

· 专题二:双清论坛“原子级制造的基础科学问题” ·

## 基于原子/分子团簇结构的材料与器件制造\*

邵金友<sup>1,2\*\*</sup> 宋凤麒<sup>3</sup> 李祥明<sup>1,2</sup> 杨 扬<sup>4</sup> 谭新峰<sup>5</sup> 詹东平<sup>4</sup>  
金明尚<sup>2</sup> 孙 頔<sup>6</sup> 付德君<sup>7</sup> 谭元植<sup>8</sup> 许 辉<sup>9</sup>

1. 西安交通大学 精密微纳制造技术全国重点实验室,西安 710049
2. 西安交通大学 前沿科学技术研究院,西安 710049
3. 南京大学 固体微结构国家物理重点实验室,南京 210093
4. 厦门大学 萨本栋微米纳米科学技术研究院,厦门 361005
5. 清华大学 高端装备界面科学与技术全国重点实验室,北京 100084
6. 山东大学 化学与化工学院/晶体材料国家重点实验室,济南 250100
7. 武汉大学 物理科学与技术学院人工微纳米结构教育部重点实验室,武汉 430072
8. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005
9. 黑龙江大学 功能无机材料化学教育部重点实验室,哈尔滨 150080

**[摘 要]** 原子/分子团簇是物质结构的一种新形态,具有独特的本征性质。从原子/分子团簇到器件的跨尺度制造,将为国防高端装备和新兴电子等产业发展带来深刻变革。团簇的多物质构效关系、宏量制造、团簇结构跨尺度构筑以及团簇器件的高性能制造等是原子/分子团簇器件制造的关键发展方向,主导着从原子到产品制造的发展历程。把握这些发展背后的重要机遇,将有助于占领原子级制造研究的制高点,引领原子级制造方法的变革。本文从团簇新材料的宏量制造、新型功能器件的原子/分子团簇构筑、团簇—器件的跨尺度制造工艺和装备等三个方面概括了原子/分子团簇与器件制造领域的主要研究进展,总结了原子/分子团簇与器件领域的关键科学问题及面临的挑战,并对其未来发展方向和发展战略给出了建议。

**[关键词]** 原子/分子团簇;功能器件;定域组装;异质/异构界面;构效关系;宏量制造

### 1 原子/分子团簇与器件制造的研究意义

团簇是指由几个至几万个原子组成的相对稳定的结构,具有确定的原子组成、几何构型与电子结构,兼具材料基因和原子级制造的双重特性,是一种物质结构新形态,具有确定的原子组成、明确的几何结构、独特的本征性质、特殊的表面性质以及多级的组装结构。团簇被认为是处于物质结构的原子、分子与凝聚态中间的过渡状态,所以又被称之为物质的“第五态”。又或者,团簇是介于原子、分子单体与宏观固体之间的物质结构新层次,是各种物质由



**邵金友** 西安交通大学机械工程学院/前沿科学技术研究院教授,科研院常务副院长,国家杰出青年科学基金获得者。主要从事微纳制造、柔性电子等方面的研究工作,主持国家自然科学基金重大研究计划集成项目、国家重点研发专项等重大项目,发表 SCI 论文 160 余篇,授权国家发明专利 60 余项,获国家教学成果奖二等奖、教育部自然科学奖一等奖、教育部技术发明奖一等奖等。

原子、分子向体相物质转变的中间过渡状态,代表着凝聚态物质的初始状态,是联系微观和宏观之间的物质结构新状态。对于任何元素而言,在一定操作

收稿日期:2023-10-15;修回日期:2024-01-27

\* 本文根据第 330 期“双清论坛”讨论的内容整理。

\*\* 通信作者,Email: jyshao@xjtu.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(52025055,52322513)的资助。

条件下都可以设计形成团簇,可以实现各类物理化学性质不同的原子团簇结构,从而实现千变万化的材料特性<sup>[1,2]</sup>。

由原子/分子团簇直接构筑功能器件或构件,是产品制造的新形式,在先进制造领域具有重要的意义,其中包括两个方面。首先,可以微缩器件的特征尺寸并提高制造精度。在集成电路的发展中,越小的器件尺寸意味着更高的集成度和更好的性能。利用原子/分子团簇直接构筑功能器件或构件可以将器件尺寸缩小到原子水平,将成为在后摩尔时代提高芯片性能的重要途径。其次,该策略更具颠覆性的意义,因为它可以突破分子和晶体的限制,通过对原子的精细操控来创造新分子、新材料和新器件。因此,原子/分子团簇直接构筑功能器件或构件不仅是由原子尺度物质科学支撑的先进制造技术,而且是推动物质科学发展的一种未来技术,甚至是未来物质科学的一种新形态,其必将颠覆现有制造方式获得的产品性能,深远影响高端国防装备和新兴电子产业的未来发展<sup>[1,2]</sup>。例如,在航空航天装备领域,未来需要具备超常性能的轻质高强韧材料,需要通过调控原子结构创制具有颠覆性功能的新材料,而异质原子相互作用能够阻碍缺陷扩展,提升材料强塑性。另一方面,通过对原子结构的调控,能够提高材料的工作温度,实现陶瓷增韧,为高超航天器提供新型耐高温材料与结构<sup>[3]</sup>。在电子产业领域,将原子/分子团簇等按照一定的方式进行组装能构筑具有特定功能的器件,如具有超高分辨率、超高亮度、超快响应能力的新型显示器、红外光电探测系数数倍增强的超敏传感器、以及单分子电子器件及其构建的下一代集成电路等<sup>[4]</sup>。国内外研究人员围绕

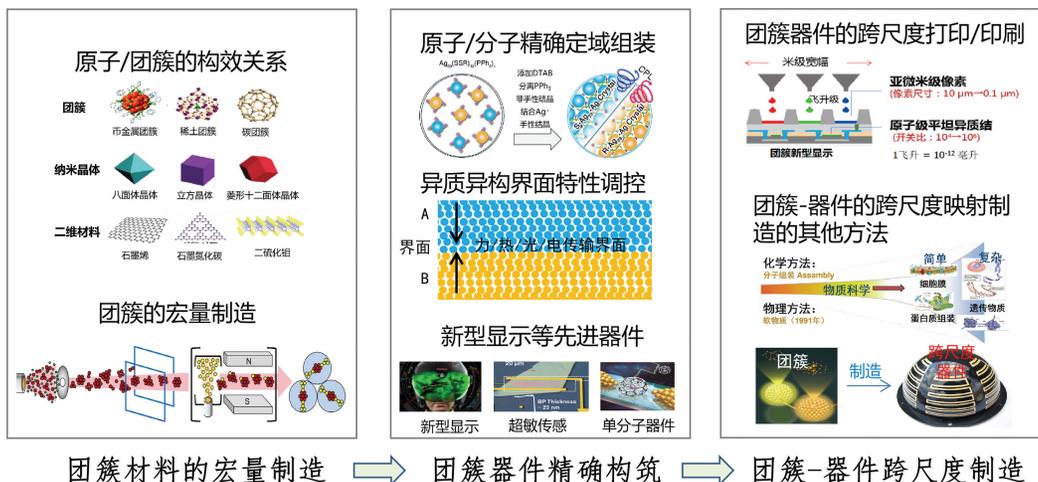
原子/分子团簇材料的宏量制备、原子/分子团簇结构的跨尺度构筑、原子/分子团簇高性能器件制造三个层面开展了相关研究<sup>[5,6]</sup>,如图1所示。

## 2 团簇新材料的宏量制造

构建奇异特性的团簇结构,实现团簇材料批量化制造,是制造团簇器件的重要前提。国内外学者围绕团簇材料制造开展了大量研究。其中,团簇束流技术围绕气相原子凝聚与质谱筛选封装,实现了对原子的精确操控与新物质的创制,并具备从微克到毫克级别的制造能力;化学方法制备团簇,已由微观原子精准调控向批量化、一致性方法延伸,实现了贵金属、稀土等团簇的批量制造。此外,通过电弧放电、扩散火焰燃烧等物理化学方法,已经实现了碳团簇的批量化制造。新材料制造的关键在于如何实现制造的一致性、批量化,这也是团簇器件规模化制造的关键材料基础。

### 2.1 团簇的构效关系与调控

团簇具有尺寸效应和量子效应,表现出特殊的物理、化学性能。团簇内部原子/离子和外围配体的种类选择、团簇制备过程的调控以及团簇的多级组装为构建具有精确结构和奇异特性的团簇材料提供了多样化的途径。认识团簇结构调控的一般规律并理解其稳定性机制,能够为实现团簇材料的定向设计提供指导。对于团簇构效关系的研究,例如,内部原子之间的相互作用与团簇在磁、热、光等方面表现出来的特性之间的关系、外围配体结构调控对团簇催化性能的影响以及通过团簇的同质/异质多级组装实现材料功能复合等方面的研究,能够推动团簇材料功能化设计和宏量制造技术的进一步发展。经



团簇材料的宏量制造 → 团簇器件精确构筑 → 团簇-器件跨尺度制造

图1 原子/分子团簇器件制造<sup>[5,6]</sup>

由各种制备策略和调控方法制得的团簇能够表现出许多有趣的性质,如光/热致变色、手性、催化活性、光学、电催化活性等。

团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展新的特殊性能材料开辟了途径。团簇的构效关系与调控方法的研究主要包括团簇结构演化过程的研究以及在演化过程中结构和性质的变化。阴离子模板法是合成金属团簇的常用手段之一<sup>[5]</sup>。中心阴离子能够利用阴阳离子间的静电作用吸引周围的正电荷金属离子,从而提高金属团簇的稳定性。早期的研究报道了基于单一阴离子调控金属团簇的策略,例如以氯离子、碳酸根离子、硝酸根离子等多种简单无机阴离子和多氧金属离子作为阴离子模板,能够对银团簇的结构、尺寸、形状以及理化性质进行调控<sup>[6]</sup>。然而,由于单一中心阴离子的配位数的限制,此类金属团簇的内核数较低。近年来,多阴离子模板法迅速发展,其不仅能够制备高核数的金属团簇,还可以通过引入不同阴离子为金属团簇赋予特殊的手性、光学等性质<sup>[7]</sup>。

外围配体是影响团簇各类性能的重要参数,不仅能够维持团簇内核结构的稳定性,还会对团簇的理化性质产生影响。目前已经报道了包括硫醇配体、膦配体、炔基配体、硒醇配体和含氮配体在内的多种配体分子。外围配体的选择与结构调控对于团簇内核的结构和稳定性至关重要。卡内基梅隆大学团队<sup>[8]</sup>利用 1-金刚烷硫醇作为配体,成功合成了具有特殊溶解性的  $\text{Au}_{30}(\text{S-Adm})_{18}$  团簇,其核心  $\text{Au}_{18}$  内核原子呈六方密堆积(hcp)排列。此外,山西大学团队<sup>[9]</sup>通过使用炔基配体,成功制备出了  $\text{Cu}_{53}(\text{C}\equiv\text{CPh})_9(\text{dppp})_6\text{Cl}_3(\text{NO}_3)_9$  团簇,其核心结构可以被看作是 hcp 与立方密堆积(fcc)的混合结构,如图 2a。近年来,含氮配体的应用逐渐成为研究热点。与硫醇和膦相比,由含氮配体保护的金属团簇通常具有更优异的热稳定性,这扩展了团簇的应用范围。加拿大女王大学团队<sup>[10]</sup>首次报道了 N-杂环作为配体在团簇制备中的应用。通过配体交换,他们成功合成出同时含有三苯基膦配体和 N-杂环配体的  $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{NHCi-Pr})\text{Cl}_2]^+$  团簇(图 2b)。通过在  $\text{Au}_{11}$  簇中取代一个 N-杂环卡宾配体(NHC),不仅提高了团簇的热稳定性,还增强了其对  $\text{CO}_2$  还原反应的电催化活性。此外,该团簇独特的光学性质也引起了研究者的广泛关注。厦门大学团队<sup>[11]</sup>制备出了一种具有高表面活性的  $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh}(\text{CF}_3)_2)_{12}(\text{PPh}_3)_4(\text{DMF})_4]$  团簇,如图 2c 所

示,通过 Ag 与 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)的弱配位使其很容易与其它配体交换或解离,从而实现团簇光学性质的可逆调控。除了上述常见的配体外,卤离子与表面活性剂结成的离子对也可以充当该团簇的外围配体<sup>[12]</sup>,并且以该团簇为种子可以介导纳米晶体的生长,如图 2d。

在催化应用中,团簇中金属催化位点所处的局域配位环境在调节反应物和产物的吸附强度方面起着至关重要的作用。通过改变团簇的外围配体,可以调节催化反应过程中的路径、活性和选择性。例如,当使用大体积配体稳定金属催化位点形成团簇时,由于配体间的范德华排斥力作用使得团簇中的金属催化位点无法与其他配体配位或只能与小体积配体配位,从而使团簇在涉及到小分子的催化反应中表现出优异的性能。其中一个典型的例子是三苯基膦大体积配体稳定的金铂团簇  $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ ,该团簇在  $\text{H}_2\text{-D}_2$  平衡反应( $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ )中表现出优异的催化性能<sup>[13]</sup>。此外,厦门大学团队<sup>[14]</sup>发现联吡啶胺可作为刚性配体来制备具有金属开放位点的  $[\text{Au}_{23}(\text{Ph}_3\text{P})_{10}(\text{dpa})_2\text{Cl}]^{2+}$  团簇,其表面存在的八个未配位金属位点可以高选择性地使苯甲醇氧化为苯甲醛。

除外围配体外,金属核的合金化与原子级掺杂也会影响到团簇的结构和性质。与单一金属团簇相比,合金团簇具有更为复杂的功能,更适用于新型功能团簇材料的开发<sup>[15]</sup>。合金团簇能够通过原子取代和原子级掺杂的方法获得,前者是对金属团簇内核在不同位点进行精确取代<sup>[16]</sup>,后者则是在保持原团簇结构完整的基础上,精确可控地将外来金属原子与原团簇结合,从而对团簇进行改性<sup>[17]</sup>。阿卜杜拉国王大学团队<sup>[17]</sup>通过引入不同外来原子发现,掺杂后的团簇在稳定性、催化活性等方面相较于原团簇表现出不同程度的增强(图 2e)。此外,团簇表面围绕的配体可以通过弱键相互作用进行多级组装,形成同质超原子团簇,同时还能够与富勒烯之类的大分子形成异质超分子团簇(图 2f)<sup>[18]</sup>。

载体效应(或称之为“异质界面调控”)是调控团簇性能的另一个重要策略。载体不仅可以阻止金属团簇在应用过程中的聚集或者分解,同时也有助于金属团簇的循环和回收利用。另一方面,载体—金属团簇界面的存在对团簇的性能也带来了巨大的影响。例如,氧化铈负载的  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$  团簇在一氧化碳催化氧化反应中表现出极其优异的性能,相比之下负载在氧化铁颗粒表面的的

$\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$  则表现一般。如果将该团簇负载在二氧化钛载体上则会完全失去催化活性<sup>[19]</sup>。载体往往会影响金属中心的化合价和配位构型,因此构建合理的载体—金属团簇界面是实现其性能优化的重要步骤。

除金属团簇外,非金属团簇也是团簇家族中十分重要的组成部分,富勒烯是其中最为典型的一类。目前已经获得了一系列的不同碳原子数、不同碳笼结构的富勒烯,并通过进一步的功能修饰,可以获得具有优异光、电等性能的富勒烯功能材料。厦门大学团队<sup>[20]</sup>以富勒烯 C60 为电子缓冲剂,平衡了传统 Cu 催化剂中的电子密度,其所制备的 C60-Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂能够将草酸二甲酯几乎完全转化为乙二醇并有效抑制副反应的发生,产物收率高达 98%,约为传统 Cu 催化剂的 10 倍。此外,富勒烯能够与多种分子发生电子输运和能量转移,其形成的超分子纳米材料在光学、物理学等领域有着及其广阔的应用前景。例如,研究发现富勒烯与纳米石墨烯组成的核壳结构的超分子组装体,其光致发光量子产率和光吸收均有增加,且发射强度相较于无富勒烯材料提高了 104 倍<sup>[21]</sup>。

尽管国内外学者制备了多种具有奇异特性的团簇,并对其理化性质进行了调控。然而,对团簇形成

过程中的成核、生长机理的研究仍处于较为初级的阶段,对构效关系调控过程中电子结构的变化仍缺乏准确高效的计算模拟方法,这在一定程度上限制了团簇材料的定向设计与开发应用。因此,为满足未来面向从团簇到器件创新制造的新需求,建议重点探索量子力学在团簇生成及结构调控过程中的作用机制与控制方法,研究团簇和晶胞结构形态与材料特性之间的构效关系,开发团簇材料的功能设计方法和大范围精准组装工艺,在原子尺度精准构建低维原子/分子晶体材料及其异质结构,研究表面和界面效应,通过可控掺杂、表面修饰实现能带调控,开发具有优异力/热/光/电特性的团簇新材料,为新型器件或构件制造提供新物质。

## 2.2 团簇材料的批量化制造

团簇的批量化制造,是指产物即团簇化合物在保持结构和性能的一致性的基础上,实现合成产率和生产规模的提升,以满足迈向大规模应用的需求。为了准确研究纳米团簇的量子尺寸效应,特别是结构—性能内在相关性,合成高质量、高产率、在原子尺度上尺寸单一的金属纳米团簇是基础。团簇的批量化制造,要求产物既能继承团簇固有的原子级全有序的特点,又能满足大规模应用对产率和生产规模的要求。常见的批量化手段包括物理方法和化学

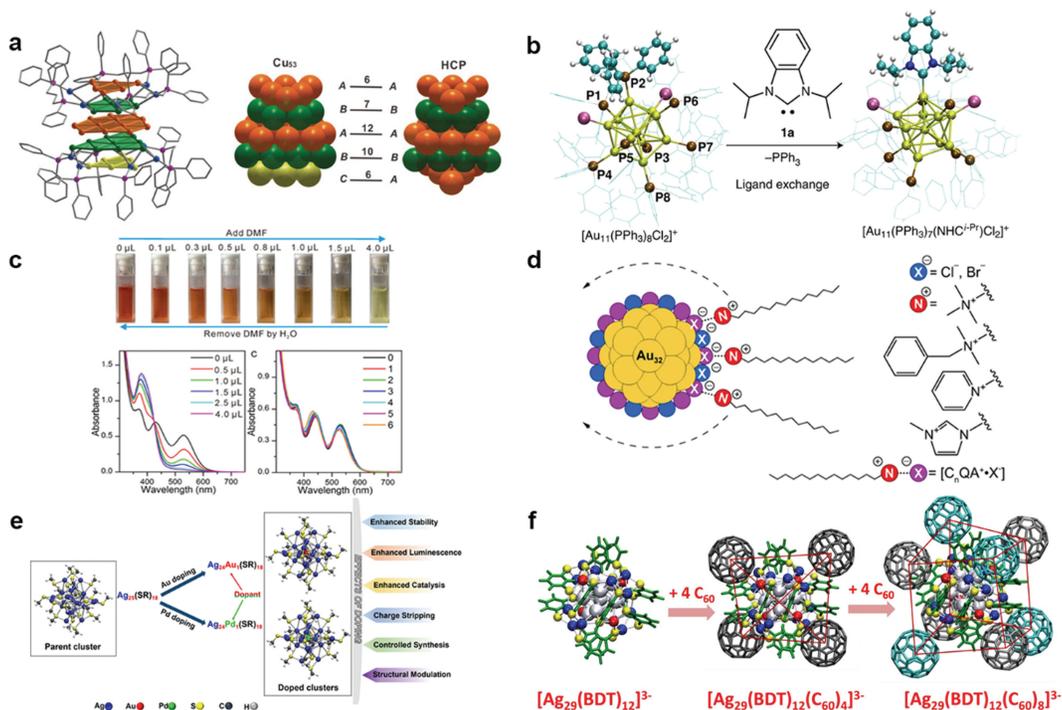


图2 团簇的构效关系与调控:a. 炔基铜簇的 hcp 和 fcc 混合结构示意图<sup>[9]</sup>, b. 以 N-杂环进行配体交换<sup>[10]</sup>, c. 以 DMF 为可逆开关调节光学性质<sup>[11]</sup>, d. 卤离子与表面活性剂结成的离子对充当金团簇的外围配体<sup>[12]</sup>, e. 外来原子掺杂对团簇性质的影响<sup>[17]</sup>, f. 金团簇与富勒烯分子形成主客体结构<sup>[18]</sup>

合成方法。物理方法包括团簇束流技术、电弧放电、激光溅射等。然而，团簇束流源的挑战在于由于产量不足与设备复杂造成的应用端发展困难。常见的化学合成法如两相合成法、阴离子模版法等已发展得较为成熟，适用于各种类型的配体，并能够合成具有原子级精确结构的团簇。此外，在这些方法的基础上使用配体交换、合金化和种子生长等策略可以制备具有更复杂结构的团簇。因而，组份可控团簇的批量化制造研究势在必行。

团簇束流源是气相团簇制备技术中应用最广泛的方法之一。通常，束流源中团簇的生长在高真空条件或惰性气氛中进行，过程中无需引入溶剂、前驱体和表面活性剂等杂质，这不仅确保了制备的团簇表面纯净，还使其具有较广的适用范围。南京大学团队<sup>[22]</sup>采用气相原子凝聚和质谱筛选封装技术实现了团簇中原子的精确操控，建设了微安级团簇离子源，解决了团簇束流工程化放大的技术卡点(图 3a)。武汉大学团队<sup>[23]</sup>致力于团簇离子注入机的研发，成功开发了一种负簇离子系统，可以在 6~20 kV 提取电压下产生 C1~C10 负簇离子束，离子电流为 4.5 nA~50 mA。利用该系统可以实现能

量低至 600 eV/原子的超中空离子注入而不减速。中国科学院化学研究所团队<sup>[24]</sup>设计了一种水冷式磁控溅射团簇源，并将其与反应器、质谱仪和软着陆沉积装置结合成一套综合装置，实现了不同金属团簇(1~30 个原子大小)的高效制备与大量沉积。德国量子材料与技术研究所团队<sup>[25]</sup>利用 2000 个原子的镍簇与铜原子共沉积，成功制备了一系列双金属体系的复合材料。通过原子探针断层扫描(Atom Probe Tomography, APT)、磁力测量和磁传输研究确定了亚稳态纳米结构的保留(图 3b)。作为另一种常用的气相沉积方法，原子层沉积技术可以被描述为在气体前体和衬底之间进行连续自限制表面反应。例如，中国科学技术大学团队利用原子层沉积技术，在二维 Zn<sub>10</sub>In<sub>16</sub>S<sub>34</sub>(ZISZ)有序纳米片阵列中引入 Fe 和 O 原子(ZISZ/Fe)<sup>[26]</sup>，有效降低了水分解反应的阳极反应势垒，使光电水分解实验中的光电流密度显著增大。在其他团簇制备方法方面，研究人员使用电喷雾方法、熔融法分别实现了单层吸附的纳米团簇(图 3c)<sup>[27]</sup>以及不同尺寸和螺旋形态的方形簇纳米片<sup>[28]</sup>的高效制备。此外，表面配位是批量化合成异质金属簇的有效方法，对于批量化制

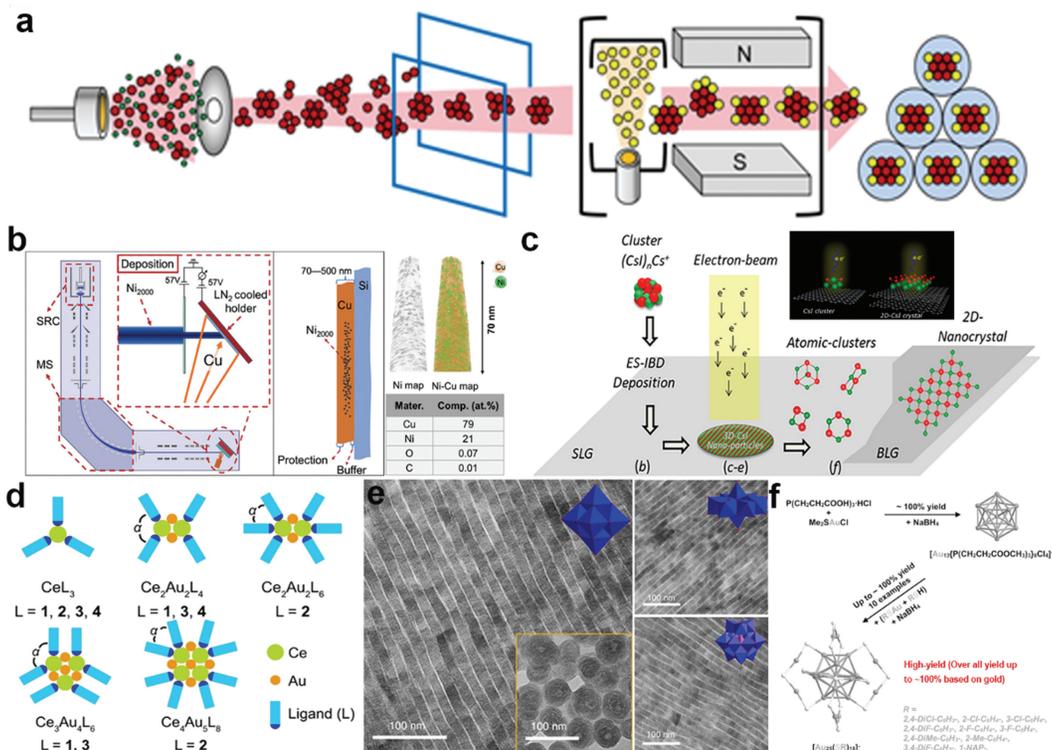


图 3 团簇材料的制造技术:a. 气相原子凝聚和质谱筛选技术<sup>[22]</sup>, b. 镍簇与铜原子共沉积制备复合材料示意图及 APT 表征结果<sup>[25]</sup>, c. 电喷雾电子束沉积制备 CsI 团簇的单层/双层有序结构示意图<sup>[27]</sup>, d. 团簇的组装制备多 Ce 原子异质金属团簇示意图<sup>[29]</sup>, e. 引入不同多金属羧酸盐制备得到的团簇-核共组装材料的透射电子显微镜(TEM)图像<sup>[30]</sup>, f. 由“团簇到团簇”策略制备得到的 Au<sub>25</sub> 团簇<sup>[31]</sup>

造的团簇材料的大规模合成和应用已有初步的尝试。例如,北京大学团队<sup>[29]</sup>在 Au(111)和 Au(100)表面上成功制备并组装了一系列含有多个 Ce 原子的异质金属团簇(图 3d),其中 Ce 原子之间通过 Au 配体进行桥接;清华大学团队<sup>[30]</sup>通过在成核阶段引入无机材料,实现了聚甲醛团簇与无机单体以及核的簇核共组装(图 3e),从而形成纳米片结构;同时,这些纳米片之间不断堆叠,并最终组装成二元超晶格组件。最近报道的“团簇到团簇”的方法可以在克级水平显著提升不同配体的 Au<sub>25</sub> 簇的产率,对于 [Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup> 的产率更是几乎可以达到 100% (图 3f)<sup>[31]</sup>。此外,异质金属团簇在实现大规模合成方面也取得了进展。东京大学团队<sup>[32]</sup>以一价 Au 的低聚物为原料,通过活性氢介导,自下而上地合成了双金属团簇,这种方法为大规模合成超原子提供了可行的方向。

团簇材料的批量化制造在各种物理和化学方法上均有一定的进展,然而,目前这些批量化方法仍处于较为初级的研究探索阶段,与真正实现实际应用和大规模生产之间仍有不小的差距。因此,发展新实验方法,提高组装材料的合成效率,进而精准制备出具有特定功能的团簇组装材料,是当前面临的巨大挑战。针对团簇材料制造所面临的难点和挑战,在未来需要重点研究特定形性团簇和一致性控制方法,为团簇的宏量制造提供关键方法保障,进一步探索制约团簇材料宏量精准制造的机制和调控方法,显著提高团簇材料制造效率。此外,面向新材料基因工程,通过团簇离子源设计,实现原子数与原子结构的精选,工程化创新新分子。

### 3 新型功能器件的原子/分子团簇构筑

利用原子/分子团簇制造特定功能的微纳米结构或图形,以及开发原子/分子团簇定域组装及其图形化技术,是实现原子/分子团簇器件制造的核心问题。在原子/分子团簇结构的跨尺度构筑方面,国内外学者发展了多种形式的团簇组装新方法,其中将“自下而上”与“自上而下”相结合能够兼顾制造结构和调控性能两个关键要求,这是实现团簇结构大面积、低成本、多维度、跨尺度制造的关键途径,并且已成功应用于精准构筑纳米通道器件;通过将物理法图案化与化学法功能化相结合,能够控制石墨烯等二维材料的图形化透光率,从而实现电色或光色功能;多组分和多层次的分子组装已走向“可控”与“功能”,能够实现原子/分子团簇的多位点弱键协同作

用和多重反馈协同作用,比化学反应更适用于原子级制造;团簇诱导晶核共组装策略,能够构建类嵌段共聚物亚纳米结构,赋予亚纳米尺度无机纳米线类高分子材料的特性。团簇结构组装的关键挑战在于如何精确控制团簇的定域组装过程,并控制异质/异构界面特性,为高性能器件提供关键制造技术支撑。

#### 3.1 等原子/分子团簇器件构筑的新型显示器件

由原子/分子团簇直接构筑功能器件或构件(Atom to products, A2P)是产品制造的新形式,其独特的制造功能和性能将深远影响高端国防装备和新兴电子等产业的未来发展。在电子产业领域,由原子/分子团簇等按照一定的组装方式构筑成具有特定功能和性能的器件,包括具有超高分辨率、超高亮度、超快响应的新型显示器,以及红外光电探测系数数倍增强的超敏传感器、单分子电子器件及其构建的下一代集成电路<sup>[33]</sup>。

国内学者针对原子/分子团簇对构筑器件的功能/性能影响机制开展了一系列有益探索,实现了多种团簇催化材料的合成、团簇基发光材料的制备和团簇修饰异质 P-N 结器件,开发了团簇基的显示器、传感器、存储器等功能器件。在新型显示器件方面,新加坡国立大学研究人员提出<sup>[33]</sup>以系列巯基配体保护的、具有原子级精确结构的 Au 纳米团簇为研究模型,系统研究了其发光动力学过程(图 4a),成功揭示了 Au 纳米团簇的表/界面精细结构对其聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)发光性质的影响。开展了系统的光动力学研究,成功揭示了 Au 纳米团簇表/界面结构对其发光性能在发光颜色、发光强度以及发光来源上的影响。黑龙江大学<sup>[34]</sup>提出了配体—器件工程相结合构建高效团簇电致发光体系的有效策略,基本消除了簇核猝灭态对电生激子的猝灭作用,有效钝化了团簇在成膜过程中产生的界面和体相缺陷<sup>[35]</sup>,不仅将绿光双膦配位碘化亚铜立方簇的电致发光外量子效率提升到理论极值的 30%<sup>[36]</sup>,黄光碘化亚铜立方簇的电致发光外量子效率超过 10%<sup>[37]</sup>,而且制备的基于吡啶膦配体构筑的深蓝光金纳米团簇<sup>[38]</sup>,器件色度达到美国国家电视系统委员会(United States National Television Systems Committee, NTSC)标准,亮度超过 8000 cd/m<sup>2</sup>,外量子效率超过 2%,有力推动团簇电致发光技术发展成为全光谱覆盖(图 4b)的重要显示技术。在新型二极管方面,纽约大学研究团队<sup>[39]</sup>将二维 WSe<sub>2</sub> 浸入到超原子 Co<sub>6</sub>E<sub>8</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 溶液中,Co<sub>6</sub>E<sub>8</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 作为电子掺杂剂,可

使  $WSe_2$  的空穴输运转变为电子输运,进而通过在沟道部分引入掺杂,制备出了  $WSe_2$  的 P-N 结(图 4c)。斯坦福大学研究团队<sup>[40]</sup>开发了基于金属纳米簇的光阻剂,用于制造纳米簇—聚合物纳米晶格,以及具有前所未有结构复杂性的纳米多孔玻璃碳和蛋白质结构,其表现出的应变硬化行为,形成了具有高比能吸收,比强度,变形和可恢复性多种特性结合的机械超材料(图 4d)。在存储器方面,南京大学研究团队<sup>[41]</sup>实现了一个三端子的新原理团簇基  $Gd@C_{82}$  单分子存储器,一种用电偶极子而不是磁偶极子在单分子水平上存储信息的新型存储设备,证实了崭新的单分子“铁电”物理,在单分子水平

上证明了单分子驻极体及其物理的存在(图 4e)。荷兰代尔夫特理工大学研究团队<sup>[42]</sup>基于扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)操控,实现了操作规模达到  $10^4$  原子的千字节可复写原子存储器(图 4f)。

原子/分子团簇新材料已经在新型显示、传感、存储等技术领域显现出优异的本构属性。通过设计不同团簇基团和配体分子结构,制造出多种多样优异特性的新功能材料和器件,并且不断适应和满足先进功能材料和新型量子器件的原子级加工需求。面向新型先进器件,建议未来重点关注原子/分子团簇新材料的微观结构设计方法,探究典型金属类及二

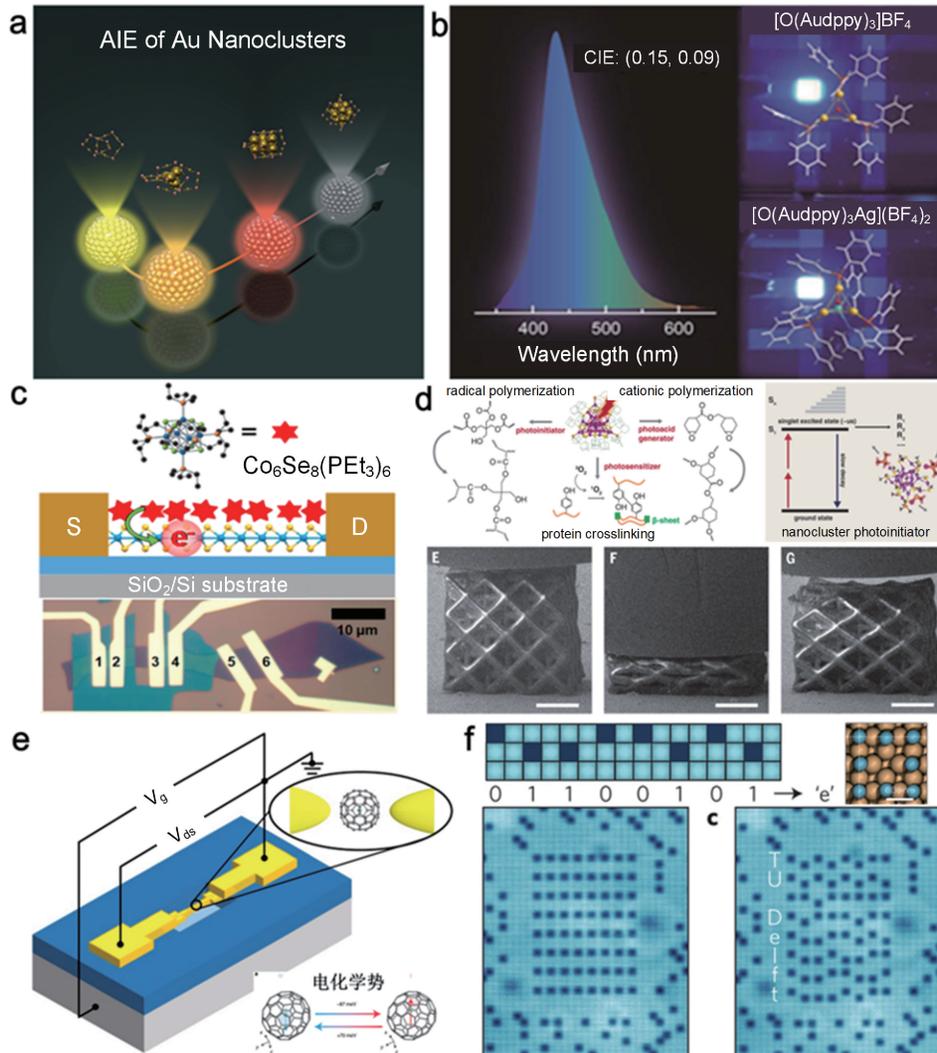


图 4 新型显示的原子/分子团簇构筑机制: a. 发光动力学<sup>[37]</sup>, b. 全光谱覆盖电致发光体系<sup>[38]</sup>, c. 超原子掺杂  $WSe_2$  异质 P-N 结器件<sup>[39]</sup>, d. 纳米团簇—聚合物 SP 纳米晶格超材料性能<sup>[40]</sup>, e. 操控单原子状态的单原子存储器<sup>[41]</sup>, f. 通过操纵 5 万余原子实现的 1016 个字节(8128 个比特)原子内存的存储器单元 STM 图<sup>[42]</sup>

维材料的团簇构效关系,建立团簇结构与材料性能及器件功能的映射关系模型,为实现材料物质任意创制和物性可控奠定理论基础。探索团簇材料的结构调控方法,揭示团簇活性位点的化学反应机理,实现不同团簇器件的原子级操纵,为高性能器件创新提供理论依据。

### 3.2 团簇材料的定域组装方法

团簇组装材料是指以团簇或者团簇化合物为基本结构单元,在一维、二维或三维空间中通过一定的结合方式有序排列成具有某种特定性质和功能材料<sup>[43-46]</sup>。由于团簇组装材料基本单元团簇的任意堆叠行为,团簇组装材料通常呈现出长程无序性;然而,当团簇材料本身具有较高的对称性时,其任意堆积也能展现出长程有序性。也即,团簇材料自身具有的性质以及相邻团簇之间的相互作用共同调控组装材料的物理和化学性质。因此,团簇定域组装材料可被视为一个桥梁,一方面连接着具有固定结构单元块体材料的可预测物化性质,另一方面连接着纳米尺度范围内可观测到的材料特性。由于量子限制和化学作用等影响因素,团簇组装材料的物理、化学和磁学等性质会随着团簇尺寸和组分等的变化而发生显著改变。因此,当不同组分和尺寸的基本单元团簇组装成新材料时,将可能表现出差异性的物理和化学性质。由此可知,团簇组装材料是一种可精确调控性能的纳米材料,已成为一种极有应用价值的功能材料<sup>[47]</sup>。对团簇定域组装材料的研究,将有望扩展材料科学(尤其是纳米材料)的研究领域,

并在工程应用中发挥积极推动作用。

利用原子/分子团簇制造特定功能的微纳米结构或图案、开发原子/分子团簇定域组装及其图形化技术,是实现原子/分子团簇器件制造的核心问题。在原子/分子团簇结构的跨尺度定域组装构筑方面,国内外学者发展了多种形式的团簇组装新方法,为功能器件制造提供了多种有效手段。例如,加州大学研究团队<sup>[48]</sup>提出通过电子束光刻技术将  $C_{60}$  稀甲苯溶液沉积在一对连接的金电极上,制备了单  $C_{60}$  晶体管,通过使用断结技术电子迁移在电极之间制造的间隙,实现了基于  $C_{60}$  单分子晶体的可控制造(图 5a),为  $C_{60}$  分子的质心运动和单电子跳迁之间的耦合提供了证据;韩国光州科学技术院研究团队<sup>[49]</sup>利用电迁移技术使表面涂覆分子层的连续金线断裂,制备了具有纳米级间隙源极和漏极的分子结效应晶体管(图 5b),扩展了分子工程电子器件的前景,增强了分子工程电子器件的前景;英国曼彻斯特大学研究团队<sup>[50]</sup>利用二维材料范德华组装策略,提出了精准构筑纳米通道器件的新方法,制备的通道尺寸最小可达几埃米,为限域传质提供了新型研究平台(图 5c);厦门大学研究团队<sup>[51]</sup>提出了基于控制石墨烯边缘原子去除的结构剪裁方法。该方法利用透射电子显微镜中石墨碳覆盖的钨纳米电极作为非接触式“铣削”工具,使得工具尖端接近的石墨烯边缘原子局部蒸发,从而实现对石墨烯片的高精度和灵活性定制,这种定制化过程表现出优越的形状和尺寸精准控制性(图 5d),为调节点电子源的场发

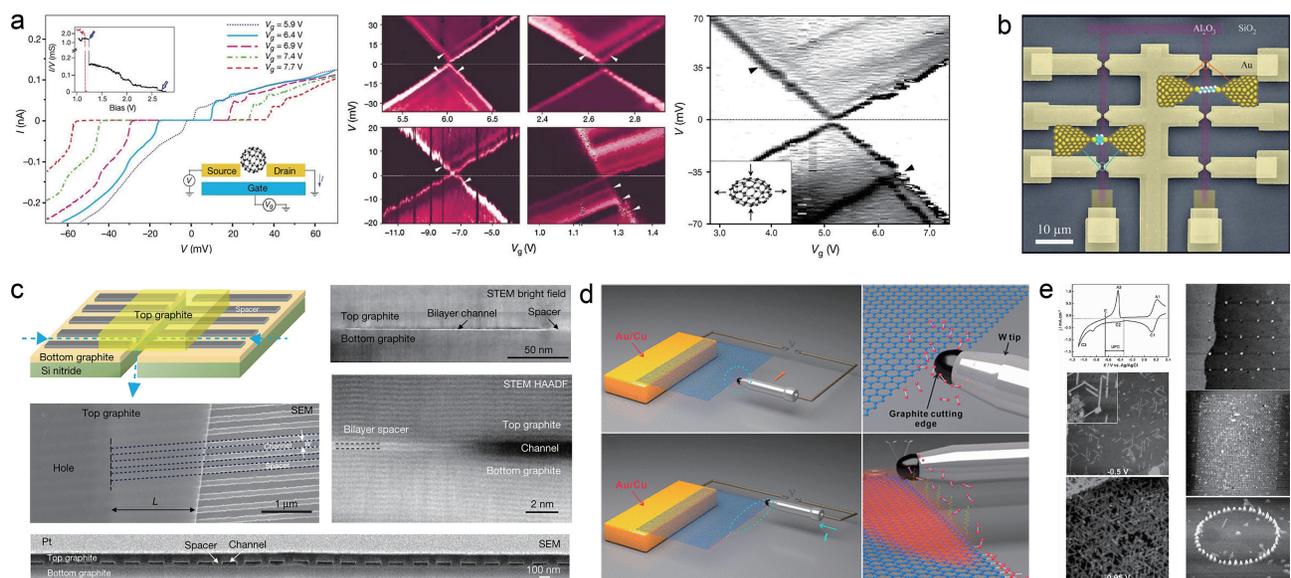


图5 团簇材料的定域组装方法: a. 单  $C_{60}$  晶体管的制备<sup>[48]</sup>, b. 具有纳米级间隙源极和漏极的分子结效应晶体管制备<sup>[49]</sup>, c. 基于二维材料“范德华组装”策略的纳米通道器件的精准构筑方法<sup>[50]</sup>, d. 基于控制石墨烯边缘原子去除的结构剪裁方法<sup>[51]</sup>, e. 类嵌段共聚物亚纳米结构<sup>[30]</sup>

射特性提供支持；清华大学研究团队<sup>[52]</sup>利用团簇诱导晶核共组装策略，成功构建了具有类嵌段共聚物亚纳米结构的材料(图 5e)，所制备的亚纳米尺度无机纳米线表现出类高分子特性，为高性能器件提供关键制造技术支撑。

在原子团簇大规模可控组装层面，由于团簇材料具有低维特性和高比表面积特点，其表界面行为和运动特性受温度、流场、电场、磁场、电磁场等多种物理因素影响。因此，未来发展建议重点聚焦在阐明原子团簇构建功能化微纳结构的表界面作用规律与外场耦合调控机制，解决表界面作用对团簇可控组装的限制，为原子团簇的大规模可控组装提供关键理论，并探索多种物理场对团簇运动行为和表界面特性的作用机制与调控方法，厘清各物理因素的作用规律与内在机制，为原子团簇的大规模组装提供多物理量可控调控技术。

### 3.3 异质异构界面特性调控

原子级制造不但通过器件外表面加工实现极限精度制造，而且涉及异质/异构界面处(内部)的原子层去除和增加，即通过控制界面处的力/热/光/电等基本物理场，改变界面特性以实现高性能器件/构件制造。诺贝尔物理学奖获得者 Herbert Kroemer 教授在获奖感言时呼吁，在制造过程中从原子层尺度上重视界面科学研究，并认为“The interface is the

device”(界面就是器件)。因此，只有深入到原子尺度，研究与揭示原子级材料可控去除/生长机理以及形性调控机制，系统研发结构件表面和异质异构界面的原子层制造新机理、新方法及新装备，才能解决复杂构件高性能制造的“卡脖子”难题，实现战略领域高性能装备的技术突破。例如，下一代交互终端增强显示/虚拟现实(AR/VR)的关键光学元件为倾斜式高深宽比衍射光栅，属于难成形复杂结构，其结构精度、光学特性、产率和成本等主要因素均取决于光栅结构复制过程中模板与结构界面粘附力的原子层调控能力；高功率和高能量密度的电双层超级电容器是电动交通、电磁弹射、定向能武器的主要电源，多孔电极膜对电荷的快速存储/释放能力，取决于电解质与电极界面的原子层尺度调控能力。

为了调控异质异构界面特性，国内学者通过各种方式对材料界面的电学、力学、热学特性进行调控并取得了重要进展，推动了高性能原子尺度或微纳尺度器件的发展与应用，如图 6 所示。在电学方面，常用化学修饰、物质掺杂及外场作用等手段进行调控，从原子/分子尺度控制了异质/异构的力学/电学/热学等关键界面特性。其中，华南理工大学研究团队基于二维过渡金属二硫族化合物(TMDs)从 GaN 纳米柱阵列与生长衬底间异质界面的界面调控出发，针对 GaN 与生长衬底 Si 之间存在的强烈界

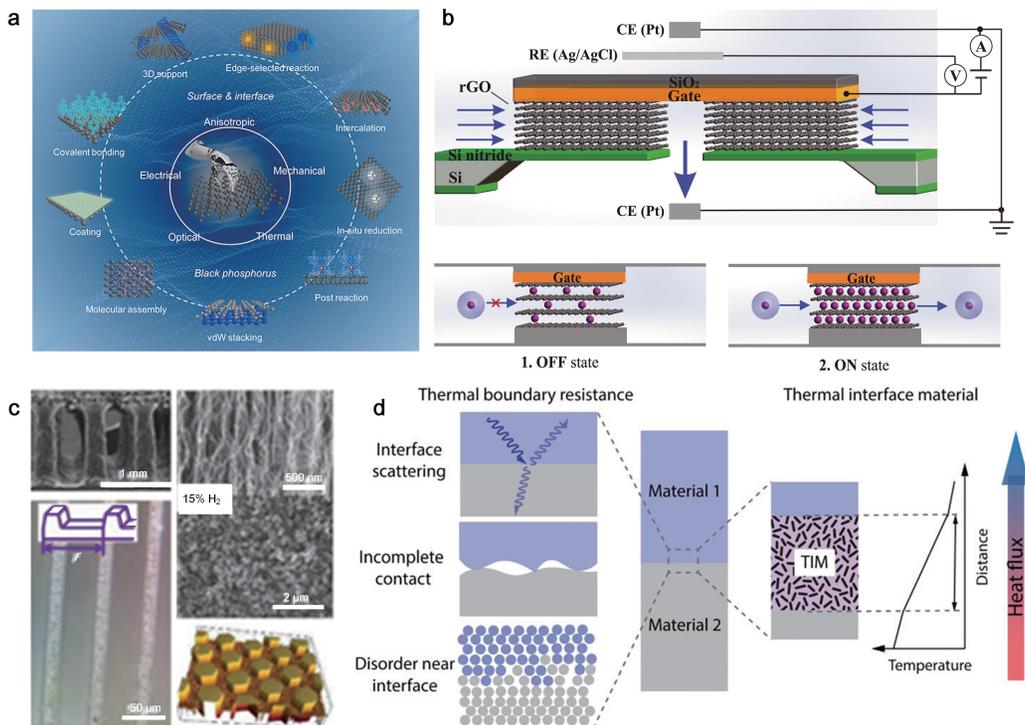


图 6 原子/分子团簇异质/异构界面调控方式：a. 典型的界面调控策略<sup>[60]</sup>，b. 电辅助界面特性调控<sup>[61]</sup>，c. 基于表面改形的表面力学特性调控<sup>[62]</sup>，d. 界面的热特性<sup>[63]</sup>

面反应,在生长衬底界面处插入了二维  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{MoSe}_2$ ,实现了准范德华外延生长的 GaN 纳米柱阵列,达到了一维 GaN 纳米柱阵列范德华异质界面调控目的,获得了低噪声、高响应度和快速响应的自供电紫外探测器<sup>[52]</sup>。厦门大学研究团队<sup>[53]</sup>在二硫化钨场效应晶体管上制造出不同密度的缺陷,通过比较顶电极器件和底电极器件的性能,揭示了缺陷对器件输运和界面电子特性的影响机理,扩展了原子层级二维材料的应用与发展。郑州大学研究团队<sup>[54]</sup>通过氧化和氮化来对硅纳米柱阵列进行结构和表面改性,利用氮化镓/硅纳米柱阵列纳米异质结 LED 的界面状态调控能力,实现了器件性能调制,有助于加深氮化镓/硅异质接触的理解,并开拓氮化镓/硅异质结的半导体应用。在力学方面,常通过改变接触面积和表面能两个角度调控表面能、黏附力、摩擦力、润湿性等表面特性。西安交通大学研究团队<sup>[55]</sup>提出了一种基于电场辅助的调控异质/异构界面润湿特性的技术,通过在银纳米线墨水与有机微结构沟道之间施加电场突破了复杂结构化界面之间的高表面张力状态,实现了一维纳米材料在异质结构化材料中的完全润湿填充,有助于多材料器件的集成与组装。在热学特性方面,常用的调控手段使接触界面加工和过渡热界面材料。上海交通大学研究团队<sup>[56]</sup>提出了一种具有热管理功能的液态金属—液晶弹性体双功能材料,通过液晶弹性体基体在热场下的自变形特性,形成热/电传导可调的液态金属网络,提高了表面的导热性能,为合理设计热管理系统开辟了新的途径。

国外学者也通过各种方式对力学、电学、热学界面特性进行调控,提出了多种不同的界面特性调控策略,有效控制了界面特性。例如,丹麦技术大学<sup>[57]</sup>提出了一种简单而稳健的批量制备范德华力异质结构的技术,通过热场(高于  $110^\circ\text{C}$ )环境叠加二维材料提高了界面清洁度,能够高效批量制造异质结构器件,对于理解基于异质结构的范德华力器件性能、基础研究以及进一步发展二维材料真实器件应用至关重要。美国康奈尔大学研究团队<sup>[58]</sup>通过精确控制界面旋转和极性,将石墨烯逐层定位,从而实现最终材料的手性可调。这一方法可从石墨烯扩展到其他二维层状材料,有助于形成手性原子薄膜,制备不同电学和光学特征的手性材料,为电气、光电、自旋电子和化学传感功能的超薄器件多功能集成电路提供技术支撑。美国麻省理工学院研究团队<sup>[59]</sup>通过减少缠结和增加聚合物链的排列,获得了

高导热系数的聚乙烯薄膜。这种聚乙烯薄膜不仅性能超过了许多传统金属和陶瓷,而且具备柔性、轻质、化学惰性和电绝缘等特点。这一突破为合理设计和制造用于热管理的导热聚合物奠定了基础。

异质/异构界面的构型方式多样,其所涉及的物理化学性质复杂,对器件或系统的综合性能产生重要影响。器件内部的力、热、光、电等基本物质均是经由界面传递,直接决定器件性能,而界面又处于原子/分子尺度范畴。因此,调控界面性能的关键挑战和难点在于如何利用最基本的物理化学方法,控制界面处的原子/分子/离子的分布,进而调控作用力、光子、声子、电子、离子等基本物质在界面处的有效与可控传输,获得高性能的力学界面、导热界面、储能界面和发光界面等。在界面特性调控方面,建议未来研究重点关注原子层制造工艺参数调整受制于电、热、应力等多物理场特性的影响机制,通过建立异质界面动力学模型加深对原子层生长机理的理解,通过界面调控融合实现高可靠异质异构界面构筑;进一步加强原子团簇制造与界面调控研究,发展异质/异构界面多物理场调控理论,为异质异构界面调控原子层制造提供全新的材料设计策略和技术方案。

## 4 团簇—器件的跨尺度制造

团簇—器件的跨尺度制造,指的是在宏观、介观乃至微纳观尺度上进行团簇到器件制造过程的协同与集成,以满足多尺度、多功能和多材料的器件制造需求。在团簇—器件的跨尺度制造方面,利用原子/分子团簇制造特定功能的微纳米结构或图形、开发原子/分子团簇定域组装及其图形化技术,是实现原子/分子团簇器件制造的核心问题。国内外学者发展了多种形式的团簇—器件跨尺度制造新方法,其中以打印/印刷为特征的图形化方法结合了“自下而上”与“自上而下”制造结构和调控性能两个关键要求,通过纳米级组装和微米/毫米级控制将不同尺度的团簇组装成有序结构。在制备团簇新器件时,需要考虑其适用领域的工作机制和结构形态,采用不同的制造方法来完成器件构筑,为了实现具有各种功能特性的团簇—器件制造,构建从团簇到器件的映射关系,国内外学者采用了诸如电化学、单分子驻极体、原子尺度层间距调控、原子逐层堆积等不同的物理/化学方法,为团簇—器件的跨尺度制造提供了丰富的技术手段。

### 4.1 团簇器件的跨尺度打印工艺/印刷方法

团簇器件的跨尺度打印工艺/印刷是一种先进

的制造技术,用于在不同尺度上(从亚纳米、纳米到微米再到毫米)制备和组装团簇材料以创建具有特定性能和功能的微型器件<sup>[64]</sup>。其关键思想是通过纳米级组装和微米/毫米级控制将不同尺度的团簇组装成有序结构,以实现所需性能。例如,可以在微米尺度上排列纳米团簇形成高密度传感器阵列,或者将微米尺度的组件集成到毫米尺度的器件中。利用原子/分子团簇打印制造方法,控制单墨滴体积为飞升(万亿分之一毫升)至皮升(十亿分之一毫升)量级,极大提高像素分辨率从现有的几十微米像素尺寸(几百 PPI, Pixels Per Inch, 每英寸像素)至未来的几十纳米像素尺寸(几万 PPI),并且可控制成膜厚度为几个纳米甚至原子级厚度。因此,跨尺度打印工艺/印刷是一个极具潜力的制造技术,可以用于创建高性能、多功能的微纳功能器件。

团簇器件的跨尺度打印工艺/印刷方法发展至今,已经出现多种工艺技术。中国科学院化学所研究团队<sup>[65]</sup>突破气泡演化过程中的奥斯瓦尔德熟化等局限,提出了一种气泡模板印刷分子尺度图案与器件的新思路,将分子图案的精度从纳米级提升至数个分子层尺度,为超高精度分子图案化和器件制备提供了新的理论与技术基础(图 7a)。加州大学洛杉矶分校、中科院化学所及清华大学联合研究团队<sup>[66]</sup>展示了一种简便且可扩展的二维(Two-dimensional, 2D)半导体打印策略,该策略利用界面捕获效应和超分散 2D 纳米片墨水,在不添加额外

表面活性剂的情况下,制造出高质量和原子层厚度的半导体薄膜阵列(图 7b)。瑞士苏黎世联邦理工学院研究团队<sup>[67]</sup>将纳米金颗粒、纳米银颗粒成功添加到静电打印的原材料溶液中,打印后进行高温热处理,制造出了多样化的超薄纳米墙结构,可同时实现良好的导电性和优异的透光性能(图 7c)。德国奥尔登堡大学、瑞士苏黎世联邦理工学院和南洋理工大学的研究小组<sup>[68]</sup>合作,利用电化学三维(Three-dimensional, 3D)打印制造出几百个原子(25 nm)排列的金属铜超结构(图 7d)。未来有望通过配置打印材料和团簇类型,借助能场调控和精细模板制作实现晶体管电路的全打印制造(图 7e)。

随着团簇器件跨尺度打印工艺/印刷方法的不断改进和扩展,涉及到跨尺度的精确控制、多特性团簇材料选择、打印/印刷工艺优化和设备功能开发等复杂而具有挑战性的任务。团簇器件跨尺度打印装备是一种用于制造团簇—器件的装备,能够在不同尺度上进行高精度、高效率打印和组装,包括纳米级打印头、高精度智能控制系统、多材料循环装置、器件质量传感检测系统以及多尺度打印平台等多个部分。未来,该装备将能够用于定制化的器件制备,以满足不同应用领域的性能要求,同时,团簇—器件的跨尺度制造装备,也包括团簇定域组装装备,分子束外延装备和团簇束流淀积与器件成形制造装备等多种装备,这些装备通过高效批量一致性的团簇—提高控制精度和结果可重复性,实现更高分辨率的团

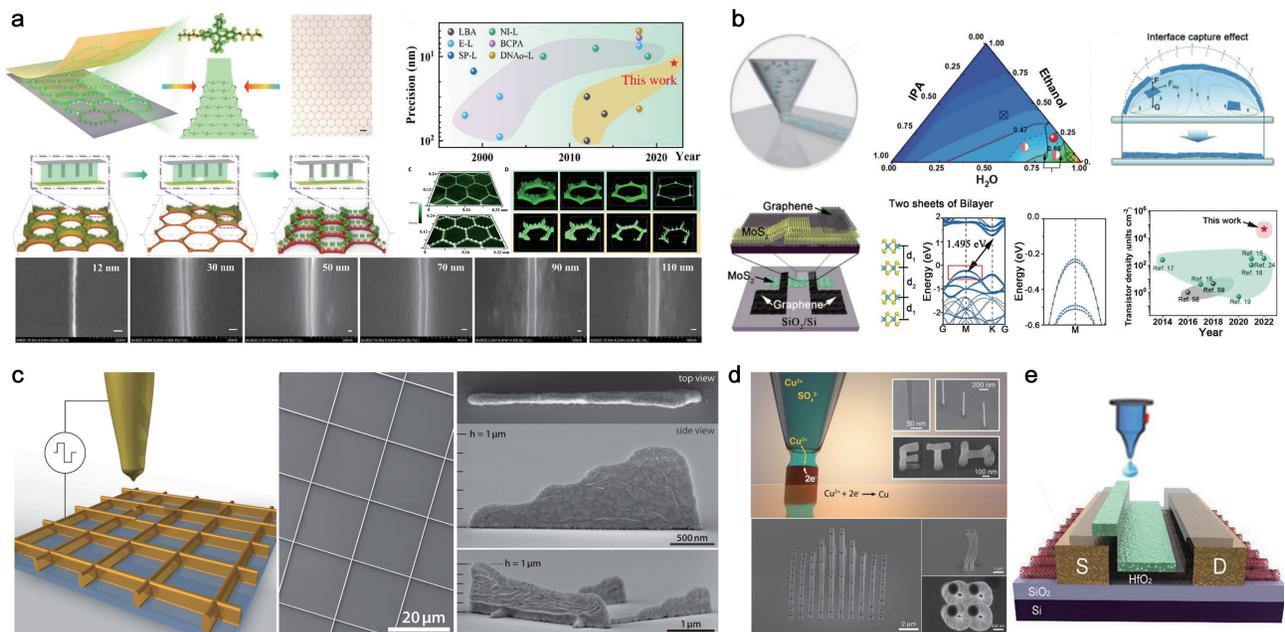


图 7 团簇器件跨尺度打印工艺/印刷方:a. 气泡模板印刷原子级精度分子图案<sup>[65]</sup>, b. 2D 半导体打印策略<sup>[66]</sup>, c. 电流体喷射纳米图案<sup>[67]</sup>, d. 原子级电化学 3D 打印<sup>[68]</sup>, e. 原子级 3D 打印晶体管

簇器件制备,以满足新型显示和半导体产业的需要。并将继续朝着更高制造效率、更一致制造结果以及更好产品性能的跨尺度制造技术方向发展。

围绕团簇器件或构件的制造需求,建议聚焦团簇器件或构件制造的跨尺度映射关系、团簇材料的高效率印刷制造工艺和装备等关键问题和挑战,重点研究团簇形性特征、微纳结构功能特征和器件性能表现三者之间的映射关系,为器件功能和性能设计提供理论依据。研究由团簇材料到宏观器件的一体化制造新工艺和新方法,开发自动化大规模高效团簇制造装备,为高性能团簇器件制造提供创新工艺技术。研究新型显示/航空航天结构件等典型团簇器件或构件的创新印刷装备,为团簇器件的制造和应用提供制造装备新范式。

#### 4.2 团簇—器件制造的其他物理/化学方法

不同的团簇结构具有不同的理化性质,从而决定最终成形器件的功能特性。因此,在制备团簇新器件时,需要考虑其适用领域的工作机制和结构形态,采用不同的制造方法来完成器件构筑。例如,在化学领域提高金属团簇的比表面积可以使其催化活性和选择性远高于其他催化剂<sup>[69, 70]</sup>;在微电子和光

电子学领域,部分稳定结构的团簇可以视作“超原子”,利用其优异的时间特性可作为量子计算机的重要功能单元<sup>[48]</sup>;在磁性材料领域,利用磁性团簇尺寸小、具有单磁畴结构、矫顽力高等特性,可用作高存储密度的磁记录器件<sup>[71, 72]</sup>;在生化环境领域,利用团簇组装纳米结构的高扩散系数和超塑性,可实现气体的存储和探测<sup>[73-75]</sup>;在微纳制造领域,团簇离子束可用于离子注入、离子抛光<sup>[76-80]</sup>和纳米结构自组装<sup>[81-82]</sup>,其中离子抛光利用低能、大尺寸的团簇离子束对光滑表面进行超光洁化处理,达到 0.5~0.2 nm 的表面粗糙度,可用来对半导体材料、光学部件进行超高精密加工。

为了实现具有各种功能特性的团簇—器件制造,构建从团簇到器件的映射关系,国内外学者采用了诸如电化学、单分子驻极体、原子尺度层间距调控、原子逐层堆积等不同的物理/化学方法,大大推动了团簇器件制造的研究步伐,如图 8 所示。例如,德国卡尔斯鲁厄理工学院研究团队<sup>[83]</sup>通过电化学原理开发了单原子晶体管(图 8a),在电极间沉积/溶解银原子控制电路通断,能够实现单原子接触的导通—断开状态稳定可重复切换,首次在原子尺度上

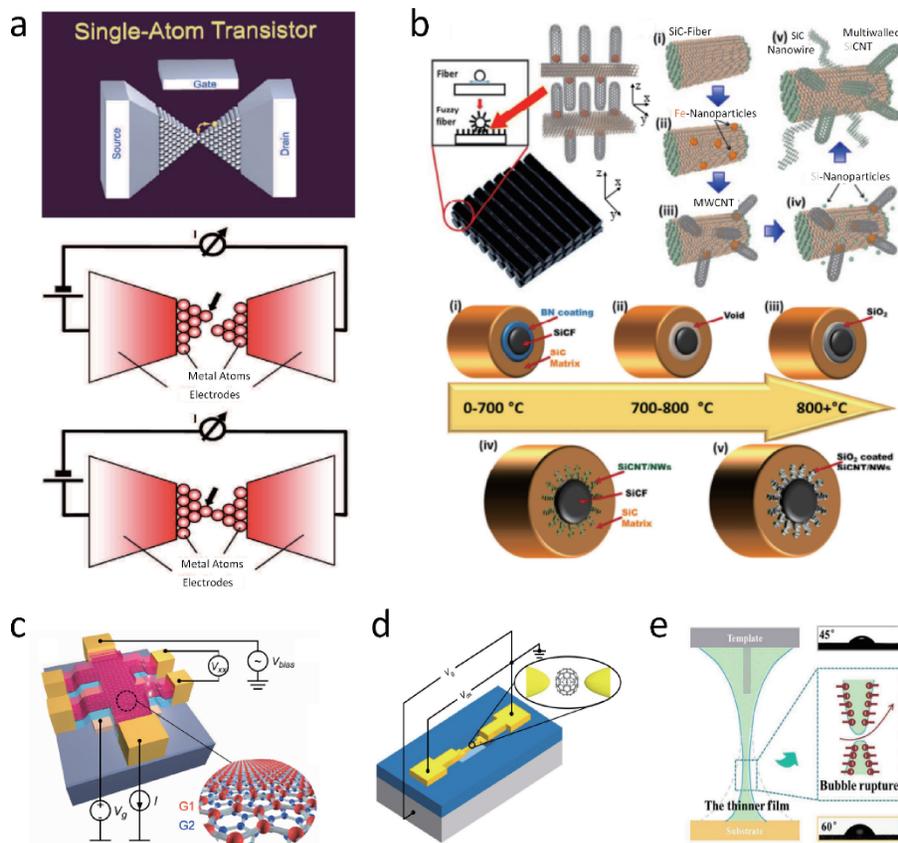


图 8 团簇—器件的映射关系与典型制造方法:a. 单原子晶体管的工作示意图<sup>[83]</sup>, b. 碳化硅光纤上的纳米管示意图<sup>[84]</sup>, c. 扭曲双层石墨烯(TBG)器件工作示意图<sup>[85]</sup>, d. Gd@C82 的单原子存储器器件示意图<sup>[42]</sup>, e. 操纵破裂位置示意图<sup>[67]</sup>

演示了晶体管的功能;美国航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)研究团队<sup>[84]</sup>通过调控原子间化学成键、原子逐层堆积等原子级制造途径(图 8b),有效改善碳化硅基陶瓷复合材料的耐损伤性能,利用高密度电子流对原子的冲击作用,促使位错的移动和湮灭,实现了对航空航天金属材料中滑移带及塑性应变的修复,在保留原有结构的形貌、良好机械性能和安全的连接形式的基础上,又增加了耐高温和抗氧化性的特点;美国麻省理工学院研究团队<sup>[85]</sup>通过调控石墨烯不同层间的扭转角度,发现了超导特性,并实现了基于石墨烯的微器件制造(图 8c),为强相关现象的研究提出了新的思路。南京大学研究团队<sup>[42]</sup>基于单分子驻极体以两个不同的原子位置编码信息,能够实现操控单原子状态的单原子存储器(图 8d),为未来存储器件小型化提供新方案;中国科学院化学研究所团队<sup>[67]</sup>通过引入气泡壁的超薄液膜来限制分子运动(图 8e),实现了高达 12 nm 的超高精度组装,为高精度有机图案在分层自组装和高灵敏度传感器中的应用提供了选择。

从团簇到器件制造的关键科学难点在于构建制造过程中的宏—微—纳映射关系,这种映射关系从源头上主导器件的制造工艺创新和装备系统构建。为此,在团簇—器件的制造方面,建议未来重点研究团簇形性特征、微纳结构功能特征、器件性能表现三者之间的相互映射关系,为器件功能和性能设计提供理论依据;研究由团簇材料到宏观器件的一体化制造新工艺和新方法,为高性能团簇器件制造提供创新工艺技术;研究典型团簇器件的创新印刷装备,为团簇器件的制造和应用提供制造装备范式。

## 5 结论与展望

原子/分子团簇是一种物质结构新形态,具有独特的本征性质,从原子/分子团簇到器件的跨尺度制造,将为国防高端装备和新兴电子等产业发展带来深刻变革。团簇多物质构效关系与宏量制造、面向特定功能的团簇结构跨尺度构筑、团簇器件的高性能制造等是原子/分子团簇器件跨尺度制造的关键发展方向,主导从原子到产品制造的发展历程。把握这些发展背后的重要机遇,将能够占领原子级制造研究的制高点,引领原子级制造方法的变革,从而

推动空天装备领域结构件的强塑性提升、实现高超装备表面抗力/热冲击的共形电子制造、创造出新型显示、超敏传感、单分子电子等诸多新兴电子器件。利用原子/分子团簇直接制造功能器件或构件,未来发展的关键挑战和难点在于:(1)如何宏量制造具有特定构效关系的原子/分子团簇,为高性能团簇器件或构件制造提供先进材料保障;(2)如何将原子/分子团簇大规模组装成为功能化微纳米结构,为高性能团簇器件或构件制造奠定功能化结构;(3)如何保障高性能宏观器件或构件的可靠性与稳定性,为高端装备和新兴电子产业提供切实有效的产品器件。需要从团簇材料、微纳结构、功能器件三个维度解决制造过程中的关键科学问题。

为此,从原子/分子团簇到功能结构、再到宏观功能器件的跨越,需要揭示多方面的关键科学问题,建议从以下三个方面重点关注其中的科学问题研究:

(1)在原子/分子团簇及晶胞结构的形性调控机制与宏量制造方面。建议重点研究量子力学在团簇生成及晶胞结构调控过程中的作用机制与控制方法,为原子/分子团簇和晶胞的高性能制造提供量子力学调控原理;研究团簇和晶胞结构形态与材料特性之间的构效关系,为优异特性的材料制造提供合理设计;研究特定形性团簇和晶胞的稳定性和一致性控制方法,为团簇及晶胞的宏量制造提供关键方法保障。

(2)在团簇结构的定域组装方法及异质/异构界面特性的调控方面。建议重点研究团簇组装和图形化过程中的界面力学作用机制,为团簇结构制造提供关键理论支撑;研究“自下而上”与“自上而下”相结合的团簇结构定域组装机制与调控方法,实现团簇微纳结构的一致性、批量化制造;研究团簇异质/异构界面的力、热、光、电等基本物理特性形成机制与控制方法,实现团簇结构的基本性能调控。

(3)在团簇—微纳结构—器件性能映射关系与一体化高性能制造工艺和装备方面。建议研究团簇形性特征、微纳结构功能特征、器件性能表现三者之间的相互映射关系,为器件功能和性能设计提供理论依据;研究由团簇材料到宏观器件的一体化制造新工艺和新方法,为高性能团簇器件制造提供创新工艺技术;研究典型团簇器件的创新印刷装备,为团

簇器件的制造和应用提供制造装备范式。

### 参 考 文 献

- [1] 宋凤麒, 戴庆, 张敏昊. 原子制造 未来在途. 光明日报, 2023-7-20(16).
- [2] 宋凤麒, 戴庆. 原子制造: 物质科学的未来技术. 物理, 2023, 52(6): 371—380.
- [3] González-Herrero H, Gómez-Rodríguez JM, Mallet P, et al. Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms. *Science*, 2016, 352(6284): 437—441.
- [4] Tajaddodianfar F, Reza Moheimani SO, Randall JN. Scanning tunneling microscope control: a self-tuning PI controller based on online local barrier height estimation. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2019, 27(5): 2004—2015.
- [5] Artem'ev AV, Liu CW. Recent progress in dichalcophosphate coinage metal clusters and superatoms. *Chemical Communications*, 2023, 59(47): 7182—7195.
- [6] Wang QM, Lin YM, Liu KG. Role of anions associated with the formation and properties of silver clusters. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(6): 1570—1579.
- [7] Pan Z, Deng C, Wang Z, et al. Silver clusters templated by homo- and hetero-anions. *CrystEngComm*, 2020, 22(22): 3736—3748.
- [8] Higaki T, Liu C, Zeng CJ, et al. Controlling the atomic structure of Au<sub>30</sub> nanoclusters by a ligand-based strategy. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2016, 55(23): 6694—6697.
- [9] Qu M, Zhang FQ, Wang DH, et al. Observation of non-FCC copper in alkynyl-protected Cu<sub>53</sub> nanoclusters. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(16): 6507—6512.
- [10] Narouz MR, Osten KM, Unsworth PJ, et al. N-heterocyclic carbene-functionalized magic-number gold nanoclusters. *Nature Chemistry*, 2019, 11: 419—425.
- [11] Deng GC, Malola S, Yuan P, et al. Enhanced surface ligands reactivity of metal clusters by bulky ligands for controlling optical and chiral properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(23): 12897—12903.
- [12] Qiao L, Pollard N, Senanayake RD, et al. Atomically precise nanoclusters predominantly seed gold nanoparticle syntheses. *Nature Communications*, 2023, 14: 4408.
- [13] Aubart MA, Chandler BD, Gould RAT, et al. Dihydrogen activation by mixed platinum- and palladium-gold cluster compounds. homogeneous catalytic H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> equilibration. *Inorganic Chemistry*, 1994, 33(17): 3724—3734.
- [14] Yuan SF, Lei Z, Guan ZJ, et al. Atomically precise preorganization of open metal sites on gold nanoclusters with high catalytic performance. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2021, 60(10): 5225—5229.
- [15] Pillay MN, van Zyl WE, Liu CW. A construction guide for high-nuclearity ( $\geq 50$  metal atoms) coinage metal clusters at the nanoscale: bridging molecular precise constructs with the bulk material phase. *Nanoscale*, 2020, 12(48): 24331—24348.
- [16] Hossain S, Niihori Y, Nair LV, et al. Alloy clusters: precise synthesis and mixing effects. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(12): 3114—3124.
- [17] Ghosh A, Mohammed OF, Bakr OM. Atomic-level doping of metal clusters. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(12): 3094—3103.
- [18] Chakraborty P, Nag A, Paramasivam G, et al. Fullerene-functionalized monolayer-protected silver clusters:  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{C}_{60})_n]^{3-}$  ( $n=1-9$ ). *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2415—2425.
- [19] Nie XT, Qian HF, Ge QJ, et al. CO oxidation catalyzed by oxide-supported Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> nanoclusters and identification of perimeter sites as active centers. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 6014—6022.
- [20] Zheng JW, Huang LL, Cui CH, et al. Ambient-pressure synthesis of ethylene glycol catalyzed by C<sub>60</sub>-buffered Cu/SiO<sub>2</sub>. *Science*, 2022, 376(6590): 288—292.
- [21] Chai L, Ju YY, Xing JF, et al. Nanographene metallaprisms: structure, stimulated transformation, and emission enhancement. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, 61(38): e202210268.
- [22] Lu SQ, Xie L, Lai K, et al. Plasmonic evolution of atomically size-selected Au clusters by electron energy loss spectrum. *National Science Review*, 2020, 8(12): nwa282.
- [23] Wang ZS, Zhang ZD, Zhang R, et al. An ultralow-energy negative cluster ion beam system and its application in preparation of few-layer graphene. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(27): 3556—3559.
- [24] Huang BB, Wu HM, Yang MZ, et al. An integrated instrument of a tandem quadrupole mass spectrometer for cluster reaction and soft-landing deposition. *The Review of Scientific Instruments*, 2022, 93(11): 113307.
- [25] Iankevich G, Sarkar A, Katnagallu S, et al. A new class of cluster-matrix nanocomposite made of fully miscible components. *Advanced Materials*, 2023, 35(9): e2208774.
- [26] Meng LX, He JL, Zhou XL, et al. Atomic layer deposition triggered Fe-In-S cluster and gradient energy band in ZnInS photoanode for improved oxygen evolution reaction. *Nature Communications*, 2021, 12: 5247.
- [27] Vats N, Wang Y, Sen SM, et al. Substrate-selective morphology of cesium iodide clusters on graphene. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4626—4635.
- [28] Hu HH, Han X, Wu G, et al. Spiral square nanosheets assembled from Ru clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(22): 12148—12154.

- [29] Liu J, Li J, Xu Z, et al. On-surface preparation of coordinated lanthanide-transition-metal clusters. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1619.
- [30] Liu JL, Shi WX, Ni B, et al. Incorporation of clusters within inorganic materials through their addition during nucleation steps. *Nature Chemistry*, 2019, 11(9): 839—845.
- [31] Lei Z, Li JJ, Nan ZA, et al. Cluster from cluster: a quantitative approach to magic gold nanoclusters [Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2021, 60(26): 14415—14419.
- [32] Takano S, Ito S, Tsukuda T. Efficient and selective conversion of phosphine-protected (MAu<sub>8</sub>)<sup>2+</sup> (M = Pd, Pt) superatoms to thiolate-protected (MAu<sub>12</sub>)<sup>6+</sup> or alkynyl-protected (MAu<sub>12</sub>)<sup>4+</sup> superatoms via hydride doping. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(40): 15994—16002.
- [33] Wu ZN, Yao QF, Chai OJH, et al. Unraveling the impact of gold (I)-thiolate motifs on the aggregation-induced emission of gold nanoclusters. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(25): 9934—9939.
- [34] Bian JK, Chen S, Qiu LL, et al. Synergetic insulation and induction effects selectively optimize multiresonance thermally activated delayed fluorescence. *Research*, 2022, 2022: 9838120.
- [35] Li Y, Zhang XF, Man Y, et al. Interfacial passivation enormously enhances electroluminescence of triphenylphosphine Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> cube. *Advanced Materials*, 2023, 35(36): e2302984.
- [36] Zhang N, Li Y, Han SY, et al. Cluster light-emitting diodes containing copper iodine cube with 100 % exciton utilization using host-cluster synergy. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2023, 62(27): e202305018.
- [37] Zhang N, Hu H, Qu L, et al. Overcoming efficiency limitation of cluster light-emitting diodes with asymmetrically functionalized biphosphine Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> cubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6551—6557.
- [38] Ni JT, Zhong CL, Li LY, et al. Deep-blue electroluminescence from phosphine-stabilized Au<sub>3</sub> triangles and Au<sub>3</sub> Ag Pyramids. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, 61(47): e202213826.
- [39] Yu J, Lee CH, Bouilly D, et al. Patterning superatom dopants on transition metal dichalcogenides. *Nano Letters*, 2016, 16(5): 3385—3389.
- [40] Li Q, Kulikowski J, Doan D, et al. Mechanical nanolattices printed using nanocluster-based photoresists. *Science*, 2022, 378(6621): 768—773.
- [41] Zhang KK, Wang C, Zhang MH, et al. A Gd@C<sub>82</sub> single-molecule electret. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(12): 1019—1024.
- [42] Kalf F, Rebergen MP, Fahrenfort E, et al. A kilobyte rewritable atomic memory. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11: 926—929.
- [43] Ray C, Pellarin M, Lermé JL, et al. Synthesis and structure of silicon-doped heterofullerenes. *Physical Review Letters*, 1998, 80(24): 5365—5368.
- [44] Billas IML, Massobrio C, Boero M, et al. First principles calculations of Si doped fullerenes: structural and electronic localization properties in C<sub>59</sub>Si and C<sub>58</sub>Si<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(15): 6787—6796.
- [45] Fu CC, Weissmann M, Machado M, et al. *Ab initio* study of silicon-multisubstituted neutral and charged fullerenes. *Physical Review B*, 2001, 63(8): 085411.
- [46] Marcos PA, Alonso JA, López MJ. Simulating the thermal behavior and fragmentation mechanisms of exohedral and substitutional silicon-doped C<sub>60</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(20): 204323.
- [47] Yadav PS, Yadav RK, Agrawal S, et al. *Ab initio* study of the physical properties of binary Si<sub>m</sub>C<sub>n</sub> (m + n ≤ 5) nanoclusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, 18(31): 7085—7102.
- [48] Park H, Park J, Lim AK, et al. Nanomechanical oscillations in a single-C<sub>60</sub> transistor. *Nature*, 2000, 407(6800): 57—60.
- [49] Song H, Kim Y, Jang YH, et al. Observation of molecular orbital gating. *Nature*, 2009, 462: 1039—1043.
- [50] Radha B, Esfandiari A, Wang FC, et al. Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision. *Nature*, 2016, 538: 222—225.
- [51] Zhao LZ, Luo GF, Cheng Y, et al. Shaping and edge engineering of few-layered freestanding graphene sheets in a transmission electron microscope. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2279—2287.
- [52] 郑昱林. GaN 纳米柱异质界面调控及紫外探测器件制备研究. 广州: 华南理工大学, 2022.
- [53] 侯俊峰. 二硫化钨场效应晶体管的输运及界面特性调控. 厦门: 厦门大学, 2020.
- [54] 王小波. 氮化镓/硅纳米孔柱阵列异质结构界面调控及其电致发光特性研究. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [55] Yan C, Li XM, Yang ZJ, et al. Electrowetting-assisted printing of 3D-architected microelectrodes inside flexible piezoelectric films for sensitive, robust responses to bending deformation. *Materials Horizons*, 2023, 10(8): 3140—3152.
- [56] Xing WK, Xu Y, Chen S, et al. Cuttlefish-inspired self-adaptive liquid metal network enabling electromagnetic interference shielding and thermal management. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(15): 2300102.
- [57] Pizzocchero F, Gammelgaard L, Jessen BS, et al. The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures. *Nature Communications*, 2016, 7: 11894.

- [58] Kim CJ, Sánchez-Castillo A, Ziegler Z, et al. Chiral atomically thin films. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11: 520—524.
- [59] Xu YF, Kraemer D, Song B, et al. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1771.
- [60] Zeng L, Zhang X, Liu YN, et al. Surface and interface control of black phosphorus. *Chem*, 2022, 8(3): 632—662.
- [61] Xue YH, Xia Y, Yang S, et al. Atomic-scale ion transistor with ultrahigh diffusivity. *Science*, 2021, 372(6541): 501—503.
- [62] Huang YG. Highly switchable and reversible dry adhesion for transfer printing. *National Science Review*, 2020, 7(3): 558—559.
- [63] Cui Y, Li M, Hu YJ. Emerging interface materials for electronics thermal management: experiments, modeling, and new opportunities. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(31): 10568—10586.
- [64] Zeng MX, Du YP, Jiang Q, et al. High-throughput printing of combinatorial materials from aerosols. *Nature*, 2023, 617(7960): 292—298.
- [65] Qu ZY, Zhou P, Min FY, et al. Bubble wall confinement-driven molecular assembly toward sub-12 nm and beyond precision patterning. *Science Advances*, 2023, 9(11): eadf3567.
- [66] Li LH, Yu XX, Lin ZY, et al. Interface capture effect printing atomic-thick 2D semiconductor thin films. *Advanced Materials*, 2022, 34(49): e2207392.
- [67] Schneider J, Rohner P, Thureja D, et al. Electrohydrodynamic NanoDrip printing of high aspect ratio metal grid transparent electrodes. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(6): 833—840.
- [68] Hengstler J, Mandal B, van Nisselroy C, et al. Bringing electrochemical three-dimensional printing to the nanoscale. *Nano Letters*, 2021, 21(21): 9093—9101.
- [69] Van Orden A, Giesen TF, Provencal RA, et al. Characterization of silicon-carbon clusters by infrared laser spectroscopy: the  $\nu_3(\sigma_u)$  band of linear  $\text{Si}_2\text{C}_3$ . *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(12): 10237—10241.
- [70] Pradhan P, Ray AK. An *ab initio* study of the electronic and geometric structures of  $\text{Si}_m\text{C}_n^+$  cationic nanoclusters. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2006, 37(3): 393—407.
- [71] Wang H, Lu WC, Sun J, et al. Theoretical investigation on the structures of silicon and carbon hetero clusters. *Chemical Physics Letters*, 2006, 423(1/2/3): 87—93.
- [72] Ticknor BW, Duncan MA. Photodissociation of silicon carbide cluster cations. *Chemical Physics Letters*, 2005, 405(1/2/3): 214—219.
- [73] Bertolus M, Finocchi F, Millie P. Investigating bonding in small silicon-carbon clusters; exploration of the potential energy surfaces of  $\text{Si}_3\text{C}_4$ ,  $\text{Si}_4\text{C}_3$ , and  $\text{Si}_4\text{C}_4$  using *ab initio* molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(9): 4333—4343.
- [74] Pradhan P, Ray AK. A density functional study of the structures and energetics of small hetero-atomic silicon-carbon nanoclusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 716(1/2/3): 109—130.
- [75] Obermair C, Xie FQ, Schimmel T. The Single-Atom Transistor: perspectives for quantum electronics on the atomic-scale. *Europhysics News*, 2010, 41(4): 25—28.
- [76] Korobeishchikov NG, Nikolaev IV, Atuchin VV, et al. Quantifying the surface modification induced by the argon cluster ion bombardment of  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ : Nd single crystal. *Materials Research Bulletin*, 2023, 158: 112082.
- [77] Korobeishchikov NG, Nikolaev IV, Atuchin VV, et al. Borate nonlinear optical single crystal surface finishing by argon cluster ion sputtering. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 27: 101520.
- [78] Pelenovich V, Zeng XM, Zuo WB, et al. Enhanced sputtering yield of nanostructured samples under  $\text{Ar}^+$  cluster bombardment. *Vacuum*, 2020, 172: 109096.
- [79] Pelenovich V, Zeng XM, Zuo WB, et al. Formation of irregular morphology on nanostructured surface by gas cluster ion beam. *Vacuum*, 2020, 182: 109705.
- [80] Korobeishchikov NG, Nikolaev IV, Roenko MA, et al. Anomalous sputtering of the lithium triborate single crystal surface by argon cluster ions. *Vacuum*, 2020, 179: 109555.
- [81] Pelenovich V, Zeng XM, Rakhimov R, et al. Decoration of ZnO needles with nanoripples using gas cluster ion bombardment. *Materials Letters*, 2020, 264: 127356.
- [82] Zeng XM, Pelenovich V, Xing B, et al. Formation of nanoripples on ZnO flat substrates and nanorods by gas cluster ion bombardment. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2020, 11: 383—390.
- [83] Obermair C, Xie FQ, Schimmel T. The Single-Atom Transistor: perspectives for quantum electronics on the atomic-scale. *Europhysics News*, 2010, 41(4): 25—28.
- [84] Hart AHC, Koizumi R, Hamel J, et al. Velcro-inspired SiC fuzzy fibers for aerospace applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13742—13750.
- [85] Cao Y, Fatemi V, Fang SA, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 2018, 556(7699): 43—50.

## Manufacturing From Atomic and Molecular Clusters to Devices

Jinyou Shao<sup>1,2\*</sup>    Fengqi Song<sup>3</sup>    Xiangming Li<sup>1,2</sup>    Yang Yang<sup>4</sup>    Xinfeng Tan<sup>5</sup>    Dongping Zhan<sup>4</sup>  
Mingshang Jin<sup>2</sup>    Di Sun<sup>6</sup>    Dejun Fu<sup>7</sup>    Yuanzhi Tan<sup>8</sup>    Hui Xu<sup>9</sup>

1. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

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

3. National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093

4. Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005

5. State Key Laboratory of Tribology in Advanced Equipment, Tsinghua University, Beijing 100084

6. School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100

7. Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-Materials of Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072

8. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005

9. Key Laboratory of Ministry of Education for Functional Inorganic Material Chemistry, Heilongjiang University, Harbin 150080

**Abstract** Atomic/molecular clusters are a new form of material structure with unique intrinsic properties. The cross-scale manufacturing, from atomic/molecular clusters to devices, will bring profound changes to the development of industries such as high-end defense equipment and emerging electronics. The structure-activity relationship of clusters, cross-scale construction of cluster structures, and high performance manufacturing of cluster devices are the key development directions of atomic/molecular cluster device manufacturing, dominating the development process from atoms to product manufacturing. Catching the important opportunities behind these developments will be able to occupy the commanding heights of atomic-level manufacturing research and lead the transformation of atomic-level manufacturing. This paper summarizes the recent research development in the field of atom/molecular clusters and device manufacturing from three aspects: large-scale manufacturing of new cluster materials, atomic/molecular cluster construction mechanism of novel functional devices, and cross-scale manufacturing process and equipment of cluster-device, and summarizes the key scientific problems and challenges in the field of atom/molecular clusters and devices. The suggestions on its future development direction and development strategy are given.

**Keywords** atomic/molecular clusters; functional devices; domain-dependent assembly; heterogeneous/heterostructural interfaces; structure-function relationships; scalable fabrication

(责任编辑 陈磊 张强)

\* Corresponding Author, Email: jyshao@xjtu.edu.cn