X, Ye X, Huang L 2011 *Appl. Surf. Sci.* **258** 1139
- [68] Braun K F, Rieder K H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 096801
- [69] Moro-Lagares M, Korytar R, Piantek M, Robles R, Lorente N, Pascual J I, Ibarra M R, Serrate D 2019 *Nat. Commun.* **10** 2211
- [70] Kliewer J, Berndt R, Minar J, Ebert H 2006 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **82** 63
- [71] Li J T, Schneider W D, Berndt R 1998 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **66** S675
- [72] Madhavan V, Jamneala T, Nagaoka K, Chen W, Li J L, Louie S G, Crommie M F 2002 *Phys. Rev. B* **66** 212411
- [73] Ming F, Wang K, Pan S, Liu J, Zhang X, Yang J, Xiao X 2011 *ACS Nano* **5** 7608
- [74] Song X, Wang Z P, Liu X Q, Dong M D, Wang L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 103105
- [75] Nilius N, Wallis T M, Persson M, Ho W 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 196103
- [76] Lee H J, Ho W, Persson M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186802
- [77] Bryant B, Toskovic R, Ferron A, Lado J L, Spinelli A, Fernandez-Rossier J, Otte A F 2015 *Nano Lett.* **15** 6542
- [78] Hirjibehedin C F, Lutz C P, Heinrich A J 2006 *Science* **312** 1021
- [79] Sartale S D, Lin K-L, Chiang C-I, Luo M-F, Kuo C-C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 063118
- [80] Yang K, Bae Y, Paul W, Natterer F D, Willke P, Lado J L, Ferron A, Choi T, Fernandez-Rossier J, Heinrich A J, Lutz C P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 227206

- [81] Choi D J, Fernandez C G, Herrera E, Rubio-Verdu C, Ugeda M M, Guillamon I, Suderow H, Pascual J I, Lorente N 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 167001
- [82] Becker R S, Golovchenko J A, Swartzentruber B S 1987 *Nature* **325** 419
- [83] Lyo I W, Avouris P 1991 *Science* **253** 173
- [84] Salling C T, Lagally M G 1994 *Science* **265** 502
- [85] Uchida H, Huang D, Grey F, Aono M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2040
- [86] Clery D 1991 *New Sci.* **129** 31
- [87] Becker R S, Higashi G S, Chabal Y J, Becker A J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1917
- [88] Kuramochi H, Uchida H, Aono M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 932
- [89] Huang D H, Yamamoto Y 1997 *Appl. Phys. A* **64** 419
- [90] Achal R, Rashidi M, Croshaw J, Churchill D, Taucer M, Huff T, Cloutier M, Pitters J, Wolkow R A 2018 *Nat. Commun.* **9** 2778
- [91] Kolmer M, Godlewski S, Kawai H, Such B, Krok F, Saeys M, Joachim C, Szymonski M 2012 *Phys. Rev. B* **86** 125307
- [92] Eigler D M, Lutz C P, Rudge W E 1991 *Nature* **352** 600
- [93] Bartels L, Meyer G, Rieder K H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 213
- [94] Spinelli A, Bryant B, Delgado F, Fernandez-Rossier J, Otte A F 2014 *Nat. Mater.* **13** 782
- [95] Ternes M, Lutz C P, Heinrich A J, Schneider W D 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 167202
- [96] Wang S, Tan L Z, Wang W, Louie S G, Lin N 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 196803
- [97] Shockley W 1939 *Phys. Rev.* **56** 317
- [98] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 *Nature* **363** 524
- [99] Hasegawa Y, Avouris P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1071
- [100] Tamai A, Meevasana W, King P D C, Nicholson C W, de la Torre A, Rozbicki E, Baumberger F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 075113
- [101] Qiu W X, Li S, Gao J H, Zhou Y, Zhang F C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 241409
- [102] Ezawa M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 026801
- [103] Drost R, Ojanen T, Harju A, Liljeroth P 2017 *Nat. Phys.* **13** 668
- [104] Yang J, Nacci C, Martinez-Blanco J, Kanisawa K, Folsch S 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 354008
- [105] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, Wiesendanger R 2011 *Science* **332** 1062
- [106] Bryant B, Spinelli A, Wagenaar J J, Gerrits M, Otte A F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 127203
- [107] Gambardella P, Blanc M, Bürgi L, Kuhnke K, Kern K 2000 *Surf. Sci.* **449** 93
- [108] Gambardella P, Dallmeyer A, Maiti K, Malagoli M C, Eberhardt W, Kern K, Carbone C 2002 *Nature* **416** 301
- [109] Choi D-J, Lorente N, Wiebe J, von Bergmann K, Otte A F, Heinrich A J 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 041001
- [110] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, Lounis S, Blügel S, Wiesendanger R 2012 *Nat. Phys.* **8** 497
- [111] Khajetoorians A A, Steinbrecher M, Ternes M, Bouhassoume M, dos Santos Dias M, Lounis S, Wiebe J, Wiesendanger R 2016 *Nat. Commun.* **7** 10620
- [112] Steinbrecher M, Rausch R, That K T, Hermenau J, Khajetoorians A A, Potthoff M, Wiesendanger R, Wiebe J 2018 *Nat. Commun.* **9** 2853
- [113] Loth S, von Bergmann K, Ternes M, Otte A F, Lutz C P, Heinrich A J 2010 *Nat. Phys.* **6** 340
- [114] Loth S, Etzkorn M, Lutz C P, Eigler D M, Heinrich A J 2010 *Science* **329** 1628
- [115] Yan S, Malavolti L, Burgess J A J, Droghetti A, Rubio A, Loth S 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603137
- [116] Yang K, Paul W, Phark S-H, Willke P, Bae Y, Choi T, Esat T, Ardavan A, Heinrich A J, Lutz C P 2019 *Science* **366** 509
- [117] Thiele S, Balestro F, Ballou R, Klyatskaya S, Ruben M, Wernsdorfer W 2014 *Science* **344** 1135
- [118] Choi T, Lutz C P, Heinrich A J 2017 *Curr. Appl. Phys.* **17** 1513
- [119] Choi T, Paul W, Rolf-Pissarczyk S, Macdonald A J, Natterer F D, Yang K, Willke P, Lutz C P, Heinrich A J 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 420
- [120] Feng M, Guo X, Lin X, He X, Ji W, Du S, Zhang D, Zhu D, Gao H 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15338
- [121] Kolmer M, Zuzak R, Dridi G, Godlewski S, Joachim C, Szymonski M 2015 *Nanoscale* **7** 12325
- [122] Huff T, Labidi H, Rashidi M, Livadaru L, Dienel T, Achal R, Vine W, Pitters J, Wolkow R A 2018 *Nat. Electron.* **1** 636
- [123] Wyrick J, Wang X, Namboodiri P, Schmucker S W, Kashid R V, Silver R M 2018 *Nano Lett.* **18** 7502
- [124] Livadaru L, Xue P, Shaterzadeh-Yazdi Z, DiLabio G A, Mutus J, Pitters J L, Sanders B C, Wolkow R A 2010 *New J. Phys.* **12** 083018
- [125] Pitters J L, Livadaru L, Haider M B, Wolkow R A 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 064712
- [126] Pavliček N, Majzik Z, Meyer G, Gross L 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 053104
- [127] Soukiassian L, Mayne A J, Carbone M, Dujardin G 2003 *Phys. Rev. B* **68** 035303
- [128] Weber B, Tan Y H, Mahapatra S, Watson T F, Ryu H, Rahman R, Hollenberg L C, Klimeck G, Simmons M Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 430
- [129] Broome M A, Gorman S K, House M G, Hile S J, Keizer J G, Keith D, Hill C D, Watson T F, Baker W J, Hollenberg L C L, Simmons M Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 980

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

## Investigation of artificial quantum structures constructed by atom manipulation\*

Li Yu-Ang<sup>1)</sup> Wu Di<sup>1)</sup> Wang Dong-Li<sup>1)</sup> Hu Hao<sup>2)</sup> Pan Yi<sup>1)†</sup>

1) (*State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Center for Spintronics and  
Quantum Systems, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

( Received 9 September 2020 )

### Abstract

The atom manipulation technique based on scanning tunneling microscope refers to a method of relocating single atoms or molecules on a certain surface at atomic accuracy by using an atomically sharp tip, which is a unique and powerful tool for studying the quantum physics and prototype quantum devices on a nanometer scale. This technique allows us to build artificial structure atom-by-atom, thus some desired interesting quantum structures which are difficult to grow or fabricate by conventional methods could be realized, and unique quantum states, spin order, band structure could be created by the fine tuning of the structural parameters like lattice constant, symmetry, periodicity, etc. Combined with nanosecond scale time domain electric measurement and autonomous control technique, the atom manipulation would be useful in exploring the atomic precision prototype quantum devices, and providing some valuable knowledge for future electronics. In this review, we introduce the atom manipulation technique and related milestone research achievements and latest progress of artificial quantum structures, including electronic lattices with exotic quantum states on Cu(111), quantum dots on III-V semiconductors, magnetic structures with tunable spin order, structures for quantum information storage and processing, prototype Boolean logic devices and single atom devices. The STM lithography and autonomous atom manipulation are discussed as well. With such improvements, this technique would play more important roles in developing the functional quantum devices in future.

**Keywords:** scanning tunneling microscope, atom manipulation, artificial quantum structures, local electronic states

**PACS:** 07.79.Cz, 81.16.Ta, 81.07.-b, 73.21.-b

**DOI:** [10.7498/aps.70.20201501](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201501)

\* Project supported by the Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000), the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11704303), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2017YFA0206202).

† Corresponding author. E-mail: [yi.pan@xjtu.edu.cn](mailto:yi.pan@xjtu.edu.cn)