[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201304191

www.whxb.pku.edu.cn

原子分辨显微分析技术研究进展

袁秉凯^{1,2} 陈鹏程¹ 仇 君¹ 程志海¹ 裘晓辉^{1,*} 王 琛^{1,*}⁽¹⁾国家纳米科学中心, 北京 100190; ⁽²⁾北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871)

摘要: 非接触原子力显微技术(NC-AFM)近年来发展迅速. NC-AFM对单个分子的成像和谱学实现了原子分辨和单个化学键分辨. NC-AFM自身功能的拓展及其与不同探针技术的联用将为材料、物理、化学和生命科学有关的研究提供崭新的思路. 本文首先介绍NC-AFM和qPlus传感器的基本原理, 然后讨论原子尺度的相互作用力和短程力的精确测量, 总结近年来NC-AFM在原子尺度的化学结构成像、化学识别、电子结构性质分析以及原子操纵技术中的研究进展, 并讨论了开尔文探针力显微技术(KPFM)在局域接触势差(LCPD)测量方面的应用. 最后展望了NC-AFM面临的挑战和发展机遇.

关键词: 扫描探针显微技术; 非接触原子力显微技术; qPlus传感器; 化学识别; 原子操纵; 电子结构; 开尔文探针力显微技术

中图分类号: O647

Research Progress in Atomic Resolution Microscopy

YUAN Bing-Kai^{1,2} CHEN Peng-Cheng¹ ZHANG Jun¹ CHENG Zhi-Hai¹
QIU Xiao-Hui^{1,*} WANG Chen^{1,*}⁽¹⁾National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China; ⁽²⁾Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Tremendous progress has been made in non-contact atomic force microscopy (NC-AFM) recently. The spatial resolution of NC-AFM imaging and spectroscopy of individual molecules on surfaces has reached true atomic resolution and bond differentiation level. Combination of NC-AFM with other scanning probe techniques can open a new way for materials, physics, chemistry, and biochemistry studies. In this review, we first introduce the basic principle of NC-AFM and qPlus sensor. The interaction force at atomic scale and precise measurement of short-range force are discussed. We summarize the recent advances in structural determination of organic molecules, chemical identification, electronic structure, and atomic manipulation at the atomic scale. In addition, we also discuss the application of Kelvin probe force microscopy (KPFM) in measurement of local contact potential difference (LCPD). Finally, perspectives and challenges in NC-AFM techniques are presented.

Key Words: Scanning probe microscopy; Non-contact atomic force microscopy; qPlus sensor; Chemical identification; Atomic manipulation; Electronic structure; Kelvin probe force microscopy

Received: January 14, 2013; Revised: April 17, 2013; Published on Web: April 19, 2013.

*Corresponding authors. WANG Chen, Email: wangch@nanoctr.cn; Tel: +86-10-82545609. QIU Xiao-Hui, Email: xhqi@nanoctr.cn; Tel: +86-10-82545583.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (2012CB933001) and National Natural Science Foundation of China (21173058).

国家重大科学研究计划(2012CB933001)和国家自然科学基金(21173058)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

扫描探针显微技术(SPM)是超高分辨显微技术的重要分支,它是20世纪80年代发展起来的一种重要的表/界面探测技术.1981年IBM (international business machines corporation)苏黎世实验室的科学家Binnig等¹发明了扫描隧道显微镜(STM).因其具有极高的空间成像分辨率,大量半导体或金属表面的微观结构和物理化学性质得以在原子尺度上进行研究.利用STM的扫描隧道谱(STS)功能可以探测分子的电子态、振动态以及自旋电子的相关信息.另外,STM的原子/分子操纵功能可以构筑各种功能化的纳米结构并可以原位进行其物理化学性质的研究.因而STM已成为表面科学研究中不可或缺的技术手段.但是STM以针尖与样品表面之间的隧穿电流为探测信号,需要样品导电,因此不适用于绝缘材料表面的研究.

在早期的STM实验中,研究者们发现针尖与样品间距小至有隧穿电流产生时,二者之间存在较强的相互作用力.^{2,3}1986年,Binnig、Quate和Gerber⁴以针尖与样品之间的相互作用力作为探测样品表面性质的信号,发明了世界上第一台原子力显微镜(AFM).由于AFM探测的是针尖与表面之间的相互作用力或者与力相关的物理量,不需要样品导电,因而可以用于研究更为广泛的材料体系.目前,AFM在物理、化学、材料、生物和工程等众多领域的应用也越来越广泛深入.

AFM有三种基本工作模式:接触模式(contact mode)、振幅调制模式(amplitude-modulation mode)、频率调制模式(frequency-modulation mode).⁵接触模式AFM,又称静态AFM,以悬臂的偏转作为力的度量,在排斥力区域工作.接触模式易于得到较高的分辨率,但针尖-样品之间作用力太大,易损坏样品.振幅调制模式AFM,^{6,7}又称轻敲模式AFM,以振幅或相位作为反馈信号对表面成像.在轻敲模式下,悬臂受外力驱动在共振频率附近以恒定频率振动,振幅为一定值.当针尖靠近样品时,针尖-样品之间作用力梯度发生变化,引起悬臂共振频率的偏移,从而导致振幅和相位的变化,通过反馈回路控制振幅或者相位保持恒定,可以获得样品的表面形貌或者其他物理化学性质.轻敲模式对样品的损坏小,适用于不同的材料,是目前应用最广泛的AFM工作模式,主要在大气和液相环境中使用.由于在轻敲模式下,针尖-样品之间作用力引发的振幅和

相位的变化不是即时的,其响应时间与品质因子成正比.而在超高真空环境下,一般AFM探针的品质因子可大至 10^5 ,轻敲模式AFM的信噪比得以提高,但响应时间很长,扫描速度很慢.1991年,Albrecht等⁸引入了频率调制模式.频率调制模式AFM,又称非接触原子力显微镜(NC-AFM),测量针尖-样品之间作用力梯度引起的悬臂共振频率的偏移(Δf).NC-AFM是超高真空环境下AFM的主要工作模式.随着技术的进步,NC-AFM不仅能够在非接触区域工作,还可以工作在排斥力区域.

超高真空环境下的NC-AFM在AFM各种工作模式中具有最高的空间分辨率,可以得到真正的原子分辨图像.近年来,得益于qPlus传感器的引入,NC-AFM的空间分辨取得了极大地提高,能够得到单个分子内的原子分辨甚至可以区分键级.^{9,10}NC-AFM的力谱和三维力场成像功能可以在原子尺度上实现针尖与表面特定位点之间的相互作用力和能量的精确测量.¹¹另外,能够在原子分辨成像的基础上,进行原子级的表面微区电特性的测量对于材料性质、器件性能等至关重要.近年来,NC-AFM的衍生技术——开尔文探针力显微技术(KPFM)发展迅速,已经实现了原子尺度的表面电势甚至分子内电荷分布的测量.^{12,13}NC-AFM已经成为纳米科技领域的重要研究工具.¹⁴

本文首先介绍NC-AFM的基本原理;然后讨论原子尺度的针尖-表面之间的相互作用力以及频率偏移与针尖-样品间作用力的关系;在此基础上强调小振幅NC-AFM优势,并由此介绍一种新型力传感器——qPlus传感器;介绍短程力的精确测量和一种表面三维化学力成像的方法;最后介绍近年来超高真空环境下的NC-AFM在原子尺度的化学结构成像、化学识别、电子结构性质分析、原子操纵技术以及高分辨KPFM中的若干应用,并展望了这种技术面临的挑战和发展机遇.

2 非接触原子力显微镜的原理

2.1 基本工作原理

AFM的核心元件是测量针尖-样品间相互作用力的传感器.目前常见的力传感器是末端有探针的微悬臂.微悬臂的重要参数是弹性常数(k)、自由共振频率(f_0)和品质因子(Q).在频率调制模式下,悬臂受外力驱动以自由共振频率 f_0 简谐振动,振幅(A)保持恒定.当针尖逼近样品时,针尖-表面之间的相

互作用力梯度发生变化,引起悬臂共振频率的偏移.测量共振频率偏移 Δf 的方法主要有隧穿电流测量、光束偏转技术、光纤干涉、压电和压阻等方式.

NC-AFM的信号检测电路¹⁵(见图1)主要由振幅控制模块和频率测量模块两部分组成.悬臂偏转信号经带通滤波器滤去杂余频带信号,分为三个支路.一路进入相位调节器.相位调节器调节悬臂振动激励信号与悬臂振动信号相位差 $\pi/2$,使激励信号最小.一路进入交流直流转换器.交流直流转换器将悬臂偏转振幅转化为直流信号,并与振幅设定值比较,从二者的差值可以提取能量耗散信号.交流直流转换器和相位调整器共同构成振幅控制模块,通过比例-积分-微分控制器(PID控制器)控制振动激励装置,保持振幅恒定.另一路进入基于锁相环的频率调制解调器.频率调制解调器测量频率偏移信号,并将其转化为电压信号.在成像过程中,AFM的扫描控制系统实时调控压电陶瓷扫描管,从而调整针尖与样品表面之间的距离以维持共振频率偏移 Δf 恒定,记录压电陶瓷扫描管的运动轨迹即可得到样品表面的形貌.成像时也可关闭反馈,保持压电陶瓷扫描管与样品表面的距离不变,记录频率偏移信号,得到样品表面与针尖之间作用力梯度的分布.

2.2 原子尺度的相互作用力分析原理

真空环境下,AFM针尖-样品之间的相互作用

图1 NC-AFM的信号检测原理框图(恒定振幅控制和频率偏移测量)¹⁵

Fig.1 Block diagram of the non-contact AFM feedback loop for constant amplitude control and frequency-shift measurement¹⁵

力包括吸引力和排斥力的贡献.吸引力主要有范德华力、静电力和化学吸引力,排斥力主要是Pauli排斥力.对于磁性针尖或样品,还有磁相互作用力的存在.一般而言,原子尺度的范德华力是短程力,但是考虑到范德华力的加和性,在靠近表面附近,针尖与表面之间的范德华力可视为长程力.探针与样品间的静电力是长程力(可至100 nm).化学吸引力和排斥力是短程力(0.1 nm量级).AFM的成像分辨率跟针尖的几何形状以及针尖-样品表面之间的相互作用力密切相关.在利用AFM获得原子分辨的图像时,一般认为成像的主要贡献是短程力,而长程力只是一个背景,没有原子分辨的能力.在半导体表面,原子分辨的获得是因为针尖与表面原子形成局域的化学键.¹⁶在离子晶体表面,不同电荷的原子在表面周期排布产生随空间变化的静电势.针尖与针尖下方的离子之间的短程静电力作用,是在离子晶体表面得到原子分辨的主要原因.¹⁷分子的原子分辨成像得益于针尖尖端原子与分子内的原子之间的Pauli排斥作用.^{18,19}由于针尖和样品材料的功函数不同,针尖-表面之间会产生接触电势差,为提高微悬臂对短程力的灵敏度,需要补偿接触电势差,从而降低长程静电力的影响.此外,制备超尖针尖可以减弱针尖-表面间的范德华力背景.

2.3 原子尺度的相互作用力分析方法

共振频率偏移 Δf 是NC-AFM重要的可观测量,反映的是悬臂振动周期内针尖-表面间相互作用力(F_{ts})的权重平均值, F_{ts} 可看成是对悬臂简谐振动的微扰.微扰足够小时, Δf 与 F_{ts} 有以下关系:²⁰

$$\Delta f = -\frac{f_0}{\pi k A_0} \int_{-1}^1 F_{ts}[z_0 + A_0(1+u)] \left(\frac{-u}{\sqrt{1-u^2}} \right) du \quad (1)$$

式中 z_0 是振动周期内针尖-表面间的最小距离, k 是悬臂的弹性常数, A_0 是悬臂的振幅.由核函数(kernel function)

$$K(u) = \left(\frac{-u}{\sqrt{1-u^2}} \right) \quad u \in \{-1, 1\} \quad (2)$$

可知,悬臂在较大振幅下振动时, Δf 主要由振动周期内针尖与表面间距最近时($u=-1$)的作用力贡献;在 $u=1$ 的发散点,针尖-表面间作用力可以忽略不计(图2).²⁰此时范德华力和长程静电力对 Δf 有较大贡献.当悬臂振幅减小至与短程力衰减长度(约为0.1 nm)可比时, Δf 与针尖-表面间作用力的关系可简化为:

$$\Delta f = k_s f_0 / 2k \quad (3)$$

式中 k_s 为针尖-表面弹性常数, 等于针尖-表面间相互作用力梯度 ($-dF_s/dz$). 相比长程力, 短程力梯度很大, 对 k_s 贡献也大. 所以悬臂以小振幅振动时对短程力尤为敏感, 而长程力对 Δf 贡献变小.

硅材料悬臂的弹性常数一般为几个 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 到几十 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 振幅为几纳米至几十纳米. 如以 0.1 nm 量级振幅振动, 当针尖与表面吸引力大过悬臂恢复力时, 针尖易发生“突跳”(jump to contact)现象.²¹ 悬臂要以 0.1 nm 量级振幅稳定振动, 弹性常数需要大至几百 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. 因悬臂以小振幅振动可以部分消除长程力对成像的影响, 研究者们发展了多种亚纳米振幅的 NC-AFM 技术, 主要是基于高弹性常数的石英音叉和长度伸缩模石英谐振器(quartz LER)^{22,23}, 其中前者主要是 qPlus 传感器²⁴ 和双石英音叉传感器.²⁵ LER 和石英音叉均由两个耦合的具有相同共振频率并以反平行方式振动的电机机械振子组成.²⁶ LER 以振动时的压电信号测量频率偏移 Δf , 属于自检测力传感器. 弹性常数 k 为几万 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 共振频率为 0.5 MHz 到几个 MHz . 2008 年, Hasegawa 等²³ 利用基

于 LER 的 AFM 以几十 pm 的振幅得到了 $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ 表面的原子分辨. qPlus 传感器由雷根斯特堡大学 Giessibl 教授发明, 近年来得到了广泛的应用并取得了令人瞩目的成果. qPlus 传感器以石英音叉为力传感器并利用石英的压电效应测量频率偏移 Δf , 属于自检测力传感器. 根据所选用的石英音叉, 弹性常数 k 约为几千 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 共振频率为 $32-200 \text{ kHz}$. 图 3 是 qPlus 传感器的光学显微镜照片. 其中石英音叉的一支悬臂固定于底座, 探针粘在另一支悬臂上. 而 LER 中针尖沿长轴方向粘在石英条的一边, 形成针形传感器. 与激光检测的 Si 悬臂相比, qPlus 传感器和 LER 具有以下优势:^{15,27} 悬臂的弹性常数一般可达几千 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 甚至几万 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 悬臂可以亚埃振幅稳定振动, 对短程化学力和 Pauli 排斥作用更加敏感, 分辨率更高; 无激光检测, 因而低温实验时没有激光产生的热噪声; 沿特定方向切割的石英晶体其共振频率的温度漂移小于 Si 悬臂; 石英音叉较大, 仅用镊子和光学显微镜就可在音叉上安装探针, 故探针制备简单, 价格低廉, 可选材料广泛. 此外, 基于 qPlus 传感器和 LER 的 AFM 易与 STM 功能结合. 这种双模式的 STM/AFM 可以同时获取针尖-表面相互作用力和隧穿电流的信息. 比较两种技术采集的数据特征和差异, 可以得到丰富的表面结构和样品电子态信息.

2.4 原子尺度的相互作用力定量测量

NC-AFM 的谱学功能可以研究材料的不同性质. 力谱可以定量测量针尖-表面之间的相互作用

图2 探针尖端与表面的总相互作用力以及核函数 $K(u)$ 的形状²⁰

Fig.2 Total interaction force between tip apex and surface and the behavior of the kernel function $K(u)$ ²⁰

$$K(u) = \left(\frac{-u}{\sqrt{1-u^2}} \right) \quad u \in \{-1, 1\}$$

k_s : spring constant of the cantilever; A_0 : the amplitude of the cantilever; R : the nominal radius of the tip apex; d : the closest tip-surface distance; F_{int} : the interaction force

图3 qPlus传感器显微照片

Fig.3 Micrograph of a qPlus sensor

The qPlus sensor consists of three parts: a tuning fork, a ceramic substrate, and a tip. The tip is connected with a squeezed gold wire (diameter $12.7 \mu\text{m}$) in order to measure tunneling current.

力和能量,是研究高分辨成像和原子/分子操纵机理的关键.力谱是在特定的位置上记录针尖-表面相互作用力梯度(即频率偏移量 Δf)与针尖-表面间距(z)的关系,即 $\Delta f(z)$ 曲线.记录 $\Delta f(z)$ 曲线时,针尖至少从悬臂自由振动位置逐渐逼近表面到短程力产生或者继续逼近至排斥力区域.记录 $\Delta f(z)$ 曲线时,探针需在较长时间内以原子精度定位于所测原子或分子上,但热漂移会使针尖在 X 、 Y 方向偏离所测原子,降低谱学测量的空间分辨率.实验中可以采用低温实验或者利用控制软件进行漂移补偿的方法来降低热漂移对力谱测量的影响.

力谱是基于公式(1)实现的.反演公式(1)可以得到针尖-表面之间的相互作用力以及势能与针尖-表面间距的关系,即 $F_{\text{is}}(z)$ 和 $E_{\text{is}}(z)$ 曲线.目前Sader和Jarvis²⁸提出的方法准确而简单易行,使用较为广泛.计算得到的针尖-表面间的相互作用力包含长程力和短程力.由于高分辨成像、表面原子/分子操纵、化学元素识别等利用的主要是短程力,所以短程力的精确测量非常重要.从计算得到的总相互作用力中扣除长程力,可以得到短程力,而长程力主要有静电力和范德华力.采集力谱时,静电力可通过偏压补偿,所以如何有效扣除范德华力是关键.在表面特殊位点(如空位)记录 $\Delta f(z)$ 曲线至短程力出现,无空位等特殊位点的表面上测得的力谱共同部分即可认为是范德华力.根据Hamaker方法²⁹假设的范德华力的可加和性,靠近表面、半径为 R 的球形针尖与表面之间的范德华力正比于 $1/z^2$,^{30,31}拟合后可以得到范德华力 $F_{\text{vdw}}(z)$ 曲线.从总相互作用力中扣除范德华力可得到短程力与针尖-表面间距的关系 $F_{\text{short-range}}(z)$.利用这种方法不仅可以精确测定针尖-表面之间的相互作用力,而且可以得到不同类型相互作用力的贡献,从而为理解成键、表面化学反应、表面催化、表面吸附和扩散等过程奠定了基础.

在三维空间记录密集高质量的 $\Delta f(x, y, z)$ 可以实现表面三维化学力成像.¹¹表面三维化学力成像对诸多领域,如催化、薄膜生长、摩擦力等研究有重要意义.这种测量可以确定吸附原子在表面的扩散势垒,包括缺陷对扩散的影响.表面三维力场测量与理论模拟的比较能从定性和定量的角度研究针尖尖端靠近表面,尤其是进入排斥力区域时发生的原子结构弛豫对相互作用力和势能的影响.³²⁻³⁶Albers等^{37,38}展示了一种测量表面三维化学力成像的方法.他们缓慢改变 Δf 设定值,至针尖振动不受表面影

响,在不同 Δf 下逐帧(image-by-image)扫描得到形貌像并采集数据,并在数据处理时调整图像间相对位置,补偿针尖-样品间的漂移,截取所有图像均重合的部分,获得 $\Delta f(z)$ 谱线的分布图.所记录的 $\Delta f(z)$ 谱线可以转化为 $F_{\text{is}}(z)$ 或者 $E_{\text{is}}(z)$.所有谱线集合在一起就成为 $F_{\text{is}}(x, y, z)$ 或者 $E_{\text{is}}(x, y, z)$ 阵列.沿不同方向在三维空间切一平面,可以得到表面形貌、力场空间分布等信息.这种方法可以在数据处理时校正漂移的影响,而且容易察觉数据采集过程中针尖状态的变化.

3 原子尺度的原子力显微方法应用

3.1 原子尺度的化学结构成像

在实空间“目睹”分子中的原子和化学键一直以来都是化学家的梦想.STM能够获得各类晶体材料表面的原子分辨图像.STM检测的隧道电流对费米面附近的电子态密度敏感,因此STM能够对分子轨道成像,却很难对分子内的原子结构成像.最近由Temirov与其合作者³⁹⁻⁴²发展的扫描隧道氢显微技术(scanning tunneling hydrogen microscopy)实现了分子内的原子分辨.1995年,Giessibl⁴³首次利用NC-AFM在Si表面获得原子分辨图像.此后,多种半导体表面(Si(100)-(2×1)、GaAs(110)、InP(110)、InAs(110)等)和高定向热解石墨(HOPG)的原子分辨成像均有报道;在绝缘材料(NaCl、MgO等)和金属单晶(Cu(100)、Ag(100)等)表面也都获得了原子分辨图像;C₆₀、硫醇等分子分辨成像的研究也有很多报道.^{44,45}

最近,得益于qPlus传感器应用,NC-AFM得到了较STM更高的空间分辨率,实现了有机分子内的原子和化学键成像,甚至区分化学键的键级.Giessibl与其合作者^{46,47}得到了Si(111)表面原子的亚原子分辨图像和W探针尖端的电荷分布.2009年,IBM苏黎世实验室的Gross等⁴⁸在液氦温度、横高模式下扫描得到了并五苯分子的原子分辨像,这是第一次利用AFM获得的分子的化学结构成像.图4(a)是吸附在Cu(111)表面上的并五苯分子的STM图像,图4(b-f)是并五苯分子的AFM频率偏移图像.由于分子中共轭电子的离域性,STM图像中观察不到分子的精细结构.而在AFM图像中并五苯分子的五个六边形碳环结构都能清楚分辨,甚至能够对C-H键成像.作者进一步研究了CO修饰的针尖与并五苯分子的相互作用力,实验和理论计算结果表

明,¹⁸ 针尖与分子间的 Pauli 排斥力是得到分子化学结构成像的主要原因, 范德华力及静电相互作用力表现为在整个分子上均匀分布的吸引力背景。针尖与分子间 Pauli 排斥力反映了总电子态密度, 因而能对分子的骨架成像。因此实现分子的原子分辨, 需要在排斥力范围对分子成像, 为了提高对短程力 (Pauli 排斥力) 的灵敏度, 图像是悬臂以 100 pm 左右振幅振动时获得的。目前, 获得分子内原子分辨的 qPlus 传感器所用振幅在 30–100 pm 之间。另外, 针尖的原子级功能化修饰也是分子内的原子分辨成像的关键, 这是通过可控的垂直原子/分子操纵实现的。目前主要是 CO 分子修饰的针尖。CO 分子的化学惰性使得针尖可以稳定地进入排斥力区域而不与待研究分子成键。金属针尖通常很难在排斥力区域对分子进行稳定的成像, 但是 Pawlak 等^{49,50} 利用金属针尖在排斥力区域得到了 C₆₀ 分子的原子分辨图像, 并据此确定了 C₆₀ 分子在表面的吸附取向。Boneschanscher 等⁵¹ 研究了金属和 CO 针尖对石墨烯成像的机理, 并成功分辨石墨烯的边界构型, 为进一步研究石墨烯的缺陷、边界等结构对其性质的影响打下基础。

利用 NC-AFM 对分子进行化学结构成像, 进一步提高分辨率并挑战分辨率的极限是科学家追求的一个目标, 另一个追求的方向是高分辨成像在结构解析方面的应用, 特别是难于进行结晶结构解析

的分子。在进一步提高分辨率方面, 最近 Gross 等¹⁰ 利用 CO 针尖测量了多环芳烃和富勒烯分子中不同 C—C 键电荷分布和键长的细微差别, 区分了不同 C—C 键的键级 (图 4(i, j))。不同 C—C 键反差产生主要有两个来源: (1) 键级高的 C—C 键电子态密度高, 与针尖的排斥力大; (2) 针尖上吸附的 CO 分子的倾斜³⁵ 放大了不同 C—C 键键长的差别。键级的区分使得缺陷结构以及缺陷引发的细微电荷分布变化的研究成为可能。⁵² 在结构解析方面, Gross 等⁵³ 利用 qPlus 技术对有机分子的化学结构成像, 与核磁共振实验和理论模拟相结合, 实现了天然产物头孢菌素类化合物 (cephalandole A) 结构的测定 (图 4(g, h)), 这对于新药的开发和筛选意义重大。

原子之间形成的共价键具有很强的方向性, 过渡金属与配体成键的方向性尤其明显。最近, Welker 和 Giessibl⁵⁴ 利用 qPlus 技术的三维力谱功能研究了针尖与 CO 分子间相互作用随二者距离和角度的变化关系, 揭示了金属针尖与吸附在 Cu(111) 表面的 CO 分子间化学键力的角度依赖性。结合理论模拟, 他们提出了一个键能的角度依赖模型, 并指明针尖与分子间角度依赖的相互作用势的快速衰减是成像反差的来源。

STM 和 NC-AFM 测量不同的性质, 基于 qPlus 传感器的 SPM 系统可以方便地实现二者的结合, 从而提供结构和电子态的互补信息。Mohn 等⁵⁵ 利用

图 4 单分子内的 NC-AFM 原子分辨成像^{10,48,53}

Fig.4 NC-AFM images of molecules with atomic resolution^{10,48,53}

(a) STM image of pentacene on Cu(111). (b) constant-height AFM image of pentacene on Cu(111) with CO tip. (c–f) constant-height AFM images of pentacene on NaCl(2 ML)/Cu(111) with different tip terminations, (c) Ag tip, (d) CO tip, (e) Cl tip, (f) pentacene tip. (g, h) constant-height AFM image of cephalandole A and the same image with superimposed molecular model, respectively. (i, j) molecular model and the constant-height AFM image of C₆₀, the inset in (i) is the STM image of C₆₀.

STM和NC-AFM在NaCl(2ML)/Cu(111)表面研究了茚四甲酸二酐(PTCDA)分子与单个Au原子可逆成键形成的分子开关. 他们利用STM操纵这种分子开关并表征其电子态性质, NC-AFM成像则确定了Au原子/分子配合物开关状态的化学结构. Pavliček等⁵⁶利用STM实现了立体分子噻蒽衍生物(dibenzo[1,8]thianthrene, DBTH)在NaCl(2ML)/Cu(111)表面的两种吸附构型间的可逆转变. NC-AFM成像得到了DBTH分子两种吸附构型的空间结构, 由此可以推断出构型转变的途径. 另外, STM和NC-AFM的成像结果的比较也加深了对STM成像机制的理解.

综上所述, 利用NC-AFM对分子内原子和化学键的高分辨成像可以研究分子在表面的几何构型和原子间成键特性, 如键级、键长等. 结合谱学功能, 探测分子不同位点的物理和化学特性成为可能. 目前, NC-AFM多用于平面分子的原子分辨成像, 探针修饰主要依靠CO分子, 这局限了NC-AFM的应用范围. 随着探针修饰方法的发展, 如各种有机配体或者酸碱基团修饰的探针的出现, NC-AFM的研究体系和领域将得到极大的拓宽, 局域化学环境下表面活性位点或者缺陷的化学反应活性可以得到更加深入和细致的研究, 从而使人们能够在原子水平上理解化学反应与催化的机理. 由于表面吸附的稳定作用, 一些亚稳态的化学反应过渡态的实空间观测也将使得对化学反应、催化机理及其动力学过程的理解达到更深的层次.

3.2 原子尺度的化学识别

表面原子/分子的化学识别一直是扫描探针显微技术的目标. STM的谱学功能被广泛用于这方面的研究. Ho与其合作者⁵⁷利用亚分子分辨的非弹性电子隧道谱区分了吸附在Cu(100)表面上的单个乙炔和氘代乙炔分子的C-H和C-D伸缩振动. 近年来NC-AFM在表面化学识别方面取得了突破性的进展. NC-AFM已经可以分辨半导体^{58,59}和绝缘体⁶⁰⁻⁶³表面以及有机分子内^{10,48,53,55}的化学组分. 值得注意的是, 化学元素识别可以通过测量特定位点针尖-表面原子间相互作用力实现.

离子晶体表面不同位点的力谱与理论模拟的比较可以确定表面不同离子的亚晶格和针尖的化学成分.^{60,61,63} 半导体表面的元素化学识别可以通过测量针尖与表面原子形成的局域化学键实现. 2001年Lantz等⁶⁴首次在低温下利用力谱测量了针尖与Si(111)-(7×7)表面Si原子间形成的共价键力的大

小. 2007年, Sugimoto等⁵⁹在室温下利用力谱测量针尖-表面原子间的化学键力, 实现了Si、Sn和Pb合金表面组分的化学识别(图5). 几种原子的“化学身份”无法从形貌和高度图中区分, 但是通过测量单个原子与针尖的化学键力大小, 他们发现不同种类的原子-针尖之间的相互作用力有显著差异. 同种类原子与不同状态针尖间相互作用力差别很大(如图5(a, c)所示), 但是对于相同状态的针尖, 不同种类表面原子与针尖的最大吸引力之间的比值为定值(如图5(b, d)所示), Pb和Si原子与针尖最大吸引力的比值为0.59, 而Sn和Si原子与针尖最大吸引力的比值为0.77. 根据针尖与不同原子间最大吸引力的比值, 可以实现表面Si、Pb和Sn原子的化学识别, 从而测量局域环境下不同原子的分布(图5(e, f)). Setvín等⁵⁸将表面元素的化学识别推广至III-IV族

图5 通过探测短程化学相互作用力化学识别表面单个原子⁵⁹

Fig.5 Chemical identification of individual surface atoms by probing short-range chemical interaction forces⁵⁹

(a) sets of short range force curves obtained over structurally equivalent Sn and Si atoms. The tips differ from set to set. (b) the same force curves as in (a) with the curves in each set normalized to the absolute value of the minimum short range force of the Si curve. (c, d) sets of short-range force curves for Pb and Si, before (c) and after (d) normalization. (e) NC-AFM image showing the local chemical composition of a surface alloy composed of Si, Sn and Pb atoms blended in equal proportions on a Si(111) substrate. Green, blue, and red atoms correspond to Pb, Sn and Si, respectively. (f) atom counts as a function of the maximum attractive total force measured over the Pb, Sn and Si atoms.

元素, 在Si(100)-(2×1)表面实现了In和Sn元素的识别, 并指出同种元素的不同价态也可以区分。

目前, 有机分子内的化学识别仍面临几个挑战:⁹ 有机分子C—C键长远短于硅原子最近邻间距; 分子的立体构型使得数据分析和解释变得更加复杂; 杂化分子轨道与针尖没有悬挂键作用; 与晶格原子相比, 有机分子在表面吸附不稳定, 成像时易被操纵, 尤其在绝缘材料表面上。但是, 半导体表面元素化学识别和区分C—C键键级的工作为有机分子内的化学识别带来了希望。可能的思路是通过针尖功能化来提高化学识别能力, 不同功能化的针尖与特定元素或者官能团之间的相互作用可能产生化学反差,⁶⁵ 从而实现有机分子内的化学识别。STM和NC-AFM的联用也将有助于这一问题的研究。

3.3 原子尺度操纵技术

扫描探针显微技术除了可以对表面进行成像和性质测量, 还可以进行表面原子/分子的操纵。原子/分子操纵技术于1990年由IBM公司的Eigler等⁶⁶首次发明。他们利用STM在Ni(110)表面对单个Xe原子进行操纵。探针可以推、拉或者滑动(push, pull or slide)表面上的原子和分子,⁶⁷ 这是横向操纵技术; 探针还可以捡起和放下原子和分子,^{68,69} 这是纵向操纵技术。横向操纵技术可以将不同原子和分子操纵至特定位点, 构筑有特定功能的纳米结构, 如量子围栏⁷⁰和人造分子⁷¹等; 纵向操纵技术可以用于原子尺度的接触研究, 还可以用于表面原子和分子对针尖的修饰, 这对于超高分辨成像至关重要。近几年来, 基于AFM的原子操纵技术取得了长足的进步, 已被用于半导体表面的原子图案设计、绝缘材料表面的

原子操纵等。^{72,73} 与STM操纵技术相比, AFM操纵技术尚处于初期阶段, 但已初步展现了研究纳米尺度基本问题的强大能力和重要性。

半导体表面的操纵主要是由日本大阪大学的Morita研究组实现的。由于原子/分子与半导体表面原子的成键作用, STM在半导体表面的操纵实验一般是利用电子或者非弹性共振隧穿来实现的, 而半导体表面的AFM操纵一般是纯机械操纵。2003年, Morita研究组⁷⁴利用NC-AFM首次实现了Si(111)-(7×7)表面增原子的机械垂直可逆操纵。Morita研究组⁷⁵发现室温下Si(111)-(7×7)表面增原子的横向操纵在较小的短程力区域即可实现。他们^{76,77}还利用NC-AFM在Ge(111)-c(2×8)表面实现了单个原子的纵向和横向操纵, 并在室温下通过AFM针尖引发Ge(111)-c(2×8)表面置换的Sn原子与邻近Ge原子的交换实现了原子图案的构造(图6(d))。这种横向操纵是通过针尖—表面之间吸引力和针尖扫描方向的精确控制来实现的。图6(a)是表面原子横向交换操纵过程示意图。首先得到表面的原子分辨图像(图6(b)), 其中Sn原子较Ge原子衬度高。选择如图6(b)中蓝色方框所示的小区域进行扫描, 扫描角度与待操纵的Sn原子和Ge原子向量方向一致。针尖扫描至连接两原子中间的线时(图6(b)蓝色箭头处), 停止慢扫描方向的扫描。然后固定扫描同一条线, 逐渐降低针尖—表面间距, 增加针尖尖端原子与表面的吸引力。线扫描过程中, 吸引力超过Sn原子和Ge原子交换所需作用力的阈值时, 两原子发生交换。操纵时的针尖—表面间的相互作用力与针尖尖端原子和表面吸附原子间的共价键有关。按照径向原子交换

图6 半导体表面的横向交换操纵⁷²

Fig.6 Lateral interchange manipulation on semiconductor surfaces⁷²

(a) schematic illustration of lateral interchange manipulation. (b, c) AFM images before and after the lateral manipulation of Sn atoms (higher protrusions) on the Ge(111)-c(2×8) surface, and the scan direction is highlighted in (b) by the arrow in the blue square. (d) final atomic design after lateral interchange manipulation. Identical method has been successfully applied in other surfaces of different structure and composition.

(e) Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, (f) In/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, (g) Sb/Si(111)-(7×7)

操纵方法,可得到如图6(d)所示的原子设计图案.这种横向交换操纵的方法具有普遍性,可以在不同结构和组成的表面实现,^{72,78}如 Sn/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$, In/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 和 Sb/Si(111)-(7 $\times$ 7) (图6(e-g)).另外, Morita 研究组⁷⁹还在 Sn/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 表面利用探针尖端 Si 原子与表面 Sn 原子之间的可逆垂直交换,通过依次沉积 Si 原子至表面的方法创建出原子级的图案结构,实现了“原子写字”的功能.

与在金属和半导体表面的吸附不同,原子/分子与绝缘体表面的相互作用小,易于在表面扩散,操纵时也容易吸附到针尖上.⁸⁰一般绝缘材料表面的操纵较半导体表面的操纵困难,主要是在低温下实现的,研究较少.但已有的研究表明了 NC-AFM 具有绝缘材料表面操纵原子/分子的能力.2006年, Hirth 等⁸¹在室温下于 $\text{CaF}_2(111)$ 表面成功实现了原子尺度缺陷的横向操纵.几乎同时, Morita 研究组⁸²在 $\text{KCl}(100)$ 表面得到了相似的空位缺陷横向操纵的结果.最近他们⁸³报道了离子晶体表面单原子缺陷随针尖连续移动过程中的随机跳跃现象.因为频率偏移的设定值与针尖/缺陷间较弱的相互作用引起的频率偏移差异较大,他们将这一现象归咎于频率偏移差值引起的过反馈.绝缘材料表面的操纵需要更加精细地控制针尖、表面与待操纵的原子/分子之间相互作用力的平衡, qPlus 传感器的亚埃振幅将有助于绝缘材料表面原子/分子操纵的精确控制.

利用针尖-样品间相互作用力的精确测量, NC-AFM 还可以研究原子/分子操纵的机理,分析并拟合分子操纵过程的力谱,可以定量得到分子在样品表面的总吸附能,并确定不同的分子-表面间的相互作用对吸附能的贡献.在 STM 横向操纵实验中,表面吸附的原子或分子与探针针尖形成化学键,随针尖从表面上的一个吸附位跃至另一个吸附位,但是操纵过程中探针与吸附原子或分子间的相互作用力却难以定量测量.2008年, Ternes 等⁸⁴首次定量测量了沿表面拉动单个原子或分子所需力的大小.实验发现在 $\text{Pt}(111)$ 表面拉动 Co 原子需横向力 210 pN,在 $\text{Cu}(111)$ 表面拉动 Co 原子的横向力仅为 17 pN,横向力的大小与施加在 Co 原子上的垂直方向的力无关.在 $\text{Cu}(111)$ 表面操纵 Co 原子和 CO 分子时的隧穿电导相似,但拉动 CO 分子的横向力却为 160 pN.值得注意的是,针尖与 Co 原子间的相互作用力近乎球形对称,而操纵 CO 分子的力严重偏

离球形对称.作者在实验中测量了 Co 原子和 CO 分子在表面不同方向的扩散势垒,确定了原子在表面不同吸附位的稳定性.这些研究工作深入了人们对分子在表面的扩散机制的认识,并为在原子尺度上的摩擦力研究开辟了新的道路.最近,清华大学的陈曦研究组⁸⁵定量测量了在 $\text{Pb}(111)$ 表面横向移动原酞菁(H_2Pc)分子以及从 H_2Pc 组装单层膜中拉出一个分子的临界力的大小.测量结果表明,分子间相互作用的横向临界力约为 25 pN,是分子与基底相互作用的两倍.

平面有机分子接触电导的测量需要将分子操纵成自由站立的构型,如分子一端接触针尖,另一端接触基底.有机分子一般通过多种作用吸附在金属表面上,如范德华相互作用、分子与金属的局域化学键等.从金属表面纵向提起有机分子会导致键的断裂.结合 STM 和 AFM, Temirov 与其合作者^{86,87}测量了从 $\text{Ag}(111)$ 和 $\text{Au}(111)$ 表面提起 PTCDA 分子过程中的接触构型和电导的变化.他们发现在 $\text{Ag}(111)$ 表面操纵 PTCDA 分子时得到的谱线重复性较差,从 $\text{Au}(111)$ 表面操纵分子时得到的谱线重复性好.这表明分子与 $\text{Ag}(111)$ 表面之间键有临界点,是突然断裂的;而分子与 $\text{Au}(111)$ 表面之间键的断裂是可逆的. Pawlak 等⁸⁸利用 NC-AFM 实现了机械力引发的卟啉衍生物的可控旋转.亚埃精度左右的三维力谱表明,只有分子的少数面积($\approx 100\times 100\text{ pm}^2$)受到机械力作用分子才会转动.分子受到局域机械力作用时,发生弹性形变,从而导致分子的旋转.这一研究强调了复杂分子机械性质和局域反应活性研究的重要性.

3.4 原子尺度的电子性质分析方法

原子尺度的接触为原子间成键过程、电子在分子导线中的输运和摩擦力的微观机理等研究提供了可能的途径.^{89,90}原子尺度接触过程中电导/力与距离的依赖关系得到了很多实验⁹¹⁻⁹⁴和理论^{95,96}研究的关注. STM 研究发现原子尺度的电荷输运与针尖-样品的接触结构密切相关.接触过程中力与距离的关系可以提供接触结构的信息.结合 STM 和 AFM,可以同时得到电荷输运和接触结构的信息.2000年, Schirmeisen 等⁹²首次同时测量了距离依赖的电导和力的变化.近几年原子尺度接触过程的距离依赖的电导和力才得以精确测量.⁹⁷⁻¹⁰⁰ Sawada 等⁹⁷证实针尖与 $\text{Si}(111)$ -(7 $\times$ 7)表面处于近接触区域时观察到的隧穿电流降低¹⁰¹是针尖与 Si 原子间形成化

学键导致的. 2011 年, Ternes 等⁹⁸利用基于 qPlus 传感器的 AFM 技术结合密度泛函理论(DFT)计算研究了原子尺度的金属结成键过程中短程化学吸引力以及隧穿电流随针尖-样品间距离以及不同材料的变化. 他们发现短程力和电导随距离呈指数关系衰减, 且衰减长度基本相同. 在隧穿至点接触的过渡区域, 针尖与表面的短程力导致金属结结构的弛豫并伴随表面电子结构的调节和隧穿势垒的坍塌. 这一工作表明原子尺度的金属结成键过程中的复杂相互作用可以利用 NC-AFM 技术进行研究, 并且和理论计算的结果相符. Hauptmann 等¹⁰⁰测量了 Cu-C₆₀ 和 C₆₀-C₆₀ 接触过程的电导和力, 他们发现 C₆₀-C₆₀ 接触的最大吸引力远小于 Cu-C₆₀ 的最大吸引力. 之前 Schull 等^{102,103}报道的利用 STM 测量的 Cu-C₆₀ 和 C₆₀-C₆₀ 接触电导对应于张应力最大的接触.

单个原子/分子开关一般可以通过电子或者非弹性共振隧穿、分子充电等方法实现. Sweetman 等¹⁰⁴利用 NC-AFM 的横向操纵技术展现了一种机械控制双稳态体系开关的新方法. 这种开关机理可以非破坏性地改变局域几何和电子结构. 他们在 Si(100) 表面利用针尖与样品之间的短程共价作用机械操纵一个双稳态原子的键角变化, 实现了单个 buckled dimers 的翻转. Buckled dimers 的翻转会经历共价键的断键和成键过程, 与目标原子的局域和非局域环境密切相关, 这是未来原子尺度的加工过程需要考虑的重要因素.

3.5 基于原子尺度分辨率的开尔文探针力显微技术

KPFM 是一种测量样品与导电探针间的接触势差(CPD)的技术, 由 Nonnenmacher 等¹⁰⁵在 1991 年首次提出. 基于平行金属板之间电容力的概念, CPD 的定义如下:

$$V_{\text{CPD}} = \frac{\Phi_{\text{sample}} - \Phi_{\text{tip}}}{|e|} \quad (4)$$

其中, Φ_{tip} 和 Φ_{sample} 分别是针尖和样品的功函数, e 是电子的电量. 导电针尖接近样品表面时, 由于针尖与样品功函数的不同, 二者之间会形成表观 V_{CPD} , 产生的静电相互作用可以通过在样品或者针尖上施加偏压来抵消. KPFM 主要有两种工作模式:¹³ 电压调制 KPFM 和 $\Delta f(V)$ 谱. 在电压调制 KPFM 中, 施加在悬臂上的交流电压(频率为 ω_0)引发针尖-样品间的静电力调制, 导致频率偏移 Δf 在频率 ω_0 的振荡. 使 Δf 振荡最小的直流偏压即为样品与导电探针之间的 CPD. 一般而言, 频率偏移 Δf 与偏压(V_{bias})的平

方成正比. $\Delta f(V)$ 曲线抛物线顶点对应的偏压即为样品与导电探针间的 CPD, 所对应的 Δf 为补偿静电力梯度后的针尖-样品间相互作用力梯度. 在不同针尖-样品间距 z 处采集 $\Delta f(V)$ 谱, 可以得到 Δf 随 V_{bias} 和 z 变化的三维谱图.^{106,107}

CPD 的定义是基于平行金属板之间电容力的概念, 本身并不包括原子尺度的径向静电力分布. 原子尺度分辨的 KPFM 测量的 CPD 被定义为局域接触势差(LCPD). LCPD 来源于 Wandelt^{108,109}提出的局域功函数的概念. 局域功函数反映表面微观结构如取向、电荷分布以及化学环境等因素对功函数的影响. LCPD 包括长程静电力和短程静电力的贡献. 离子晶体表面 LCPD 的原子分辨是由针尖尖端与表面原子的短程静电作用力引起的. 对于绝缘体薄膜上的单个原子电荷测量而言, 原子与针尖的相互作用主要是范德华力、长程静电力和短程静电力. 其中, 短程静电力对表面原子电荷的 AFM 成像起主要作用, LCPD 的偏移则来自于长程静电力.

近年来, KPFM 的空间分辨率和能量分辨率得到了显著提高. KPFM 已经得到了很多表面 LCPD 的原子分辨,¹¹⁰ 如 Si(111)-(7×7)、Si(111)-(5√3 × 5√3)、TiO₂(110)、NaCl 和 KBr 等. KPFM 可以在原子尺度上以几个 meV 的能量分辨率对材料表面 LCPD 进行成像. KPFM 具有单电子灵敏度, 可以检测量子点的单电子充电等. 原子尺度的空间分辨率和单电子灵敏度使得 KPFM 成为研究分子电子学、催化、光伏电池和金属/有机界面的重要工具.

KPFM 可以区分金属原子的不同带电状态甚至得到单个分子内的电荷分布. 2009 年, Gross 等¹¹¹使用基于 qPlus 传感器的 KPFM, 测量了不同电荷状态下金属原子与基底的接触势差, 即局域功函数, 区分了金属原子的不同带电状态. 实验通过针尖施加电压脉冲, 使得在 NaCl(2 ML)/Cu(111) 表面上沉积的金属原子(如 Au 和 Ag 原子)得到或失去一个电子, 分别获得 Au⁻和 Au⁰以及 Ag⁺和 Ag⁰. 在金属原子上测量 $\Delta f(V)$ 谱, 并拟合抛物线得到曲线顶点对应的 LCPD, 发现由于带电状态的不同, 金属原子的 LCPD 偏移方向不同, 从而区分了金属原子的不同带电状态. 2012 年他们¹²又利用三维 LCPD 成像得到了单个互变异构的萘酞菁(naphthalocyanine)分子¹¹²内的电荷分布. 图 7(a)是测量萘酞菁分子各个位点 LCPD 的示意图. 图 7(b, c)是萘酞菁分子互变异构开关前后的 LCPD 亚分子分辨成像, 可以看

图7 萘酞菁分子互变异构开关状态的LCPD成像¹²

Fig.7 LCPD images of the tautomerization switching of naphthalocyanine¹²

(a) schematic illustration of the LCPD imaging and measurement principle. The frequency shift as a function of the sample bias voltage is recorded at each grid position (inset, red circles). The maximum of the fitted parabola (inset, solid black line) yields CPD for that position. (b, c) LCPD images of naphthalocyanine on NaCl(2 ML)/Cu(111) before and after switching the tautomerization state of the molecule, respectively. (d) LCPD images of a naphthalocyanine molecule recorded with a CO-terminated tip. (e) DFT-calculated z -component of the electric field above a free naphthalocyanine molecule at a distance $d=0.3$ nm from the molecular plane. The DFT-calculated atomic positions are overlaid in the upper halves of (b)–(e).

Carbon, hydrogen, and nitrogen atoms are in grey, white, and blue, respectively.

出分子中心含氮原子区域的LCPD高于含氢原子区域的LCPD. CO针尖得到的LCPD图像分辨率更高(图7(d)). 结合理论模拟, 可以将LCPD成像与分子内的电荷分布联系在一起(图7(d, e)). 这些工作可以推广到多种材料表面, 为研究分子内及分子间电荷重新分布的过程, 如分子开关、成键以及氧化还原反应等, 提供了理论基础和研究的技术路径, 对单分子化学反应、单电子器件和催化等研究有重要意义.

Leoni等¹¹³结合STM和KPFM研究了一种新型电机机械分子开关的机理. 他们利用STM实现了吸附在NaCl(2 ML)/Cu(111)表面上bis-dibenzoylmethanato-copper ($\text{Cu}(\text{dbm})_2$)分子的两种稳态结构间的转换, 并结合KPFM确定了两种稳态结构的带电状态, 指出稳态结构间的转换是分子充电引发的金属配合物的结构重排. 之后他们¹¹⁴将这一方法推广至不同的金属有机化合物的研究.

Heyde与其合作者¹¹⁵利用STM/AFM双模式SPM系统研究了金属表面氧化物薄膜的缺陷的形貌和电子结构. 他们¹¹⁶利用STS技术测量了Ag(100)表面MgO薄膜的四种不同点缺陷的电子态结构, 并利用KPFM测量了不同点缺陷的LCPD. 不同点缺陷LCPD之间的差异表明, KPFM可以区分不同的

点缺陷并对其进行分类. 结合STM和AFM对氧化物薄膜的原子分辨成像以及KPFM对LCPD的测量, 他们¹¹⁷证实了理论预测的Ni/Al(110)表面的氧化铝薄膜反相畴界引起的线缺陷中似 F^{2+} 中心的存在. 与STM相比, KPFM可以对广泛的材料(适用于绝缘材料)进行表面结构和电特性的研究, 而且在绝缘材料表面, 因长程静电相互作用力的影响很小, 有可能进一步提高KPFM的电荷测量灵敏度.

金属/有机界面的性质是决定有机场效应晶体管性能的重要因素. 金属电极上吸附有机分子自组装薄膜能调节金属电极的功函数, 降低从有机半导体薄膜中注入/提取载流子的能垒. Nikiforov等¹¹⁸利用KPFM研究了分子吸附取向对电极功函数的影响. 他们发现卟啉配合物以两种吸附取向在HOPG上组装成岛状结构. 卟啉配合物单分子层以卟啉环垂直于HOPG表面吸附时, 对HOPG功函数的调制可以忽略, 而以卟啉环平行于HOPG表面吸附时, HOPG与单分子层的CPD为 -50 mV, 此研究说明, 除了吸附分子的化学结构, 其吸附构型也对有机/金属界面的性质有重要的调控作用. Ichii等¹¹⁹得到了Au(111)表面铜酞菁CuPc单层膜分子分辨的LCPD成像. LCPD成像反差来源于分子/电极间的表面偶极. Glatzel¹¹⁰研究了吐昔烯(truxene)分子在KBr表面

的自组装. 他们得到了 truxene 分子亚分子分辨的 LCPD 成像. Truxene 分子的 LCPD 比基底低 200 mV, 与分子偶极取向一致. 但是单分子分辨的 LCPD 强烈依赖于针尖的形状和成分, 其定量分析仍具有较大的挑战. 在单分子分辨的 LCPD 数据的定量分析中, 需考虑针尖的形状和成分以及可能的空间平均化效应.

4 总结与展望

NC-AFM 是一个高速发展的新兴领域, 尤其是近几年来 qPlus 传感器的应用使得 NC-AFM 在成像分辨率、原子/分子操纵等方面可与 STM 媲美. qPlus 传感器使得 NC-AFM 的振幅进入了亚埃量级, 力的检测对短程化学力极度敏感, 从而能够得到分子内的原子分辨图像. NC-AFM 自身功能的拓展及其与不同探针技术的联用拓宽了研究领域. NC-AFM 与 STM 可以研究不同的物理、化学特性, 二者的联用已经成为全面而深入地研究原子尺度接触问题不可或缺的工具. 其衍生技术 KPFM 已经成为一种具有高空间分辨和能量分辨的表征手段, 可以同时获得表面形貌和表面电势的信息, 使其成为研究纳米结构电特性的理想工具. 原子/分子操纵、NC-AFM 与 STM 的谱学成像以及 KPFM 的单电子检测功能相结合, 可以在表面构造功能纳米结构, 并研究分子内电荷分布、电荷传输路径和化学反应活性等性质, 为材料、物理、化学和生命科学有关的研究提供了崭新的思路.

尽管 NC-AFM 已经取得了飞速的进步, 但其也有技术上的局限性. 从扫描成像和记录信号的角度考虑, NC-AFM 仍然是一种慢成像技术, 较低的时间分辨率限制了其在跟踪表面分子扩散、化学反应等快过程方面的研究. 开发高频力传感器, 如长度伸缩模石英谐振器^{22,23}有利于这一问题的解决. 恒高模式可以获得比恒频率偏移模式更快的成像速度, 如共振频率为 300 kHz 悬臂, 其恒高模式成像速度高达 60 Hz, 这为 NC-AFM 开启了快速成像的大门.¹²⁰ 而 NC-AFM 与具有皮秒精度和自旋灵敏的动态 STM¹²¹ 的联用, 将为振动激发态、分子构型转变等随时间的演化提供新的视角. NC-AFM 高分辨成像的关键是针尖的修饰, 目前主要依靠惰性分子, 这局限了 NC-AFM 的对化学反应活性和机理的研究. 利用真空蒸镀、分子操纵以及溶液修饰等方法开发不同化学性质的探针, 可以在原子尺度上深入

理解化学反应机理以及环境的影响.

References

- (1) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57. doi: 10.1103/PhysRevLett.49.57
- (2) Teague, E. C. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1978**, *23*, 290.
- (3) Coombs, J. H.; Pethica, J. B. *IBM J. Res. Dev.* **1986**, *30*, 455. doi: 10.1147/rd.305.0455
- (4) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930
- (5) García, R.; Pérez, R. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *47*, 197. doi: 10.1016/S0167-5729(02)00077-8
- (6) Martin, Y.; Williams, C. C.; Wickramasinghe, H. K. *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 4723. doi: 10.1063/1.338807
- (7) Zhong, Q.; Inniss, D.; Kjoller, K.; Elings, V. B. *Surf. Sci. Lett.* **1993**, *290*, L688.
- (8) Albrecht, T. R.; Grütter, P.; Horne, D.; Rugar, D. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 668. doi: 10.1063/1.347347
- (9) Gross, L. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 273. doi: 10.1038/nchem.1008
- (10) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326. doi: 10.1126/science.1225621
- (11) Baykara, M. Z.; Schwendemann, T. C.; Altman, E. I.; Schwarz, U. D. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2838. doi: 10.1002/adma.200903909
- (12) Mohn, F.; Gross, L.; Moll, N.; Meyer, G. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 227. doi: 10.1038/nnano.2012.20
- (13) Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 1. doi: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001
- (14) Barth, C.; Foster, A. S.; Henry, C. R.; Shluger, A. L. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 477. doi: 10.1002/adma.v23.4
- (15) Giessibl, F. J. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949. doi: 10.1103/RevModPhys.75.949
- (16) Pérez, R.; Stich, I.; Payne, M. C.; Terakura, K. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 10835. doi: 10.1103/PhysRevB.58.10835
- (17) Livshits, A. I.; Shluger, A. L.; Rohl, A. L.; Foster, A. S. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 2436. doi: 10.1103/PhysRevB.59.2436
- (18) Moll, N.; Gross, L.; Mohn, F.; Curioni, A.; Meyer, G. *N. J. Phys.* **2010**, *12*, 125020. doi: 10.1088/1367-2630/12/12/125020
- (19) Moll, N.; Gross, L.; Mohn, F.; Curioni, A.; Meyer, G. *N. J. Phys.* **2012**, *14*, 083023. doi: 10.1088/1367-2630/14/8/083023
- (20) Custance, Ó.; Oyabu, N.; Sugimoto, Y. Force Spectroscopy on Semiconductor Surfaces. In *Noncontact Atomic Force Microscopy*; Morita, S., Giessibl, F. J., Wiesendanger, R. Eds.; Springer: Berlin, 2009; Vol. 2, pp 31–68.
- (21) Giessibl, F. J. *Materials Today* **2005**, *8*, 32.
- (22) Torbrugge, S.; Schaff, O.; Rychen, J. J. *Vac. Sci. Technol. B* **2010**, *28*, C4E12.
- (23) An, T.; Nishio, T.; Eguchi, T.; Ono, M.; Nomura, A.; Akiyama, K.; Hasegawa, Y. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 033703. doi: 10.1063/1.2830937

- (24) Giessibl, F. J. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3956. doi: 10.1063/1.122948
- (25) Heyde, M.; Kulawik, M.; Rust, H. P.; Freund, H. J. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2446. doi: 10.1063/1.1765753
- (26) Giessibl, F. J.; Pielmeier, F.; Eguchi, T.; An, T.; Hasegawa, Y. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 125409.
- (27) Giessibl, F. J. Principles and Applications of the qPlus Sensor. In *Noncontact Atomic Force Microscopy*; Morita, S., Giessibl, F. J., Wiesendanger, R. Eds.; Springer: Berlin, 2009; Vol. 2, pp 121–142.
- (28) Sader, J. E.; Jarvis, S. P. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1801. doi: 10.1063/1.1667267
- (29) Hamaker, H. C. *Physica* **1937**, *4*, 1058. doi: 10.1016/S0031-8914(37)80203-7
- (30) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press: San Diego, 2011.
- (31) Argento, C.; French, R. H. J. *Appl. Phys.* **1996**, *80*, 6081. doi: 10.1063/1.363680
- (32) Ruschmeier, K.; Schirmeisen, A.; Hoffmann, R. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 156102. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.156102
- (33) Such, B.; Glatzel, T.; Kawai, S.; Koch, S.; Meyer, E. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2010**, *28*, C4B1.
- (34) Kawai, S.; Glatzel, T.; Koch, S.; Baratoff, A.; Meyer, E. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 035421. doi: 10.1103/PhysRevB.83.035421
- (35) Sun, Z. X.; Boneschanscher, M. P.; Swart, I.; Vanmaekelbergh, D.; Liljeroth, P. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 046104. doi:10.1103/PhysRevLett.106.046104
- (36) Freymy, S.; Kawai, S.; Pawlak, R.; Glatzel, T.; Baratoff, A.; Meyer, E. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 055401. doi: 10.1088/0957-4484/23/5/055401
- (37) Albers, B. J.; Schwendemann, T. C.; Baykara, M. Z.; Pilet, N.; Liebmann, M.; Altman, E. I.; Schwarz, U. D. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 264002. doi: 10.1088/0957-4484/20/26/264002
- (38) Albers, B. J.; Schwendemann, T. C.; Baykara, M. Z.; Pilet, N.; Liebmann, M.; Altman, E. I.; Schwarz, U. D. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 307. doi: 10.1038/nnano.2009.57
- (39) Weiss, C.; Wagner, C.; Temirov, R.; Tautz, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11864. doi: 10.1021/ja104332t
- (40) Temirov, R.; Soubatch, S.; Neucheva, O.; Lassise, A. C.; Tautz, F. S. *N. J. Phys.* **2008**, *10*, 053012. doi: 10.1088/1367-2630/10/5/053012
- (41) Weiss, C.; Wagner, C.; Kleimann, C.; Rohlfing, M.; Tautz, F. S.; Temirov, R. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 086103. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.086103
- (42) Kichin, G.; Weiss, C.; Wagner, C.; Tautz, F. S.; Temirov, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16847. doi: 10.1021/ja204624g
- (43) Giessibl, F. J. *Science* **1995**, *267*, 68. doi: 10.1126/science.267.5194.68
- (44) *Noncontact Atomic Force Microscopy*; Morita, S., Wiesendanger, R., Meyer, E. Eds.; Springer: Berlin, 2002; Vol. 1.
- (45) Morita, S. Introduction. In *Noncontact Atomic Force Microscopy*; Morita, S., Giessibl, F. J., Wiesendanger, R. Eds.; Springer: Berlin, 2009; Vol. 2; pp 1–13.
- (46) Giessibl, F. J.; Hembacher, S.; Bielefeldt, H.; Mannhart, J. *Science* **2000**, *289*, 422. doi: 10.1126/science.289.5478.422
- (47) Hembacher, S.; Giessibl, F. J.; Mannhart, J. *Science* **2004**, *305*, 380. doi: 10.1126/science.1099730
- (48) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110. doi: 10.1126/science.1176210
- (49) Pawlak, R.; Kawai, S.; Freymy, S.; Glatzel, T.; Meyer, E. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6349. doi: 10.1021/nn201462g
- (50) Pawlak, R.; Kawai, S.; Freymy, S.; Glatzel, T.; Meyer, E. *J. Phys. Condes. Matter* **2012**, *24*, 084005. doi: 10.1088/0953-8984/24/8/084005
- (51) Boneschanscher, M. P.; van der Lit, J.; Sun, Z.; Swart, I.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10216. doi: 10.1021/nn3040155
- (52) Pérez, R. *Science* **2012**, *337*, 1305. doi: 10.1126/science.1227726
- (53) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Meyer, G.; Ebel, R.; Abdel-Mageed, W. M.; Jaspars, M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 821. doi: 10.1038/nchem.765
- (54) Welker, J.; Giessibl, F. J. *Science* **2012**, *336*, 444. doi: 10.1126/science.1219850
- (55) Mohn, F.; Repp, J.; Gross, L.; Meyer, G.; Dyer, M. S.; Persson, M. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 266102. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.266102
- (56) Pavliček, N.; Fleury, B.; Neu, M.; Niedenführ, J.; Herranz-Lancho, C.; Ruben, M.; Repp, J. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 086101. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.086101
- (57) Stipe, B. C.; Rezaei, M. A.; Ho, W. *Science* **1998**, *280*, 1732. doi: 10.1126/science.280.5370.1732
- (58) Setvín, M.; Mutombo, P.; Ondráček, M.; Majzik, Z.; Švec, M.; Cháb, V.; Oštádal, I.; Sobotík, P.; Jelinek, P. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6969. doi: 10.1021/nn301996k
- (59) Sugimoto, Y.; Pou, P.; Abe, M.; Jelinek, P.; Perez, R.; Morita, S.; Custance, Ó. *Nature* **2007**, *446*, 64. doi: 10.1038/nature05530
- (60) Hoffmann, R.; Kantorovich, L. N.; Baratoff, A.; Hug, H. J.; Güntherodt, H. J. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 146103. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.146103
- (61) Lantz, M. A.; Hoffmann, R.; Foster, A. S.; Baratoff, A.; Hug, H. J.; Hidber, H. R.; Güntherodt, H. J. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 245426. doi: 10.1103/PhysRevB.74.245426
- (62) Foster, A. S.; Barth, C.; Henry, C. R. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 256103. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.256103
- (63) Hoffmann, R.; Weiner, D.; Schirmeisen, A.; Foster, A. S. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 115426. doi: 10.1103/PhysRevB.80.115426
- (64) Lantz, M. A.; Hug, H. J.; Hoffmann, R.; van Schendel, P. J. A.; Kappenberger, P.; Martin, S.; Baratoff, A.; Güntherodt, H. J. *Science* **2001**, *291*, 2580. doi: 10.1126/science.1057824
- (65) Guo, C. S.; Van Hove, M. A.; Zhang, R. Q.; Minot, C. *Langmuir* **2010**, *26*, 16271. doi: 10.1021/la101317s

- (66) Eigler, D. M.; Schweizer, E. K. *Nature* **1990**, *344*, 524. doi: 10.1038/344524a0
- (67) Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 697. doi: 10.1103/PhysRevLett.79.697
- (68) Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 213. doi: 10.1063/1.119503
- (69) Eigler, D. M.; Lutz, C. P.; Rudge, W. E. *Nature* **1991**, *352*, 600. doi: 10.1038/352600a0
- (70) Crommie, M. F.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M. *Science* **1993**, *262*, 218. doi: 10.1126/science.262.5131.218
- (71) Yamachika, R.; Grobis, M.; Wachowiak, A.; Crommie, M. F. *Science* **2004**, *304*, 281. doi: 10.1126/science.1095069
- (72) Custance, Ó.; Pérez, R.; Morita, S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 803. doi: 10.1038/nnano.2009.347
- (73) Tseng, A. A. *Nano Today* **2011**, *6*, 493. doi: 10.1016/j.nantod.2011.08.003
- (74) Oyabu, N.; Custance, Ó.; Yi, I.; Sugawara, Y.; Morita, S. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 176102. doi: 10.1103/PhysRevLett.90.176102
- (75) Sugimoto, Y.; Jelinek, P.; Pou, P.; Abe, M.; Morita, S.; Custance, Ó.; Pérez, R. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 106104. doi: 10.1103/PhysRevLett.98.106104
- (76) Oyabu, N.; Sugimoto, Y.; Abe, M.; Custance, Ó.; Morita, S. *Nanotechnology* **2005**, *16*, S112.
- (77) Sugimoto, Y.; Abe, M.; Hirayama, S.; Oyabu, N.; Custance, Ó.; Morita, S. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 156. doi: 10.1038/nmat1297
- (78) Sugimoto, Y.; Custance, Ó.; Abe, M.; Morita, S. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2006**, *4*, 376. doi: 10.1380/ejssnt.2006.376
- (79) Sugimoto, Y.; Pou, P.; Custance, Ó.; Jelinek, P.; Abe, M.; Pérez, R.; Morita, S. *Science* **2008**, *322*, 413. doi: 10.1126/science.1160601
- (80) Swart, I.; Sonleitner, T.; Niedenführ, J.; Repp, J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1070. doi: 10.1021/nl204322r
- (81) Hirth, S.; Ostendorf, F.; Reichling, M. *Nanotechnology* **2006**, *17*, S148.
- (82) Nishi, R.; Miyagawa, D.; Seino, Y.; Yi, I.; Morita, S. *Nanotechnology* **2006**, *17*, S142.
- (83) Yi, I.; Nishi, R.; Abe, M.; Sugimoto, Y.; Morita, S. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **2011**, *50*, 015201. doi: 10.1143/JJAP.50.015201
- (84) Ternes, M.; Lutz, C. P.; Hirjibehedin, C. F.; Giessibl, F. J.; Heinrich, A. J. *Science* **2008**, *319*, 1066. doi: 10.1126/science.1150288
- (85) Mao, H. Q.; Li, N.; Chen, X.; Xue, Q. K. *J. Phys. Condes. Matter* **2012**, *24*, 084004. doi: 10.1088/0953-8984/24/8/084004
- (86) Fournier, N.; Wagner, C.; Weiss, C.; Temirov, R.; Tautz, F. S. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 035435. doi: 10.1103/PhysRevB.84.035435
- (87) Wagner, C.; Fournier, N.; Tautz, F. S.; Temirov, R. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 076102. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.076102
- (88) Pawlak, R.; Fremy, S.; Kawai, S.; Glatzel, T.; Fang, H.; Fendt, L. A.; Diederich, F.; Meyer, E. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6318. doi: 10.1021/nn301774d
- (89) Zhao, J. W.; Liu, H. M.; Ni, W. B.; Guo, Y.; Yin, X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 1472. [赵建伟, 刘洪梅, 倪文彬, 郭彦, 尹星. 物理化学学报, **2009**, *25*, 1472.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090744
- (90) Ai, Y.; Zhang, H. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2237. [艾勇, 张浩力. 物理化学学报, **2012**, *28*, 2237.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201209102
- (91) Rubio-Bollinger, G.; Joyez, P.; Agraït, N. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 116803. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.116803
- (92) Schirmeisen, A.; Cross, G.; Stalder, A.; Grütter, P.; Dürig, U. *N. J. Phys.* **2000**, *2*, 29. doi: 10.1088/1367-2630/2/1/329
- (93) Sun, Y.; Mortensen, H.; Schär, S.; Lucier, A. S.; Miyahara, Y.; Grütter, P.; Hofer, W. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 193407. doi: 10.1103/PhysRevB.71.193407
- (94) Hembacher, S.; Giessibl, F. J.; Mannhart, J.; Quate, C. F. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 056101. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.056101
- (95) Chen, C. J. *Nanotechnology* **2005**, *16*, S27.
- (96) Hofer, W. A.; Fisher, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 036803. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.036803
- (97) Sawada, D.; Sugimoto, Y.; Morita, K. I.; Abe, M.; Morita, S. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 173117. doi: 10.1063/1.3127503
- (98) Ternes, M.; González, C.; Lutz, C. P.; Hapala, P.; Giessibl, F. J.; Jelinek, P.; Heinrich, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 016802. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.016802
- (99) Majzik, Z.; Setvin, M.; Bettac, A.; Feltz, A.; Cháb, V.; Jelinek, P. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 249. doi: 10.3762/bjnano.3.28
- (100) Hauptmann, N.; Mohn, F.; Gross, L.; Meyer, G.; Frederiksen, T.; Berndt, R. *N. J. Phys.* **2012**, *14*, 073032. doi: 10.1088/1367-2630/14/7/073032
- (101) Jelinek, P.; Švec, M.; Pou, P.; Pérez, R.; Cháb, V. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 176101. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.176101
- (102) Schull, G.; Frederiksen, T.; Brandbyge, M.; Berndt, R. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 206803. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.206803
- (103) Schull, G.; Dappe, Y. J.; González, C. S.; Bulou, H.; Berndt, R. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3142. doi: 10.1021/nl201185y
- (104) Sweetman, A.; Jarvis, S.; Danza, R.; Bamidele, J.; Gangopadhyay, S.; Shaw, G. A.; Kantorovich, L.; Moriarty, P. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 136101. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.136101
- (105) Nonnenmacher, M.; O'Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2921. doi: 10.1063/1.105227
- (106) Sadewasser, S.; Jelinek, P.; Fang, C. K.; Custance, Ó.; Yamada, Y.; Sugimoto, Y.; Abe, M.; Morita, S. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 266103. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.266103
- (107) König, T.; Heinke, L.; Simon, G. H.; Heyde, M. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195435. doi: 10.1103/PhysRevB.83.195435
- (108) Küppers, J.; Wandelt, K.; Ertl, G. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*,

928. doi: 10.1103/PhysRevLett.43.928
- (109) Wandelt, K. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *111*, 1. doi: 10.1016/S0169-4332(96)00692-7
- (110) Glatzel, T. Measuring Atomic-Scale Variations of the Electrostatic Force. In *Kelvin Probe Force Microscopy*; Sadewasser, S., Glatzel, T. Eds.; Springer: Berlin, 2012; pp 289–327.
- (111) Gross, L.; Mohn, F.; Liljeroth, P.; Repp, J.; Giessibl, F. J.; Meyer, G. *Science* **2009**, *324*, 1428. doi: 10.1126/science.1172273
- (112) Liljeroth, P.; Repp, J.; Meyer, G. *Science* **2007**, *317*, 1203. doi: 10.1126/science.1144366
- (113) Leoni, T.; Guillermet, O.; Walch, H.; Langlais, V.; Scheuermann, A.; Bonvoisin, J.; Gauthier, S. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 216103. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.216103
- (114) Walch, H.; Leoni, T.; Guillermet, O.; Langlais, V.; Scheuermann, A.; Bonvoisin, J.; Gauthier, S. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 075423. doi: 10.1103/PhysRevB.86.075423
- (115) König, T.; Simon, G. H.; Heinke, L.; Lichtenstein, L.; Heyde, M. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 1. doi: 10.3762/bjnano.2.1
- (116) König, T.; Simon, G. H.; Rust, H. P.; Pacchioni, G.; Heyde, M.; Freund, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17544. doi: 10.1021/ja908049n
- (117) Heinke, L.; Lichtenstein, L.; Simon, G. H.; König, T.; Heyde, M.; Freund, H. J. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2085. doi: 10.1002/cphc.v11:10
- (118) Nikiforov, M. P.; Zerweck, U.; Milde, P.; Loppacher, C.; Park, T. H.; Uyeda, H. T.; Therien, M. J.; Eng, L.; Bonnell, D. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 110. doi: 10.1021/nl072175d
- (119) Ichii, T.; Fukuma, T.; Yoda, T.; Kobayashi, K.; Matsushige, K.; Yamada, H. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 024315. doi: 10.1063/1.3284094
- (120) Barth, C.; Pakarinen, O. H.; Foster, A. S.; Henry, C. R. *Nanotechnology* **2006**, *17*, S128.
- (121) Loth, S.; Etzkorn, M.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M.; Heinrich, A. J. *Science* **2010**, *329*, 1628. doi: 10.1126/science.1191688