



原子、分子以及电荷的原子力显微术操纵及其应用

李彦 郑琦 常霄 黄立 林晓 程志海 高鸿钧

Atomic, molecular, charge manipulation and application of atomic force microscopy

Li Yan Zheng Qi Chang Xiao Huang Li Lin Xiao Cheng Zhi-Hai Gao Hong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 136802 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202129

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202129>

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

冷原子系综内单集体激发态的相干操纵

Coherent manipulation of single collective excitations in a cold atomic ensemble

物理学报. 2018, 67(22): 224203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181183>

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy

物理学报. 2019, 68(23): 237304 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097>

光学微操纵过程的轴平面显微成像技术

Observation of particle manipulation with axial plane optical microscopy

物理学报. 2017, 66(1): 010702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.010702>

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy

物理学报. 2020, 69(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124>

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile TiO_2 (110)

物理学报. 2020, 69(21): 210701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773>

低维原子/分子晶体材料的可控生长、物性调控和原理性应用

Construction, physical properties and applications of low-dimensional atomic/molecular crystals

物理学报. 2018, 67(12): 126801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180846>

专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

原子、分子以及电荷的原子力显微术操纵及其应用*

李彦¹⁾²⁾ 郑琦¹⁾²⁾ 常霄¹⁾²⁾ 黄立¹⁾²⁾ 林晓²⁾¹⁾ 程志海^{3)†} 高鸿钧¹⁾²⁾

1) (中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (中国人民大学物理学系, 北京 100872)

(2020 年 12 月 15 日收到; 2021 年 2 月 10 日收到修改稿)

原子力显微术在原子级分辨表征、化学键识别、探测电荷密度分布等领域都有重要的应用. 本文在介绍原子力显微术基本工作原理的基础上, 着重介绍其在室温原子操纵、对原子/分子操纵过程的表征、以及绝缘基底上的电荷操纵三个方面的工作进展. 主要内容有: 1) 原子力显微术的成像原理及其对典型分子的化学键分辨表征; 2) 原子力显微术在室温下的力学操纵和原子识别能力; 3) 用原子力显微术操纵分子表面异构或吸附构型变化并表征该过程中的相互作用力; 4) 在绝缘基底上通过原子力显微术对单分子及多分子的电荷操纵. 原子力显微术操纵在这些领域内的工作拓展了扫描隧道显微镜在原子/分子操纵方面的工作范围, 为理解并精确控制操纵过程及构造纳米尺度器件提供了新的思路.

关键词: 原子力显微术, 原子/分子操纵, 操纵机制, 单电荷操纵, 原子识别**PACS:** 68.37.Ps, 82.37.Gk, 81.16.Ta**DOI:** 10.7498/aps.70.20202129

1 引言

实现原子级精确操纵并构造纳米尺度器件是学术界和工业界的重要研究方向^[1–16]. 早在 1990 年, IBM 的科研人员就使用扫描隧道显微术 (scanning tunneling microscopy, STM) 实现了 35 个氩原子的操纵, 在镍 (110) 表面拼写出“IBM”字样^[1]. 科学家们使用 STM 对原子、分子进行操纵, 已成功构筑出多种具有新奇电子态的人造结构^[2,3], 并可在单分子水平诱导表面化学反应^[17–20]. 通过 STM 针尖操纵吸附在表面的单原子或分子, 使其按特定图样排列, 可以实现超高密度存储^[21–31]和多种人造量子结构, 如量子围栏^[32]、各种长度的量子线^[33]、人造 Lieb 晶格^[34,35]等. 对于某些可异构化的分子, 通过 STM 对分子施加电压,

可以使特定的单个分子发生异构^[36,37], 通过针尖操纵的方法还可以对单个分子进行“手术”, 可控地逐步去掉酞菁锰 (manganese phthalocyanine, MnPc) 分子外围的 2 个、4 个、6 个、8 个氢原子, 从而对朗德因子 g 在分子内部的空间分布进行调控^[38]. 更进一步地, 对于二维材料体系, 使用 STM 针尖操纵石墨烯岛可以实现“石墨烯折纸”, 形成原子级精准可控的石墨烯折叠纳米结构及其异质结, 对构筑量子材料、量子器件及相关应用具有重要意义^[39].

原子力显微术 (atomic force microscopy, AFM) 近年来在导电和绝缘表面的原子级分辨、操纵分子及原子等领域发展迅速. 相较于 STM, AFM 不受样品导电性的限制, 同时能够提供更多操纵过程中的力学信息, 因而在推断反应机理^[4–6]、操纵机理^[7–12,16]、分子电荷操纵^[13–15]、单原子识别^[40–42]等许多方面有显著优势, 可与 STM 操纵互为补充.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61674045) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类)(批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhihaicheng@ruc.edu.cn

近年来, 基于 AFM 的原子/分子操纵出现了很多有影响力的工作, 如利用 AFM 的化学键分辨能力, 表征针尖操纵前后分子吸附构型^[43]或分子结构的变化^[44,45]; 研究针尖诱导的表面有机化学反应的反应过程^[6,46]; 操纵并表征吸附在氯化钠 (sodium chloride, NaCl) 表面的单原子的荷电状态^[47]等. 在 AFM 原子/分子操纵的研究中, 受到重点关注的方向包括: 1) AFM 在表征和操纵诱导表面化学反应方面的应用; 2) AFM 在室温下的原子操纵及原子识别; 3) AFM 对操纵过程力学特征的表征; 4) AFM 在绝缘基底上对电荷的操纵等. 本文将对其中的代表性工作进行介绍.

2 背景介绍

了解 AFM 在样品表面形貌表征、化学键分辨成像及局域电荷分布探测的工作原理, 有助于理解并充分利用 AFM 在原子/分子操纵方面的特点及优势. AFM 通过探测针尖与样品间的相互作用力及其随针尖-样品距离或针尖电压的变化曲线, 可以提供样品丰富的物理信息.

2.1 AFM 的工作原理

AFM 通过探测针尖-样品间的相互作用力来表征样品表面形貌和局域功函数^[47,48]等信息. 相比于 STM, AFM 不依赖于隧穿电流, 因此可以探测绝缘基底上的样品. 常规 AFM 探针由硅悬臂和悬臂一侧的针尖组成. 悬臂的特征参数包括弹性系数 k , 本征频率 f_0 , 以及品质因子 Q 等. AFM 按工作时针尖与样品是否接触, 大致可以分为接触式 AFM (contact AFM) 及非接触式 AFM (non-Contact AFM, NC-AFM) 两种模式. 其中接触式 AFM 的探针尖端与样品接触, 利用悬臂的机械形变量作为反馈信号, 直接测量表面轮廓, 该模式下针尖与样品相互作用力很强, 经常会由针尖造成样品表面的不可逆损伤, 因此主要应用在表征“硬”材料领域^[49].

本文主要介绍基于 NC-AFM 的工作. NC-AFM 的悬臂在机械激励下以本征频率振动, 根据反馈信号的不同, 可以分为振幅调制和频率调制两种工作模式. 在振幅调制模式下, 保持悬臂振动频率为本征频率, 针尖和样品的相互作用引起振幅变化, 以振幅为反馈信号表征样品表面形貌. 在频率调制模

式下, 保持悬臂振幅恒定, AFM 针尖接近样品时, 针尖与样品间的相互作用力梯度变化会引起针尖悬臂的振动频率偏离其本征振动频率, 频率偏移 Δf 经由带通滤波器相位偏移后获得, 并反馈给激励信号, 新的振荡频率 $f = f_0 + \Delta f$ 由锁相环 (phase-locked loop, PLL) 获得, 其中 Δf 可以作为成像信号^[53]. Δf 和针尖-样品间距离 z 的依赖关系如图 1(b) 中 $\Delta f(z)$ 曲线所示. 根据 Sader-Jarvis 公式^[54,55], 利用积分 $\Delta f(z)$ 曲线的方法, 可以进一步得到 $F(z)$ (图 1(c)) 和 $E(z)$ 关系.

qPlus 型力传感器^[50,56–59]的应用进一步提高了 NC-AFM 的分辨率. 相比于基于硅悬臂的传统力传感器, qPlus 型力传感器使用具有更高弹性系数的石英音叉作为悬臂 (图 1(a), 图 1(d) 和图 1(e)), 可以以很小的振幅 (< 100 pm) 稳定成像; qPlus 型力传感器使用的石英晶体是一种压电材料, 振动时可产生与振幅成比例的压电信号, 因此不需要激光检测, 是一种自检测传感器, 可在极低温环境下工作^[60].

AFM 针尖与基底间的相互作用力较为复杂, 由范德瓦尔斯力、静电力等长程力和泡利排斥力等短程力构成. 其中, 范德瓦尔斯力和静电力都是吸引力, 范德瓦尔斯力具有如下形式^[61]:

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{HR}{6z^2}, \quad (1)$$

其中 R 为球形针尖尖端半径, z 代表针尖样品距离, H 为与材料相关的常数.

当导体针尖与导体样品存在电势差时, 等效成一个电容器, 静电力有如下形式:

$$F_{\text{el.st.}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V - V^*)^2, \quad (2)$$

其中 V 是施加在样品表面的电压, V^* 为针尖和样品的接触电势差, $\frac{\partial C}{\partial z}$ 的值与针尖构型有关, 且为负值.

泡利斥力是短程力, 由针尖尖端原子与样品的电子云重叠引起.

当针尖-样品距离较小时 (一般在几个埃的范围内), 上述两种吸引力要小于短程的泡利斥力, 使得力随距离的变化关系是非单调的: 在距离较小时表现为排斥相互作用, 在距离较大时则表现为吸引相互作用. 实验上, 使用获得的 $F(z)$ 力谱曲线减去长程吸引力背景, 可以得到短程力的 $F'(z)$ 分布曲线.

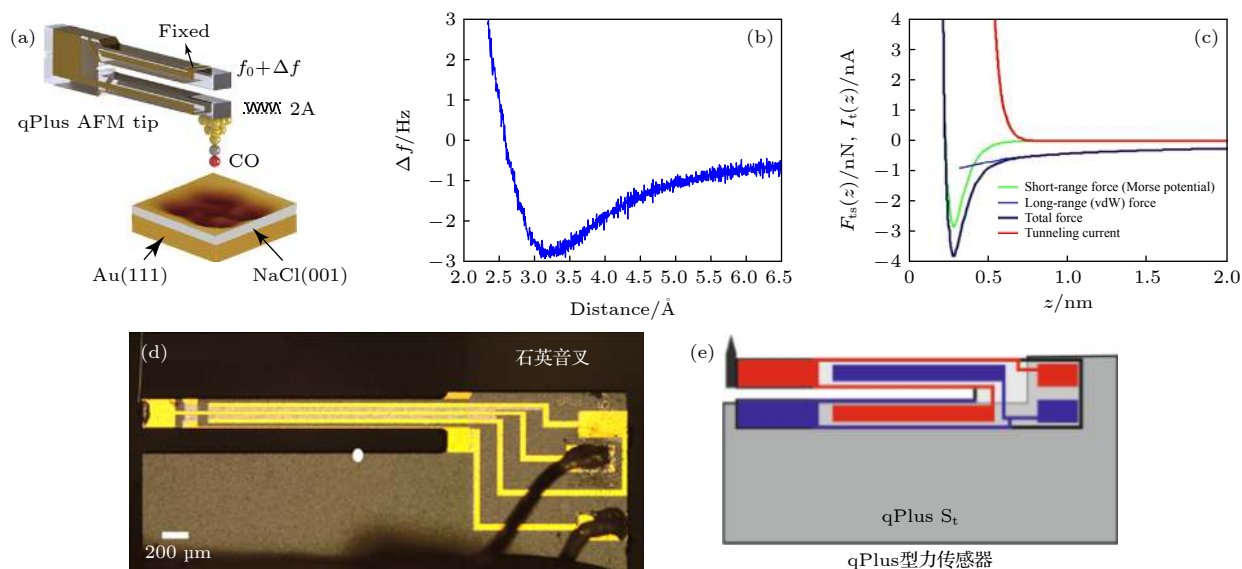


图1 频率调制 AFM 成像原理图及频率偏移-距离曲线 $\Delta f(z)$ 和对应的力-距离曲线 $F(z)$ [50,51] (a) 一氧化碳修饰的 qplus 型 NC-AFM 示意图, 悬臂以振幅 A 振动, 悬臂振动频率偏移其本征频率 f_0 的值 Δf 反映了针尖-样品相互作用力梯度 [50]; (b) $\Delta f(z)$ 曲线; (c) 隧穿电流 I_t (红色)、短程力 (绿色)、长程力 (深蓝色) 和合力 (黑色) 随距离 z 变化的示意图 [51]; (d) qPlus 型力传感器的光学显微镜照片; (e) qPlus 型力传感器的模型示意图 [52]

Fig. 1. Functional principle of frequency modulation AFM and $\Delta f(z)$ as well as the corresponding force curve $F(z)$ [50,51]; (a) Schematic of a qPlus-based NC-AFM with a CO-tip; the cantilever oscillates at an amplitude of A and the tip-sample force-induced frequency shift of the cantilever from its natural resonance frequency f_0 is Δf [50]; (b) frequency shifts in FM-AFM; (c) plot of tunneling current I_t (red), short range force (green), long range force (dark blue) and total force (black) as a function of distance z between center of front atom and plane defined by the centers of surface atom layer [51]; (d) optical microscope photograph of qPlus sensor; (e) schematic diagram of qPlus sensor model [52].

2.1.1 AFM 的化学键分辨成像

通过使用合适的原子/分子使针尖尖端功能化, 可以提高 NC-AFM 的空间分辨率至亚原子级 [62–67]. 功能化针尖通过针尖活性、针尖尺寸、针尖弛豫和针尖偶极等方面影响 AFM 图像的衬度和分辨率 [68]. 在本文介绍的实验中, 通常使用一氧化碳分子 (carbon monoxide, CO) 修饰的 AFM 针尖 [8,62,69–75]. CO 修饰的 AFM 针尖具有化学惰性, 以短程泡利排斥力为主要成像机制, 可以实现对表面原子/分子的无损扫描, 对多种分子结构和化学反应进行详细表征 [76]. 使用 CO 修饰的 AFM 可以对有机分子进行化学键的成像, 通过定性比较不同化学键的 Δf 大小和表观键长 [77,78] 来区分键级, 并进一步解析不同电荷状态的分子的结构和电子性质. 更强的 Δf 对比度意味着更大的泡利斥力, 即该化学键处具有更高的电荷密度, 其键长更短. 在更小的针尖-样品距离下, CO 的倾斜会导致 AFM 图像畸变, 使得表观键长变大 [77]. 此外, 环境的局域背景势差异将导致 CO 受背景力影响而倾斜, 同样会影响表观键长. 针尖施加的偏压 V 变化

时, 电场强度变化, 也会使 CO 倾斜. 所以仅当分子所处的局域环境相似且偏压相同时, 键长的比较才有意义 [13].

图 2(a) 所示是使用 CO 修饰的针尖在恒高模式下得到的并五苯分子的频率偏移 NC-AFM 图像, 呈现出清晰的碳-碳 (C–C) 键 [62,79]. 图 2(d)–图 2(g) 分别是六苯并蔻 (hexabenzocoronene, HBC) 结构模型在 $z = 3.7$ Å 和 $z = 3.5$ Å 时的 AFM 图像及理论计算得到的分子平面上 $z = 2.5$ Å 时电子密度分布. 具有不同键级的键 i 和键 j (图 2(d)) 表现出不同的亮度与键长 (图 2(e) 和图 2(f)), 这意味着通过使用 CO 修饰的功能化针尖的 NC-AFM 可以区分多环芳香烃和富勒烯中 C–C 键的不同键级 [77].

2.1.2 AFM 探测电荷分布

AFM 另一个很重要的应用是探测样品表面局域功函数分布的信息, 即开尔文力探针显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM). 如图 3(a)–图 3(c), 当针尖与样品非常接近时, 由于两者的费米能级不同, 会产生电子的转移直至两边费米能级

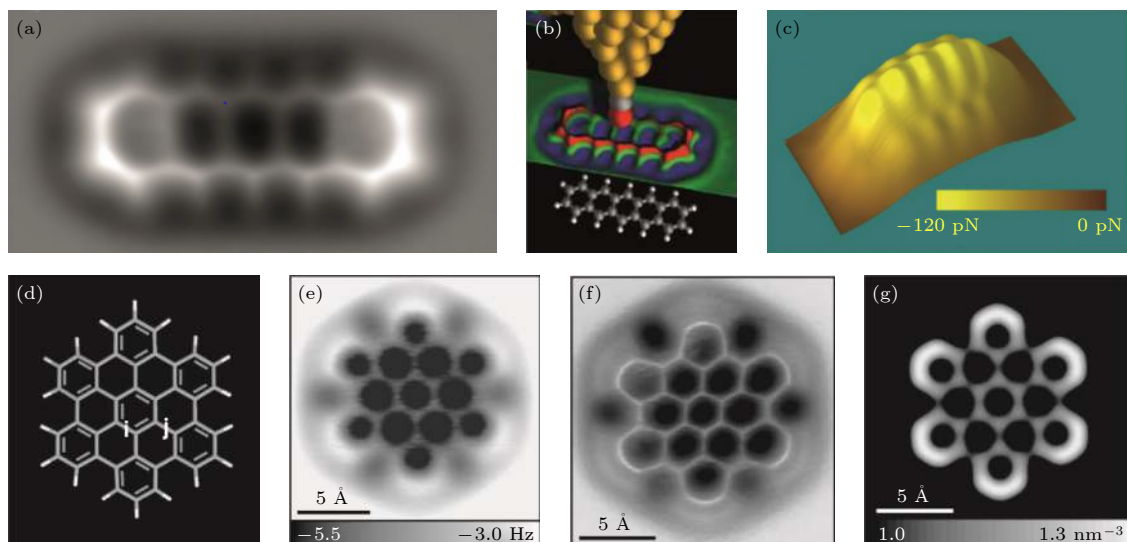


图2 并五苯分子^[62,79]及六苯并蔻^[77]的化学键分辨 NC-AFM 图 (a)–(c) Cu(111) 表面上并五苯分子的恒高 NC-AFM 图像、表征示意图及三维力谱; (d) 六苯并蔻结构模型; (e) 针尖-样品距离为 $z = 3.7$ Å 时在 NaCl(2 ML)/Cu(111) 上的 HBC 分子的恒高 AFM 图像, 扫描振幅 $A = 0.35$ Å; (f) 针尖-样品距离为 $z = 3.5$ Å 时在 NaCl(2 ML)/Cu(111) 上的 HBC 分子的恒高 AFM 图像; (g) 分子平面上 $z = 2.5$ Å 时电子密度分布计算图^[77]

Fig. 2. Pentacene imaged with CO-tip AFM^[62,79] and Hexabenzocoronene model^[77]: (a)–(c) constant height NC-AFM image, characterization schematic diagram and three-dimensional force spectrum of pentaphenyl molecules on Cu(111); (d) hexabenzocoronene model; (e), (f) constant height AFM measurements ($A = 0.35$ Å) on HBC on Cu(111) at $z = 3.7$ Å and 3.5 Å; (g) calculated electron density at a distance of 2.5 Å above the molecular plane^[77].

相等. 此时针尖与样品存在接触电势差 $V^* = (\Phi_1 - \Phi_2)/e$, 当针尖处于样品某点处时, 通过对针尖-样品施加补偿电压 (V^*) 并同时测量悬臂的频率偏移 Δf , 得到该点的 $\Delta f(V)$ 曲线. 该 $\Delta f(V)$ 曲线是一条抛物线^[53,80], 当 $V = V^*$, 即补偿电压等于接触电势差时, Δf 的绝对值最小. 因此, 接触电势差 V^* 可以直接由 $\Delta f(V)$ 抛物线确定. 应用 KPFM 功能可以表征带不同电荷的吸附原子^[47], 使用 CO 修饰的针尖提高分辨率后还可以探测单分子内的电荷分布^[48,53].

图 3(d) 给出了在仅考虑静电力 (忽略范德瓦尔斯力等) 的情况下, 高度简化地将针尖-基底看作双电容结模型^[47,53], 分别有针尖-基底电容 C_0 , 针尖-吸附原子电容 C_1 , 吸附原子-基底电容 C_2 , 有系统自由能 U ^[81–83]:

$$U = \frac{q^2}{2C_\Sigma} - \frac{C_1}{C_\Sigma} qV - \frac{C_1 C_2}{2C_\Sigma} V^2 - \frac{C_0}{2} V^2, \quad (3)$$

其中 q 是吸附原子所带电荷, $C_\Sigma = C_1 + C_2$, 将 (3) 式一次微分得到 F_z , 两次微分后得到 $\Delta f(V)$ 曲线, 其形式为 $\Delta f(V) = a(b+V)^2 + cV^2$. 在带负电、中性和正电的原子上得到一组 $\Delta f(V)$ 曲线 (其中 $a = 1$; $c = -5$; $b = -1, 0, +1$ 分别对应负电、中

性、正电荷)^[53], 每条 $\Delta f(V)$ 抛物线对称轴上 V 点, 即是样品上该点的局域接触势差 (local contact potential difference, LCPD), 据此可进一步得到该处的局域功函数. 逐点做谱即可得到样品的二维局域功函数分布图. 这种 KPFM 探测手段有效地将 LCPD 测量与 AFM 横向的高分辨率能力结合了起来.

使用 CO 修饰的 AFM 针尖可以进一步增强 KPFM 的横向分辨能力. Mohn 等^[48] 使用 CO 修饰的 AFM 针尖在铜 Cu(111) 表面上两层 (monolayer, ML) NaCl 表面得到萘酞菁分子的高分辨的 LCPD 图像, 图像显示, 最外层苯环和最外层的四个氮原子上的补偿电压 V^* 较大, 而五元环 C_4N 在氢 (hydrogen, H) 侧和氮 (nitrogen, N) 侧表现出不对称性. 这些特征与计算得到的自由萘酞菁分子电场分布特性一致, 进一步证实由 AFM 表征得到的 LCPD 图像可以很好地反映分子内电荷分布^[48].

2.2 用 AFM 进行原子/分子操纵

NC-AFM 具有电子/空穴注入能力, 可以用于诱发表面化学反应; 相较于 STM 表征仅能反映样品费米能级附近的电子态密度信息, NC-AFM 表征可以反映样品的实际形貌. 应用 NC-AFM, 能够

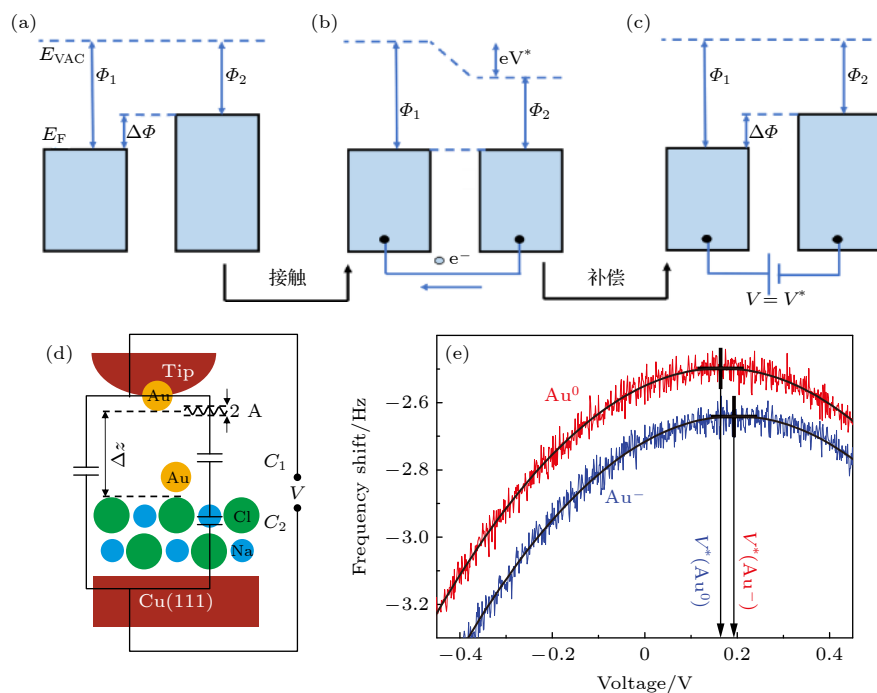


图 3 KPFM 原理图及分子局域电荷分布^[47,53] (a)–(c) 两个未接触的金属拥有共同的真空能级 E_{VAC} , 当两个金属接触时, 其费米能级对齐; 在二者间施加 $V = V^*$ 时, 两个接触金属的接触电势差被补偿^[53]. (d) 双势垒隧穿结的简单静电学模型: 针尖和样品间简单静电学等效电路模型, C_0 代表针尖-基底电容, C_1 代表针尖-吸附原子电容, C_2 代表吸附原子-基底电容^[47,53]. (e) Au 原子充电前后 $\Delta f(V)$ 曲线图 ($d = 5.8 \text{ \AA}$, $A = 0.6 \text{ \AA}$). 黑色曲线代表数据拟合的抛物线, 黑色箭头指出 LCPD 的值 V^* ^[47]

Fig. 3. Schematic illustration of the Kelvin principle and local charge distribution^[53]: (a)–(c) Two different metals which are not connected to each other share the same vacuum level E_{VAC} ; when the two materials are connected, their Fermi levels align, accompanied by an electron flow to the material with the greater work function; the contact potential difference can be compensated by applying a dc voltage $V = V^*$ ^[53]. (d) Simple electrostatic model for the double-barrier tunnel junction; schematic illustration of the tip and sample system and equivalent circuit of the electrostatic model: C_0 , C_1 and C_2 denote the tip–substrate capacitance, the tip–adatom capacitance and the adatom–substrate capacitance, respectively^[47,53]. (e) $\Delta f(V)$ spectra measured above a Au atom before and after charge switching ($d = 5.8 \text{ \AA}$, $A = 0.6 \text{ \AA}$)^[47]. Solid black lines show parabolic fits to the measured data and the resulting LCPD values V^* are indicated by arrows^[47].

同时获得分子轨道成像及化学键成像, 得到化学反应前驱体、中间产物及最终产物详细的结构特征, 如 C-C 键的形成与断裂及其键级信息等, 从而可以更加深入地了解反应路径和反应机理。

2016 年, Schuler 等^[6] 利用针尖操纵第一次在表面上实现了可逆的 Bergman 环化反应。Schuler 等在实验上以 NaCl(2ML)/Cu(111) 绝缘基底上的 9, 10-二溴蒽 (9, 10-dibromoanthracene, DBA) 分子为例, 将针尖置于分子上方并施加合适的电压后, DBA 分子将脱去两个溴原子形成双自由基分子。继续对该双自由基分子施加 1.7 V 的电压, 将发生 Bergman 环化反应, 形成一个六元环与十元环融合在一起环化二炔烃结构。促进该 Bergman 环化反应发生的阈值电压值与环化二炔烃的最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 轨道能量非常接近, 这表明该反应是由电

子注入激发的, 在这个反应体系中, 通过针尖施加高于阈值电压的电压脉冲, 环化二炔烃与双自由基分子可以互相转化。

2018 年, Pavlicek 等利用针尖操纵诱导 1, 1-二溴烯炔形成聚炔烃^[5], 该反应类似于通常在溶液中进行的 Fritsch–Buttenberg–Wiechell 重排反应 (FBW)^[84]。Pavlicek 等通过在 NaCl(2ML)/Cu(111) 表面利用针尖对分子进行电子注入, 操纵 1, 1-二溴烯炔依次脱溴 (bromine, Br), 导致 C-C 的骨架重排, 形成了聚炔烃。R2C = C•–X 这类化合物的结构既可以是直线型的, 也可以是弯曲的, 这将取决于 R 和 X 的种类, Pavlicek 等发现 C = C•–Br 自由基是非直线型的, 这是实验上第一次直接“看到”乙烯自由基。

利用针尖操纵的方法, 还可以制备出一些其他方法无法得到的化学结构, 如由纯碳构成的 C₁₈ 分

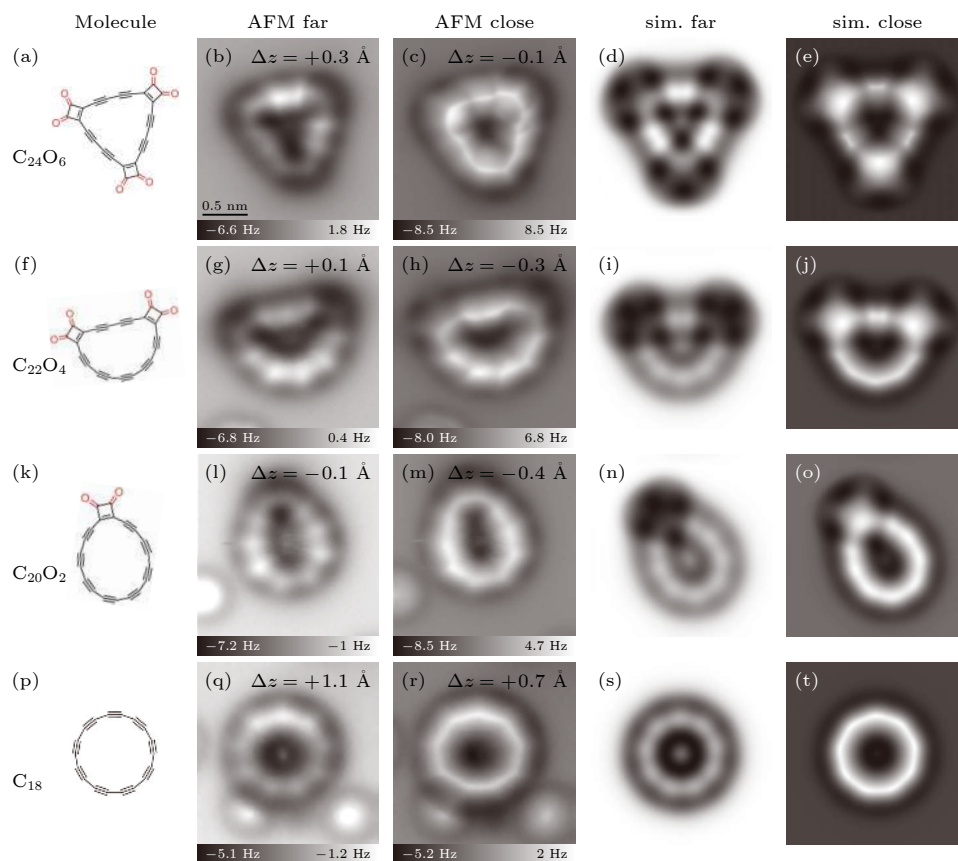


图4 针尖诱导的表面化学反应: 前驱体脱羰反应形成环碳 C_{18} ^[4]. 第一列为前驱体及中间产物的结构示意图. 第二列和第三列分别对应使用 CO 修饰 AFM 在 Δz 较小和 Δz 较大时 AFM 表征图像, z 的零点设置为 STM 模式下 $I = 0.5$ pA, $V = 0.2$ V. (l)(m)(q)(r) 中下方明亮的点对应于 CO 分子. 第四列和第五列对应体相 DFT 计算的分子构型. 第二行 (f)—(j)、第三行 (k)—(o) 对应最常见的反应中间产物. 第四行 (p)—(t) 对应环碳 C_{18} . “模拟.远”、“模拟.近”对应同一行的“AFM.远”、“AFM.近”. 所有图像的标尺与图 (b) 中标尺保持一致

Fig. 4. Precursor and products generated by tip-induced decarbonylation^[4]. Structures are shown in column 1. AFM images (columns 2 and 3) were recorded with a CO-functionalized tip at different tip offsets Δz , with respect to an STM set point of $I = 0.5$ pA, $V = 0.2$ V above the NaCl surface. (a)–(e) Precursor; ((f)–(j) and (k)–(o)) the most frequently observed intermediates; the bright features in the lower part of (l), (m), (q), and (r) correspond to individual CO molecules; columns 4 and 5 show simulated AFM images based on gas-phase DFT-calculated geometries; (p)–(t) cyclo carbon. The difference in probe height between “sim. far” and “sim. close” corresponds to the respective difference between “AFM far” and “AFM close”. The scale bar in (b) applies to all experimental and simulated AFM images.

子环^[4]. Kaiser 等^[4]将环形碳结构的反应前驱体, 环碳氧化物 $C_{24}O_6$ (图 4(a)) 置于绝缘基底 NaCl 上, 通过针尖操纵的方法: 将针尖置于分子附近, 对样品施加 +3 V 的电压并维持数秒, 使其逐步脱去两个、四个、六个 CO 酮羰基基团 (图 4(f), 图 4(k), 图 4(p)), 最终形成目标产物环形碳 C_{18} (图 4(p))^[4]. 进一步地, 通过对键级的分析, 可以确定环形碳结构分子 C_{18} 是具有九重对称性的单键-三键交替连接的结构, 而不是十八重对称的连续二键连接结构. 上述结果充分表明 AFM 可以操纵合成含多个 C 原子的分子并解析其复杂的化学结构.

本节介绍了 NC-AFM 的工作原理, 展示了

NC-AFM 对以并五苯、HBC 分子为代表的分子的结构成像及化学键分辨成像能力, 以及对以 Au 为代表的原子电荷状态操纵能力和以蒽酞菁为代表的分子局域电荷分布的表征能力; 同时, 介绍了 AFM 操纵分子表面化学反应, 如脱羰反应形成环碳 C_{18} ^[4]、逆 Bergman 反应^[6]、聚炔烃合成^[5]等. 这些工作表明 NC-AFM 在确定反应前驱体、中间产物和最终产物的化学结构上有独特优势, 在推断反应机制、控制反应条件等方面具有重要价值.

3 室温下的 AFM 原子操纵

使用探针操纵原子或分子形成原子级“开关”,

在形成逻辑门或记忆存储元件方面^[9,11,43,85–94]有广阔的应用前景. 有关 STM/AFM 操纵吸附原子、吸附分子及表面自身原子^[9]的方法, 涉及到横向和纵向位移操纵^[86–89]、旋转^[90–92]和构型改变^[43,93,94]. STM 进行原子操纵制造人工纳米结构时^[30,95–97], 需要减少热噪声和热漂移的影响以提高信噪比, 因此需要低温的工作环境 (如液氦温度). 室温下使用 STM 进行原子级精准的操纵需要克服热敏开关^[98–100]、热扩散^[101–103]和热解离^[104]的影响^[9], 具有非常大的挑战性. 而 AFM 在室温条件下可以在 Si, Ge 等样品表面得到原子级高分辨成像^[105,106], 其中, 硅悬臂 AFM 为在室温下操纵原子和分子并探测其性质^[7,9,12,16,40–42]提供了很大的便利.

3.1 AFM 在半导体表面对原子的横向和纵向操纵

2005 年, Sugimoto^[12]第一次在室温下实现了使用 AFM 横向操纵原子, 获得“人造原子图案”. 这项工作被称之为“原子镶嵌”, 即在样品表面特定位置嵌入几个原子, 在室温下该结构依然能够在较长一段时间内保持稳定存在.

Sugimoto^[12]使用小覆盖度锡 Sn 吸附的锗 Ge (111)- $c(2 \times 8)$ 表面作为针尖横向操纵原子的研究对象. 因为 Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面重构的 Ge 原子与基底 Ge 原子的成键相较于硅 Si(111)- (7×7) 体系^[107]来说较弱, 所以选用锗基底. Sn/Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 体系与之前研究过的铅 Pb/Ge(111)- $c(2 \times 8)$ ^[108,109]有很多的相似之处, 不同的是在室温下 Pb 吸附原子可以在 Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面自由扩散; 而 Sn 在 Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面的扩散势垒比 Pb 原子更高, 室温下它的最高扩散速度仅为 5.7×10^{-7} /s/atom, 比 Pb/Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 体系小了几个数量级^[12]. 将微量 Sn 沉积到 Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面并退火 (退火温度 < 400 K), 在其 AFM 形貌图中, Sn 原子比周围的 Ge 原子更亮, 即 AFM 针尖与 Sn 原子有更强的吸引相互作用. 室温下 Sn 和 Ge 吸附原子之间的交换率很低, 在针尖与原子之间的吸引力作用下, 通过扫描可以诱导 Sn 原子定向扩散到邻近吸附位置^[12].

Sn 和 Ge 吸附原子的协同交换作用也与针尖的扫描方向有关. 将 Sn 吸附原子中心与最临近的 Ge 原子中心连线作为快速扫描的方向, 针尖从 Sn

吸附原子位置开始, 向 Ge 原子方向扫描, 逐步减小针尖-表面间距离, 会增大针尖-表面吸引相互作用直至大于操纵原子所需要的力, 使 Sn 原子沿快扫方向替代 Ge 原子. 通过反转扫描的方向并重复上述操作, Ge 原子可以反向替代 Sn 原子, 也就是说该横向原子操纵原子协同交换作用是可逆的^[12].

扫描方向为两个吸附原子的连线时, 未观察到 Sn 原子与线外的相邻 Ge 原子的交换作用, 这表明由半导体针尖尖端产生的势阱对在交换过程中能量势垒减少的贡献是非常局域的. 另外, “操纵原子阈值”大小对针尖尖端构型敏感, 对于相同的悬臂和相同的振幅, 即使两次操纵的针尖尖端构型仅发生轻微变化, 实现吸附原子交换时力的阈值大小也不相同. 上述实验结论均与理论预测^[110]的在半导体上横向操纵原子条件一致^[12].

该实验首次表明, 利用半导体针尖尖端和表面之间的吸引相互作用力, NC-AFM 技术能够横向操纵表面上的单个原子, 并在适当的条件下, 在室温下逐个操纵原子创建人造原子结构.

除横向操纵外, AFM 还可对原子进行垂直方向的操纵, 即从表面移除一个原子, 或将一个原子沉积在原子空位中. 使用 AFM 扫描样品时, 针尖与样品表面的机械接触可促使针尖“捡起”一个或多个原子, 导致针尖尖端被样品表面原子“污染”, 这样的针尖可以被理解成一根原子级的“蘸水笔”, 可以在不同的样品表面“写”出特定的纳米结构^[111].

Sugimoto 等^[16]使用在 Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 基底上的 Sn 单层作为针尖纵向操纵原子的研究对象. 如图 5(a), Si 替代 Sn 单层中的几个原子后, Si 缺陷展现出较暗的衬度, Sugimoto 等假设此时针尖尖端的 Si 原子也被基底上的一个 Sn 原子取代. 图 5(b) 展现了可逆的过程. 这种在尖端和表面之间强结合原子的垂直交换与之前报道的使用 STM 电压脉冲诱导的原子互换^[85]有着不同的机制, 同样的, 也与之之前报道的利用 AFM 针尖与样品的相互吸引来进行原子横向操纵的机制^[8,12,112]不同. 这种纵向操纵的机制可以理解为: 当针尖和表面极近时, 形成了针尖-表面混合结构, 同时发生针尖尖端原子与表面原子交换. 有些 AFM 针尖可以交替沉积 Si 和 Sn, 有的针尖只能沉积两种中的一种. 在上述实验中, 有 29% 的针尖可以操纵原子垂直交替^[16].

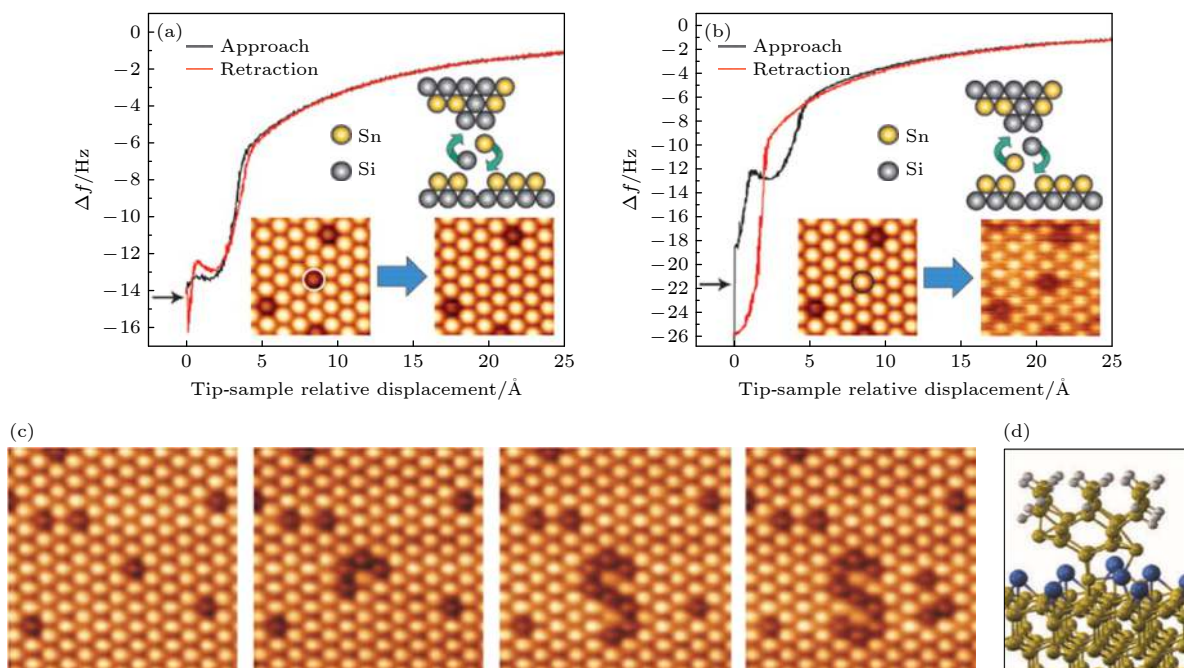


图5 AFM在垂直基底方向纵向操纵针尖-基底原子交换^[16] (a) 针尖接近(黑色)和远离(红色)基底上的Si原子(右侧白色圆框标识)时的频率偏移 $\Delta f(z)$ 曲线,在这一过程中来自针尖的Sn原子取代了原来在基底上的Si原子; (b) 针尖接近(黑色)和远离(红色)(a)中沉积的Sn原子(右侧黑色圆框标识)时的频率偏移 $\Delta f(z)$ 曲线; (c) 在混合半导体表面使用上述操纵方法在低原子浓度处沉积或移除原子,实现“写”原子标记; (d) 操纵过程中针尖与基底的结构模型. 垂直交换原子的操纵方法包含了针尖和表面间多原子的复杂相互作用. 图中硅Si, 锡Sn, 氢H原子分别用黄、蓝、白球表示, 上半部分代表针尖尖端模型, 下半部分代表表面原子分布模型

Fig. 5. Atom exchange by vertical manipulation of AFM^[16]: (a) Frequency shift $\Delta f(z)$ signal upon approach (black) and retraction (red) of the tip over the Si atom marked with a white circle in the left inset image, in this process, the Sn atom from the tip replace the Si atom in the substrate; (b) frequency shift $\Delta f(z)$ signal upon approach (black) and retraction (red) of the tip above the Sn atom deposited in (a), pointed out by a black circle (left inset); (c) series of topographic images showing the creation and remove of atomic patterns displaying the symbol of silicon, implementing “write” atomic markers; (d) structural model of tip and substrate during manipulation. These vertical-interchange manipulations involve complex multi-atom contacts between tip and surface. Tin and hydrogen atoms are represented by yellow, blue and white spheres, respectively, and the tip apex and surface models correspond to the atomic arrangements in the upper and lower halves respectively.

Sugimoto 等^[16]使用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算对该过程进行了模拟. 如图 5(d), 针尖尖端的最外层原子和表面原子相互连接; 继续压低针尖及缩回针尖的过程中, 针尖尖端和基底的连接产生形变或者直接发生原子交换. 图 5(a) 和图 5(b) 的实验结果证实了在针尖-样品距离很小时 Δf 跳变, 表明系统在针尖接近和缩回周期中在两种不同键构型之间演化^[16].

Sugimoto 等^[16]发现使用不同原子组成的针尖, 这种交换具有再现性, 充分说明交换存在普适微观机制. 图 5(c) 给出了用只能沉积 Si 原子的 AFM 针尖沉积 Si 原子产生原子级图案“S”的过程, 这种垂直操作需 1.5 h, 比之前描述的针尖横向原子操纵^[12]所用时间小一个数量级. DFT 计算表

明斥力接近于 0 时, 也有可能观察到热激发导致的垂直原子交换作用^[16].

原子力显微镜的纵向操纵能力可用于室温下半导体表面上可控的单原子沉积, 并能制造出复杂的原子结构. 这种操纵技术为实现选择性半导体掺杂^[113]、量子计算^[114]、及基于原子的自旋电子学^[115]等提供了一种可行的路径.

3.2 AFM 作为“门控开关”控制原子团簇组装

表面纳米团簇在物理和化学上都有广泛应用, 如单电子晶体管^[116,117]、纳米催化剂^[118–120]等. 这些纳米团簇的性质对团簇大小和其组分化学种类高度敏感, 例如, 金 Au 的块体是惰性的, 但是 Au 团簇在催化领域展现了它的量子尺度效应, 在很多

化学反应中都有高催化活性. Sugimoto 等^[7]提出了一种新的原子门控技术, 通过探针与基底的化学相互作用作为“门控开关”, 调控单原子在不同纳米空间的扩散, 从而在室温下制备出数量和组分可控的纳米团簇.

Sugimoto 等^[7]在 Si(111) 基底上演示了这一原子门控技术. Si(111)-(7 × 7) 的半晶胞 (Half-unit cells, HUCs) 由 U 和 F 两种子晶格构成, 其表面的势能面高度弯曲, 存在较多亚稳态的能谷, 可以作为周期性阵列对单个吸附原子的 HUCs(子晶格间的) 间扩散进行限制^[121]. 沉积不同的原子至 Si(111) 基底, 吸附原子将在子晶格内热扩散, 而在子晶格间的热扩散被边界势垒抑制. 将针尖置于子晶格边界附近, 压低针尖可以降低阻碍原子在子晶格间扩散的势垒, 即“门”被打开, 此时吸附原子可被诱导扩散到临近的子晶格内. 通过连续的针尖“门控”, 可以收集周围子晶格内的原子到特定子晶格内, 形成纳米团簇^[7].

Sugimoto 等^[7]共实现了银 Ag, 铅 Pb, 锡 Sn, 金 Au 和硅 Si 等五种原子在针尖门控下的子晶格间转移. 没有隧穿电流存在时, 针尖也能“门控”操纵 Sn 原子在子晶格间转移, 充分证明针尖“门控”操纵不是由隧穿电流引起的.

Sugimoto 等^[7]记录了针尖“门控”操纵 Au 原子过程中的隧穿电流-距离 $I_t(z)$ 谱及力-距离 F_z 谱. 针尖在子晶格边界上方逐渐接近样品的过程中, 在子晶格内的 Au 原子被针尖吸引, 在 $z = 0.3 \text{ \AA}$ 处 Au 原子被针尖通过化学键力束缚, 此时电流向上跳变, 形成了一个针尖-Au-Si 的“原子结”; 在针尖远离样品的过程中, $z = 1.2 \text{ \AA}$ 时, $I_t(z)$ 剧烈波动, 此时针尖-Au 间的化学键断裂, Au 原子扩散到针尖下方的子晶格中. 由该过程的 F_z 谱, 可计算得到针尖束缚原子所需的力的阈值为 $F_{\text{SR}} = -0.1 \text{ nN}$, 在针尖-样品相互作用大于该值时, 被针尖“捕获”的 Au 原子有机会扩散到另一子晶格内.

运用这种“门控”技术, 可以操纵单原子逐个组装形成团簇, 如形成 $\text{Au}_1\text{-Au}_{17}$ 团簇、双金属元素团簇 Au_NPb 等. 由于不同元素的团簇有着完全不同的性质, 因此研究原子数量及团簇大小对团簇稳定性的影响, 可以为未来构建结构模型和计算应用提供准确的信息. 使用“门控”技术, 还可研究团簇大小和化学组成对团簇稳定性的影响^[7]. 总的来说, “针尖门控”形成原子团簇技术是一种高度可控的

技术, 还可以应用于不同的具有周期性子晶格的模板基底上, 如石墨烯摩尔晶格^[122], 六方氮化硼 h-BN^[123], $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ^[124] 等^[7].

3.3 AFM 对原子的化学识别

利用 AFM 对原子的力学与对电负性探测的能力, 可以实现对表面原子和针尖尖端原子的化学识别, 这将提高实验中原子操纵的准确性和操纵效率, 是精确制造和修饰原子级器件的基础.

3.3.1 通过力学探测实现对表面原子的化学识别

短程相互作用对化学元素种类非常敏感^[40], 因此可以通过测量^[125–127]AFM 针尖与样品间的短程力, 实现对绝缘体、半导体和金属表面的原子级分辨率的化学元素识别^[51,128–131]. 通过进一步的标准化方法可排除不同探针针尖对实验结果的影响^[40]. 运用这一技术, 可以实现对组成元素相近、优先吸附位一致的材料 (如合金等) 的实空间原子级分辨^[51,128,129].

Sugimoto 等^[40]使用这一方法实现了 Si, Sn, Pb 三种元素的识别. 在 AFM 形貌图中, Si(111) 表面单层的 Sn 和 Pb 衬度有差异, 将 AFM 针尖分别置于 Sn 和 Si 原子上方获得力学谱线图, 其中每组曲线都是通过将针尖与基底轻微接触改变针尖尖端的组成和构型后, 表征表面 Sn 和 Si 原子获得. Sugimoto 等发现在多组探测中, 同一针尖探测到的 Si 和 Sn 的最大吸引力值比率保持固定. 如图 6(b) 所示, 使用测量值与 Si 的力谱曲线中 $|F_{\text{Si(Set)}}|$ 的比值将测量结果标准化, 平均相对吸引力比率约为 0.77 ± 0.02 . 实验证明这种方法同样适用于 Pb 与铟 In. 由于探测两个原子时采用同一针尖, 所以使用两个原子的最大吸引力比率可以将针尖的影响抵消. 理论计算与实验结果相符, 同时模拟结果表明 $F(z)$ 曲线最大吸引力值仅取决于短程化学相互作用, 由表面原子元素类别、针尖尖端构成及针尖-基底相对取向决定^[40].

Sugimoto 等^[40]证明了在 Si, Sn, Pb 等比例混合的表面体系中, 使用最大吸引力比率方法可以识别单原子的元素种类. 对比相应的形貌图, 当 Pb 原子周围均是 Si 原子时, Pb 原子与 Si 原子是不可区分的. 在 AFM 表征该混合表面时, 最大吸引力比率分为三组, 分别对应了 Pb-Si, Sn-Si, Si-Si

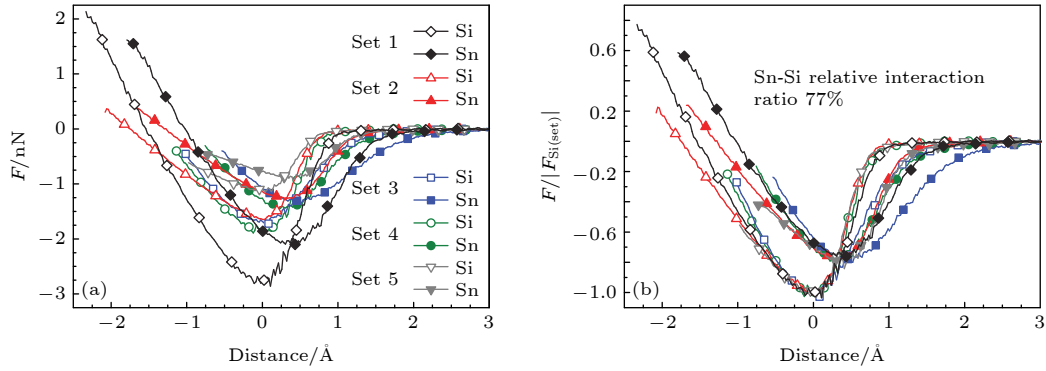


图 6 用 AFM 实现 Si, Sn, Pb 原子的元素分辨^[40] (a) 针尖分别与 Si(111) 表面生长的 Sn 和 Pb 单原子层的短程相互作用力探测; (b) 使用 Si 曲线的最小短程力的绝对值 ($|F_{Si(set)}|$) 将 (a) 中力曲线标准化

Fig. 6. Resolution of Si, Sn, Pb by AFM^[40]: (a) Images of a single-atomic layer of Sn and Pb grown, respectively, over a Si(111) substrate; probing short-range chemical interaction forces; (b) the same force curves as in (a), but the curves in each set are now normalized to the absolute value of the minimum short range force of the Si curve ($|F_{Si(set)}|$).

最大吸引力比率. 在非长程力主导的体系内, 可以推广使用最大吸引力比率这一方法.

通过探测针尖最尖端原子与表面原子的短程力, 在原子尺度上识别多元素系统中的局域化学组成的技术有广泛的应用前景. 体系内不同原子种类对的相对最大短程吸引相互作用力比率需要被预先校准, 校准后该比率可以作为化学原子识别的参考“指纹谱”^[40].

3.3.2 通过电负性探测实现对表面原子的化学识别

Pauling^[132,133] 将电负性定义为“分子中原子吸引电子的能力”. 传统的测量电负性的手段是使用热化学技术, 但它提供的是整体平均键能^[134]. 在 2017 年, Onoda 等^[41] 使用一组不同状态的 AFM 针尖探测 Si(111) 基底表面原子的键能, 得到不同化学元素种类的相对键能间的线性关系, 可以表征单个表面原子的电负性, 并且该实验证明了极性共价键的泡利方程可以很好地解释该相对电负性线性关系.

使用 AFM 可以探测 Si(111)-(7 × 7) 基底上 Si 原子和氧 O 原子的 $\Delta f(z)$ 曲线. 对 $\Delta f(z)$ 曲线在 z 方向进行积分, 可以得到短程势能-距离曲线 $E(z)$, 由此得到 Si 和 O 的最小势能点 E_{tip-Si} 和 E_{tip-O} . 通过将针尖与表面轻微接触使针尖尖端发生微小改变后, E_{tip-Si} 和 E_{tip-O} 的值将随之发生变化. 多次实验得到一系列对应的 E_{tip-Si} 和 E_{tip-O} , 将各组结合能绘制成散点图 (横坐标为 E_{tip-Si} , 纵坐标为 E_{tip-O}), 发现对于不同元素, 如锗 Ge, 锡 Sn, 铝 Al,

其散点分布都是线性的, 用直线拟合这些散点, 可以提取出不同元素对应的直线斜率. 由 Pauling 方程可以推导出, 该斜率的值由表面原子的共价结合能决定^[41,132,133]. 相同针尖在 Si 基底上标定后在目标原子上做 $\Delta f(z)$ 谱并将 E_{tip-X} 归一化, 可以得到目标原子相对 Si 原子的共价结合能, 用来构造化学原子的“指纹谱”, 进而识别原子种类^[41].

散点图纵轴的截距代表着 Δ_{tip-X} , 即离子键能, 其正比于针尖 χ_{tip} 和表面原子 χ_X 的电负性差异的平方 $(\chi_{tip} - \chi_X)^2$. 实验上仅能确定 Si(χ_{Si}) 和目标原子 X(χ_X) 电负性差值, 因此需要通过元素周期表中电负性顺序来确定 $|\chi_{Si} - \chi_X|$ 的符号. 另一种符号确定方法是使用其他原子为针尖尖端, 并将获得的散点图与 Si 针尖散点图对比 (需要结合后续理论计算). 此外, Onoda 等^[41] 对“SiO₂”结构和“SiNO”基团结构电负性探测的结果同时证明了表面原子的电负性 (这里是 Si 吸附原子) 可以被它们周围的环境改变.

Onoda 等的研究第一次实现了在实验上使用 AFM 探测单个表面原子的电负性, 促进了极性共价键中共价结合能与离子结合能的区分, 从而估计元素的电负性.

针尖尖端的化学性质对于 AFM 研究表面反应、进行表面操纵及研究化学成像至关重要. 在 2007 年和 2017 年, Sugimoto 等^[40] 和 Onoda 等^[41] 分别利用 AFM 从最大短程吸引力及电负性探测的角度对表面原子进行了化学识别, 用相同的原理也可以对针尖尖端原子进行化学识别. 在 2020 年, Onoda 等^[42] 通过对 Si 表面多个已知种类的原子

的结合能进行表征, 将结合能散点图与 Pauling 方程结合分析, 实现了针尖尖端原子的化学鉴定. 他们通过使用尖端分别为 Al 原子和 Si 原子的针尖, 可以仅凭实验独立确定针尖原子与样品表面原子电负性差异, 进而获得 SiO_2 等基团的电负性. 这种针尖尖端识别方法具有普适性, 因此也可以实现对其他元素种类的识别.

本节介绍了室温下基于 AFM 的横向、纵向及“门控”原子操纵, 利用针尖和原子的相互作用, 在室温下制备出原子数量和组分可控的纳米结构. 通过力学测量或电负性测量, AFM 可以在室温下实现单原子尺度的化学元素识别. 将 AFM 操纵能力与室温下 AFM 的单原子化学识别能力相结合, 将会促进精确制造和修饰原子级器件.

4 用 AFM 表征操纵过程中力的变化

AFM 可以同时记录 $\Delta f(z)$ 和 $I(z)$ 谱线, 测量操纵过程中所需的力, 这为研究操纵分子表面异构过程和吸附构型变化过程时所需力的大小、理解操纵过程的力学机制提供了重要信息, 为用机械力操纵分子表面异构、构造分子开关、实现精准移动表面原子完成“写”和“擦除”的存储功能奠定了基础.

4.1 测量在表面上移动原子/分子时所需的力

Ternes 等^[8]使用 AFM 来测量探针尖端施加在单个吸附原子或分子上的纵向力和横向力, 发现移动一个原子所需的力强烈地依赖于吸附物本身以及基底表面. 其中, 在金属基底上移动金属原子时, 横向力起到了主要作用.

在大多数的 AFM 操作中, 针尖尖端的原子和被吸附原子或分子之间形成了局部化学键, 这使得吸附物能够随着针尖运动, 从表面结合位点“跳”到另一个结合位点. Ternes 等^[8]证明了不同的轨道杂化情况使得在不同基底上移动钴 Co 原子所需的力显著不同, 如在铂 Pt(111) 表面, 针尖拉动 Co 原子需要 210 pN 的横向力, 而在 Cu(111) 基底上移动 Co 原子时, 横向力大小仅为 17 pN. 此外, 在上述两种基底上移动 Co 原子时, 所需的力是球对称的; 而移动 CO 分子时, 力明显与球对称的情况不同, 组成也更加复杂^[8].

图 7(b) 展示了针尖以恒定的高度在 Pt(111) 表面的 Co 原子的正上方移动, 逐渐减小针尖高度

并反复扫描, 直至 Co 原子被移动, 扫描方向对应于基底上最易于移动的方向: 即两个相邻的三重对称性中空位点之间的连线^[8,54]. 由力梯度 $k_z \approx (2k_0/f_0) \times \Delta f$ 积分得到的垂直力 F_z (图 7(c)) 可以分解为背景力 F_B 和由吸附物引起的力 F_z^* , 其中 F_B ^[128] 主要来源于长程范德瓦尔斯力, 随针尖-样品距离减小而增大, 并且不受针尖所处的横向位置影响. F_z^* 是短程力, 随针尖降低而更快增加 (图 7(f)), 当针尖在引起吸附物移动的 z 值阈值附近并再靠近 15 pm 时, F_z^* 数值增加一倍. 当针尖位置在不发生力耗散的范围内时, 通过对 F_z 沿 z 方向积分得到势能 U , 逐点做谱可得到势能 U 的分布, 而对 U 在 x 方向求微分可得到横向力 F_x ^[8].

由上述方法计算得出移动 Pt(111) 表面的 Co 原子所需的横向力的大小为 210 ± 30 pN, 所需纵向力 F_z^* 的大小为 -1.4 ± 0.2 nN, 远大于横向力, 接近 Pt 点接触^[135] 键断裂所需力 (4 nN) 的一半. 为了研究横向力与纵向力间的相互影响, Ternes 等^[8]不断降低针尖高度, 发现横向力几乎保持不变而纵向力变化范围较大, F_z^* 从 -0.45 nN (此时针尖横向远离 Co 原子) 变化到 -3.0 nN (此时针尖位于 Co 原子正上方). 上述实验操纵过程对 F_z^* 的不敏感性与 Si(111) 基底上移动 Si 原子的机制形成显著对比: 在 Si(111) 基底上针尖与 Si 增原子的垂直相互作用显著降低了 Si 增原子移动势垒.

Ternes 等^[8]为了研究力的空间对称性, 将模型简化, 即针尖和吸附物之间的力仅依赖于针尖-吸附物间的距离. 实验观察到针尖操纵 Co 原子时的力是球形对称的, 这表明该相互作用由针尖尖端与 Co 的 s 波轨道作用引起. 而在 Cu(111) 上移动 CO 分子与移动 Co 原子所需的力有显著不同. 首先, 移动 CO 分子所需的横向力比移动 Co 原子的横向力要大一个数量级, 约 160 ± 30 pN. 另外, 移动 CO 分子时针尖-CO 的力的空间依赖性不同, 如在针尖接近样品并且诱导 CO 位移前的过程中, F_z^* 几乎不受针尖横向位置影响, 在 $x \approx \pm 300$ pm 处变为斥力^[8].

通过组合不同针尖高度 (包括高于或低于原子/分子操纵发生的阈值) 与 k_z 图像, 可以得到针尖-样品相互作用力和势能的三维分布图. 在 Cu(111) 表面、Pt(111) 表面操纵 Co 原子、吸附 CO 分子的体系中, 将针尖置于两个吸附位点间测量的势垒高度与 DFT 计算得到的吸附物扩散势垒一致^[8].

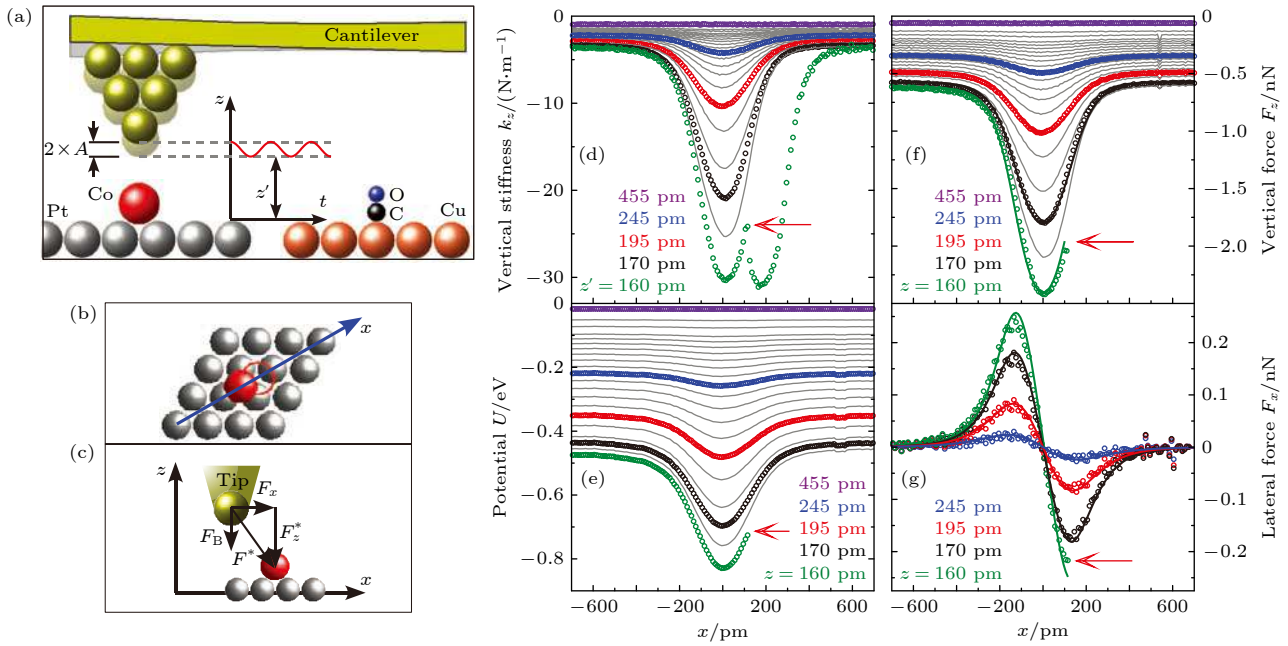


图 7 AFM 测量在不同基底上操纵不同原子位移的作用力^[8] (a) 单个吸附物的模拟 AFM 和 STM 测量. 振幅 $A = 30$ pm 的金属针尖探测金属基底上的单个 Co 原子或 CO 分子. 插图显示了针尖在 z 方向随时间的运动, 针尖距离基底最近时为 z' , 最远时为 $z' + 2A$. (b) Pt(111) 表面原子 (灰) 及吸附 Co 原子 (红) 示意图. 不断降低针尖-样品距离并在最易吸附的方向 (x 方向) 进行连续的扫描, 直至 Co 原子跳跃到临近吸附位点. (c) 针尖尖端和 Co 原子之间的力 F^* 可以被分解为横向力 F_x 和垂直力 F_z^* . 垂直力 F_z 为 F_z^* 和背景力 F_B 的和. (d) 测量弹性系数 k_z (圆和灰色线) 的值, 测得的量是针尖在 z' 与 $z' + 2A$ 内振动时的时间平均量. (e)–(g) 分别对应由 (d) 中弹性系数 k_z 得到的针尖-样品相互作用能 U , 垂直力 F_z' , 横向力 F_x . 线扫描结果被针尖高度 z 标记. 其中 (f) 中的红色箭头标识出 Co 原子跳跃到相邻结合位点. 图 (f) 和图 (g) 中彩色线符合 s 波模型

Fig. 7. Different atoms manipulation on different substrates and tip-substrate interaction by AFM^[8]. (a) Simultaneous AFM and STM measurements of individual adsorbates; an atomically sharp metal tip is oscillating in z with an amplitude $A = 30$ pm over a flat metal surface on which an individual Co atom or CO molecule is adsorbed. The inset graph shows the tip motion $z(t)$ between its closest distance (z') and farthest distance ($z' + 2A$) from the sample. The ball models of the surfaces are scaled to match the dimensions of the images in the following panels. (b), (c) Measuring the force to move Co on Pt(111): (b) Schematic top view of the Pt(111) surface atoms (gray) and the adsorbed Co atom (red). In the following panels, constant-height line scans in the direction of easiest adsorbate motion (x direction) were taken at successively reduced tip sample separations until the Co atom hopped to the adjacent adsorption site [red circle in (b)]. (c) The force F^* between tip apex and the Co atom can be divided into the lateral force F_x and the vertical force F_z^* . The total vertical force F_z is the sum of F_z^* and the background force F_B . (d) Stiffness k_z (circles and gray lines). Note that these values are time-averaged over the cantilever oscillation between $z = z'$ and $z = z' + 2A$. (e)–(g) Tip-sample interaction energy U , vertical force F_z' , and lateral force F_x extracted from the stiffness k_z data in (d). Selected line scans are labeled with the tip height z ; the red arrows in (f) indicate the hop of the Co atom to the neighboring binding site. Colored lines in (f), and (g) are fits with the s-wave model.

2014 年, Bamidele 等^[136] 采用以氧原子 O 为尖端的 AFM 针尖纵向操纵 $p(2 \times 1)$ Cu(110):O 表面的铜增原子, 并保持图像衬度在针尖修饰前后不发生变化^[137]. 为了解释这种图像衬度的“不变”, Bamidele 等结合 DFT 计算提出了一种新的“四态”模型的操纵机制, 即针尖从上方靠近铜增原子, 针尖与铜增原子发生相互作用, 退针过程中铜增原子吸附在针尖上离开样品表面, 吸附在针尖上的 Cu 原子沿针尖表面扩散. 在第四个状态下铜原子扩散至远离氧原子针尖尖端, 从而保持了操纵前后离基底最近的始终是 O 原子. 理论计算表明操纵

过程中的四种状态间互相转换时需要克服的势垒随针尖-样品距离的变化并不单调, 因此该操纵过程仅能由针尖周期性振动的 NC-AFM 完成, 而扫描过程中针尖-样品距离恒定的 STM 很可能由于无法克服非单调的势垒, 而不能完成针尖对 Cu 原子的吸附、沉积等操纵^[137].

利用 AFM 进行实验, 可以得到在任意方向操纵分子/原子的力学信息, 以及针尖-样品相互作用的势能图, 从而进一步揭示“自下而上”的原子/分子组装的机制, 为未来制造纳米尺度电学元件提供量化方法.

4.2 测量力激发的表面分子异构过程中的变化

利用扫描探针显微镜可以在单分子水平操纵其表面异构化,同时记录操纵过程中的 $\Delta f(z)$ 曲线,为研究针尖与分子间的相互作用、理解针尖操纵分子表面异构的力学机制提供重要的信息.

Qi 等^[10]报道了使用 qplus 型 NC-AFM 对 Ag(100) 基底上的 N, N-二甲氨基-2, 6-双蒎基-苯 (DMADAB) 分子施加机械力作用,诱导其发生表面分子异构的研究^[10]. DMADAB 分子具有一个被平面外二甲氨基功能化的中心苯环及两个邻位蒎基基团. 在分子升华沉积到基底的过程中,蒎基基团和苯环中间的 C—C 键可以旋转,形成三种表面异构体:“直线”型 DMADAB-1、“L”字型 DMADAB-2、“V”字型 DMADAB-3. 从图 8(a) 和图 8(b) DMADAB 分子的 STM 图像中可以看出,存在平面外二甲氨基的分子中心比两侧亮.

运用分子动力学模拟方法,可以将 NC-AFM 针尖操纵 DMADAB 分子表面异构过程中针尖-分子相互作用划分为如图 8(c) 所示的四种状态: 1) 针尖接近 DMADAB-1; 2) 平面外的二甲氨基基团 (绿色背景) 与针尖的排斥力导致针尖更接近分子的一侧,并与这一侧的蒎基 (紫色背景) 产生吸引相互作用; 3) 针尖缩回,靠近针尖的这一侧蒎基基团和中心苯环被针尖提起; 4) 针尖进一步缩回,蒎基基团和针尖之间的连接断开,蒎基落回基底并旋转完成异构^[10].

操纵过程的 $\Delta f(z)$ 曲线 (图 8(d)) 进一步解析了针尖操纵分子表面异构过程的力学机制. 在阶段 I 内,针尖逐渐接近分子,曲线遵循 Lennard-Jones 规律,相应的短程力曲线如图 8(e) 所示. 针尖进一步接近分子时,频率偏移 Δf 在-476 pm 处发生突变,并在阶段 II 内急剧变化. 阶段 I 和阶段 II 交界处的“突变”被归因于针尖与分子间发生了非保守过程,如化学键的形成. 阶段 III 内针尖在-700 pm 处停留 3 s, Δf 发生了改变,说明此时针尖下的结构并不稳定. 阶段 IV 和阶段 V 展示了针尖缩回过程中的 $\Delta f(z)$ 曲线,阶段 IV 内 Δf 变化较大,表明随着针尖“提起”一端的蒎基基团,阶段 II 内形成的针尖与分子间的键断裂. 当针尖由 $z = -243$ pm 抬起到 $z = 0$ pm 过程中, $\Delta f(z)$ 曲线单调递增,表明蒎基基团与针尖在 $z = -243$ pm 处已经分离^[10].

Qi 等^[10]使用 NC-AFM 针尖在 Ag(100) 表面实现了重复地操纵吸附 DMADAB 分子在三种构型中转换,在实验上证实了可以利用针尖与分子的平面外的功能基团产生机械力相互作用来操纵分子表面异构,证实了二甲氨基的位阻效应促使针尖和分子产生的不对称相互作用,在分子异构过程中起关键作用^[10].

4.3 测量 Cu(110) 上单个 NO 分子吸附构型变化时的力矩

Shiotari 等^[11]发现可通过针尖与分子间的力矩来操纵一氧化氮 (NO) 分子在 Cu(110) 基底上的吸附构型,使其在沿着[001]方向“平躺”、直立,沿[00 $\bar{1}$]方向“平躺”三种状态之间可控切换^[11]. Shiotari 等使用 qplus 型 NC-AFM 在液氮温度零偏压下记录 $\Delta f(z)$ 曲线,通过 Sader-Jarvis^[54,55]公式对 $\Delta f(z)$ 积分并扣除长程力背景后,得到垂直力曲线 $F(z)$ 和势能 $U(z)$ ^[11].

Shiotari 等^[11]发现 NO 修饰的针尖可以操纵 Cu(110) 基底上直立吸附的 NO 分子,使其“平躺”,并通过改变针尖在 NO 分子上方横向的相对位置 (图 9(a)—图 9(c)),控制 NO“平躺”的方向:[001]或[00 $\bar{1}$] (图 9(b), 图 9(c) 中黄色箭头所示). 实验过程中施加的偏压为 0 V,说明 NO 表面吸附构型变化 (关-开) 与电子注入无关. 使用 Cu 针尖进行上述操纵,并不能改变 NO 表面构型,而通常会在 Cu 靠近分子时,由于吸引形成 NO 针尖,这证实了针尖与 NO 分子间的排斥力在改变直立吸附的 NO 构型变化中至关重要^[11].

图 9(d) 和图 9(f) 记录了针尖靠近和远离分子过程中的 $\Delta f(z)$ 曲线,分别对应于图 9(a) 到图 9(b),以及图 9(b) 到图 9(c) 所示的转换过程. $z \approx -1.5$ Å 时,NO 分子构型变化, $\Delta f(z)$ 信号出现突变,而 $U(z)$ 信号 (图 9(e), 图 9(g)) 说明构型变化出现在斥力主导区 ($U > 0$)^[11].

为确认横向斥力在 NO 表面异构中的作用,Shiotari 等^[11]在 [001] 方向做了多点的 $\Delta f(z)$ 谱,并计算得到 $U(x, z)$ 分布图 (图 9(h)). 在分布图中,斥力区在直立吸附的 NO 分子正上方 (图中蓝色区域),并被周围的引力区域 (红色区域) 包围,构型变化发生在 $(x, z) = (-0.2 \text{ Å}, -0.4 \text{ Å})$ 处 (图 9(h) 中绿格). 力 $F(x, z) = \left(-\frac{\partial U}{\partial x}, -\frac{\partial U}{\partial z}\right)$ 由黑色箭头

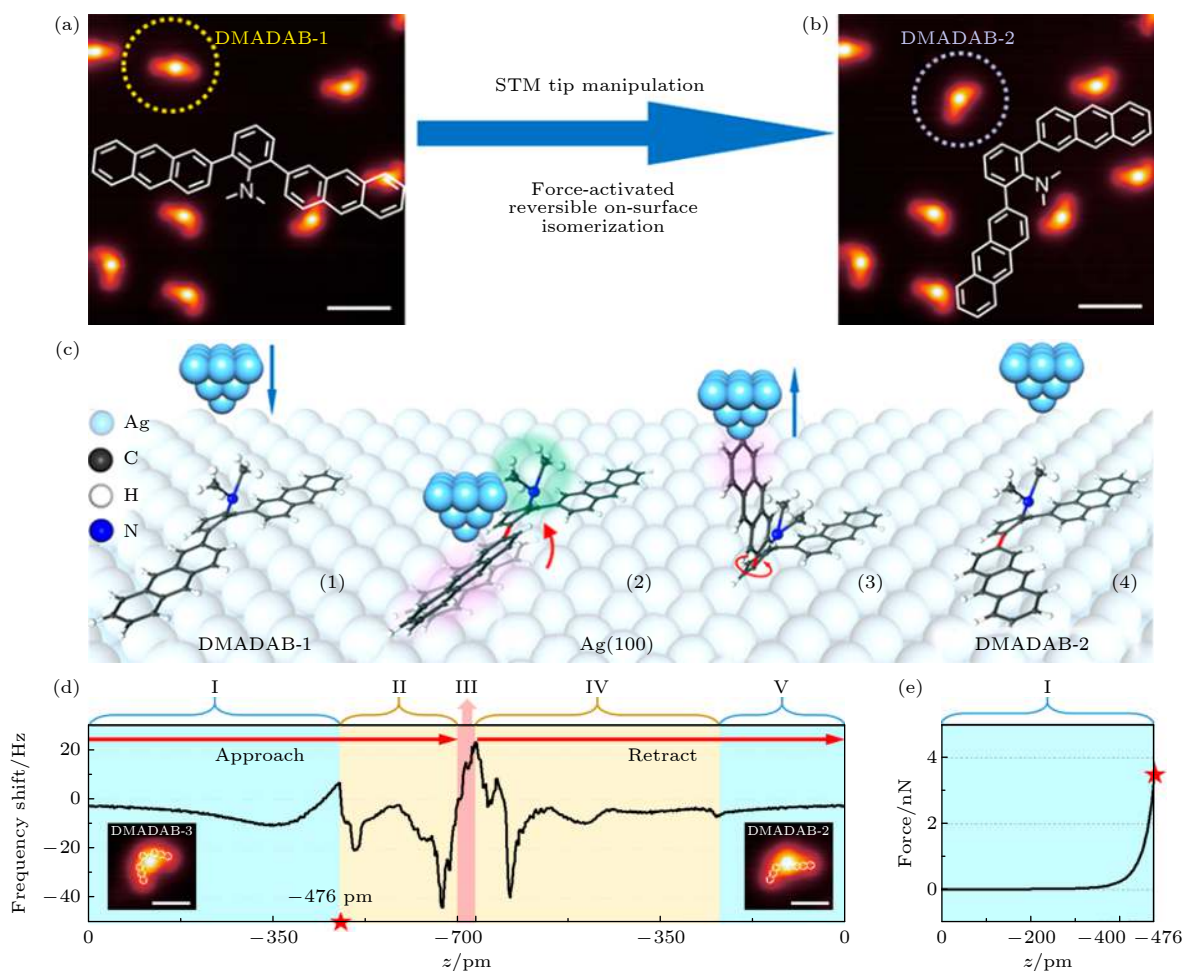


图 8 AFM 针尖操纵 DMADAB 分子三种表面异构^[10] (a), (b) Ag(100) 表面 DMADAB 分子的两种异构体的 STM 图像 (标尺为 1 nm). (c) 分子动力学模拟的异构化过程内针尖分子相互作用的四个关键过程. (d) 针尖操纵 DMADAB 分子异构过程中的 $\Delta f(z)$ 曲线. 插图展示了 DMADAB 分子在操纵前 (左图) 后 (右图) 的 STM 图像. 标尺为 1 nm, $z = 0$ 点设置为二甲氨基结上 $V = -300$ mV, $I = 10$ pA. 阶段 I 和 II 对应于针尖接近分子的过程, z 由 0 到 -700 pm, 阶段 III 对应于针尖在 -700 pm 处停留 3 s, 阶段 IV 和 V 对应针尖缩回的过程, 即从 -700 pm 到 0. (e) 由阶段 I 中的 $\Delta f(z)$ 计算得到短程力曲线, 红星标注 z 的位置为 -476 pm, 位于阶段 I 和 II 的交界处, 此时 $\Delta f(z)$ 突然下降. 力曲线由 Sader-Jarvis 方法计算得出^[54,55].

Fig. 8. Three surface isomers of DMADAB molecules and surface reversible isomerization by AFM tip^[10]: (a), (b) STM topographic images DMADAB-1 and DMADAB-2 on the Ag(100) substrate, respectively; scale bars: 1 nm. (c) Four typical states in tip manipulation on DMADAB taken from the SMD simulations on a successful isomerization. (d) The $\Delta f(z)$ curve recorded during a successful manipulation on a DMADAB molecule. Insets are STM images of the DMADAB molecule before (left) and after (right) manipulation. Scale bars are 1 nm; $z = 0$ pm is defined as a tunneling junction height of -300 mV, 10 pA on top of the dimethylamino group. Regions I and II correspond to the tip approaching to the molecule from 0 to -700 pm. Region III is where the tip stays at -700 pm for 3 s; Regions IV and V correspond to the tip retracting from -700 to 0 pm. (e) The short-range force curve calculated from the $\Delta f(z)$ curve in region I; the red star marks the z position at -476 pm, where $\Delta f(z)$ suddenly drops at the boundary of regions I and II; the force curve is calculated via the Sader-Jarvis method^[54,55].

表示, 代表了针尖与基底上 NO 间的相互作用力. 由图可得除了在 $-z$ 方向上的垂直力外, 在 NO 构型改变前, 有 $+x$ 方向的横向作用力施加在 NO 分子上. 由此可以推断在 $+x$ 方向的力导致 NO 倒向与针尖横向位置相反的方向.

针尖抬起的过程中, 吸引力不足以克服使 NO 分子由“平躺”到直立的反应势垒 (图 9(e), 图 9(g) 中蓝线)^[11]. 作为替代, 通过 AFM 针尖电子注入可

以诱导“平躺”NO 到直立 NO^[138] 的单向转换, 促进形成 NO 可逆开关^[11].

与之前报道的单分子瞬时开关相比^[139], NO 开关的“开”状态 (NO 平躺吸附在表面上) 即使在针尖抬起后也可以保持很久, 说明该开关具有非易失性, 并且能够反复调控. 因此, NO 吸附分子可以作为一个“记忆”排斥力方向的力传感器, 并且可以通过电子注入重置“记忆”. 这种简单分子

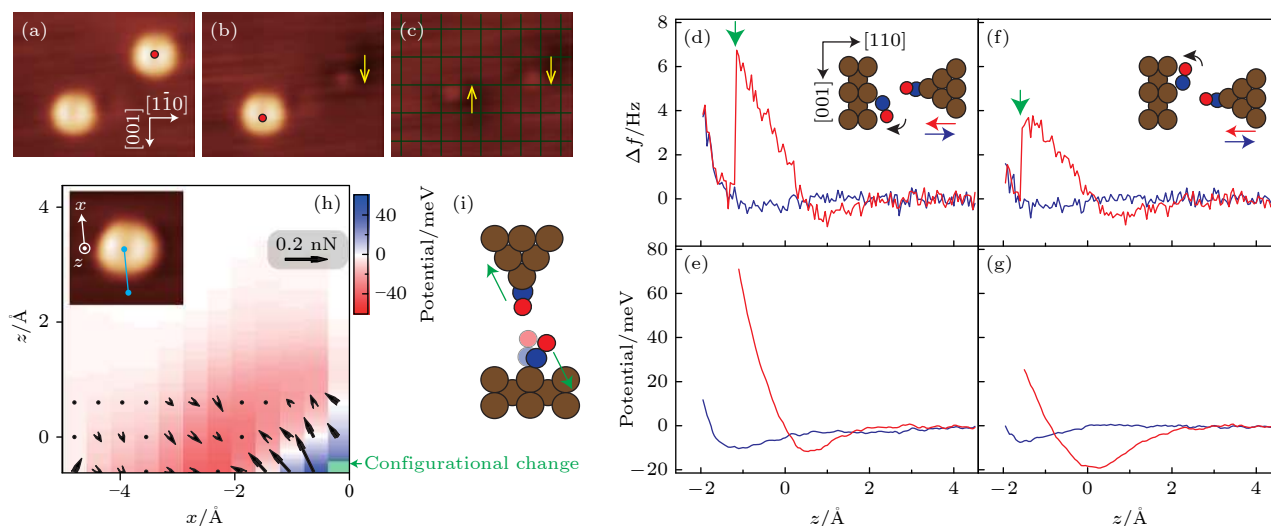


图9 Cu(110) 表面 NO 分子三种吸附构型及在针尖诱导下的相互转化^[11]. (a)–(c) 针尖诱导的直立 NO 到平卧 NO 的构型转换过程 (a) Cu(110) 表面使用 tNO 针尖 (tilting NO 针尖) 表征两个直立 NO 分子的 STM 图像; (b) 针尖在图 (a) 中红点位置处接近表面后, 与 (a) 同样区域的 STM 图像; (c) 针尖在图 (b) 中红点位置继续接近表面后, 与 (a) (b) 同样区域的 STM 图像. (d), (f) 分别对应 (a) → (b), (b) → (c) 过程中的 $\Delta f(z)$ 曲线. (e), (g) 分别对应 (a) → (b), (b) → (c) 过程中的 $U(z)$ 曲线, 针尖接近表面和缩回过程分别用红色和蓝色线表示. (h) Cu(110) 上直立 NO 分子附近处 tNO 针尖探测的 $U(x, z)$ 分布图. 插图记录了目标分子的 STM 图像, 蓝绿色线代表 x 方向, 黑色箭头标明作用于针尖的力 $F(x, z)$ 分布, 绿色区域标明 NO 由直立到平卧构型变化的区域. (i) 构型变化前原子结构侧视图

Fig. 9. Three adsorption configurations of NO molecules on Cu(110) and $\Delta f(z)$, $U(z)$ curves of the tip-induced conversion of NO molecules^[11]. (a)–(c) Tip-induced conversion of upright NO into flat-lying NO: (a) STM images of two upright NO molecules on Cu(110) using a tNO tip; (b) STM images of the same area following approach of the tip to the surface over the red point in (a); (c) STM images of the same area after the tip approached the surface over the red point in (b). (d) [(f)] $\Delta f(z)$ and (e) [(g)] $U(z)$ for (a) → (b) [(b) → (c)], the tip approach and retraction are indicated in red and blue, respectively. (h) $U(x, z)$ map recorded with a tNO tip near an upright NO on Cu(110). Inset shows an STM image of the target. The cyan line represents the x region of the map; black arrows represent force vectors $F(x, z)$ acting on the tip; green line indicates the region where the NO configuration changes from upright to flat lying. (i) Depicting the side-view atomic structure immediately before conversion.

的特性响应为设计具有功能化单分子机器提供了思路^[11].

本节介绍了使用 NC-AFM 定量测量原子/分子操纵过程中力的变化, 这些工作可以为与操纵原子制造纳米级精准结构相关的研究提供重要信息^[94,140,141]. NC-AFM 为探测操纵单分子的表面异构化过程的力学、电学机制方面提供很多便利, 如探测不同基底上移动吸附分子所需力的最小阈值、操纵表面分子异构及吸附构型变化构成小分子“开关”. 为理解并利用机械力操纵分子表面异构、调整吸附构型打开新的思路.

5 绝缘基底上的电荷操纵

AFM 的另一优势体现在可以探测和操纵绝缘基底上的原子/分子电荷分布, 研究原子/分子的充放电、电荷分布、原子/分子间电荷转移等. 本节将介绍 NC-AFM 在操纵分子电荷状态的同时, 可以

通过识别键级变化、 $\Delta f(V)$ 曲线跳变及分子结构不均匀弛豫三种方法区分分子的带电荷状态, 为实现精准原子/分子电荷操纵提供新的思路.

5.1 绝缘基底上的单分子电荷操纵及识别

分子的电荷状态影响着分子的物理化学性质, 如构型、反应活性和芳香性等, 这对表面合成、催化、光转换和分子电子学应用具有重要意义^[13]. 在较厚的绝缘层薄膜上, 分子可以有多种稳定的电荷状态^[15]. Fatayer 等^[13] 通过 CO 功能化的 qplus 型 NC-AFM 控制在多层 NaCl 上的有机分子的电荷状态, 并解析其在中性、阳离子、阴离子和二价阴离子状态下构型、吸附几何及键级关系. 这项工作作为研究单个分子在不同电荷态下的化学结构变化开辟了道路.

Fatayer 等^[13] 选取偶氮苯作为研究对象, 采用 NaCl(> 20 ML)/Cu(111) 作为绝缘基底. 偶氮苯的恒高 AFM 图像 (图 10(b)) 表明, 两个苯环相

对于 NaCl 表面来说都略微倾斜出平面. 此外, 吸附在 NaCl 上的偶氮苯两侧的苯环是近似平行的, AFM 图像中, 相同侧的苯环边更明亮^[13].

用 A 表示偶氮苯, 当利用 AFM 针尖对中性的 A^0 施加 > 2 V 的偏压时 (图 10(a)), 得到阴离子状态的 A^{-1} . A^{-1} 两侧的苯环仍然倾斜出平面, 但倾斜的方向相反. 在 AFM 图像中, 表现为两个苯环的相对边更明亮 (图 10(c)), 这意味着偶氮苯的构型发生了变化. 交替改变偶氮苯的带电荷状态并持续对其进行 AFM 表征, 可以发现这种电荷构象转换具有可逆性. AFM 测量结果与由第一性原理计算得到的 A^0 (图 10(f)) 和 A^{-1} (图 10(h)) 各自的 AFM 模拟^[142] 结构 (图 10(d) 和图 10(e)) 一致. 两种氧化态的 A 都是反式构象的, 但它们的几何结构有微小的差异. A^0 是平面的, 整个分子平面相对于基底平面倾斜 17° . 而 A^{-1} 是非平面的, 其苯环相对于基底平面在相反方向倾斜了约 4° . 从 A^0 转换到 A^{-1} 时偶氮基团 ($N=N$) 被还原, 这改变了 π 共轭体系, 并引起了平面畸变, 可以利用这一点来解释平面构象到非平面构象的转换. 偶氮苯的例子表明, 电荷状态变化会引起分子构型的变化, 导致分子的部分倾斜^[13].

Fatayer 等^[13] 还研究了吡啶类化合物在不同

氧化态下的芳香性和偶联途径. 吡啶类化合物的母化合物是吡啶 (F), 一种完全共轭无取代基的平面大环 (图 11(a)). 中性 F 是芳香性的, 由轮烯模型^[143] 可知其包含 18π 电子 ($4n+2$) 的芳香性共轭偶联 (图 11(a) 所示共振结构中红色键), 绕过了吡咯内的 NH 基团和最外层的 $CH=CH$ 基团. 经过两次还原后, 大环共轭转变为反芳香式的, 如图 11(b) 红色标注, 包含了整个吡咯的外围. 大环 π 共轭的变化和杂环 π 回路影响了整个分子的芳香性. Δf (V) 谱显示了三种不同的氧化态, 即中性 F, 阴离子态 F^{-1} , 二价阴离子态 F^{-2} . AFM 图像如图 11(c), 图 11(e) 和图 11(g) 所示, 相应的拉普拉斯滤波图像如图 11(d), 图 11(f) 和图 11(h) 所示^[13].

吡咯环存在明显的键长差异, 将吡咯和 azafulvene 环外的 C—C 键, 标记为 a 和 c (图 11(j)). 对于 F^0 (图 11(a)) 来说, a 比 c 更长, 这是由于 c 是双键且不被包含在共轭大环中; 而对于 F^{-2} , a 和 c 在可观测的精度内键长相等, 这与图 11(b) 标明的共轭方式相符. F^{-1} 的键 a 比键 c 长, 即 a 和 c 的键长关系与 F^0 时一致, 说明阴离子 F^{-1} 的共轭方式保持不太稳定的 19π 电子体系. 另一种对比在于环内两侧的次甲基桥, 标为 l_1 , l_2 (图 11(j)). 对于 F^0 和 F^{-2} , 键 l_1 均比键 l_2 短, 在 F^{-1} 内两者差异更大. F^{-2}

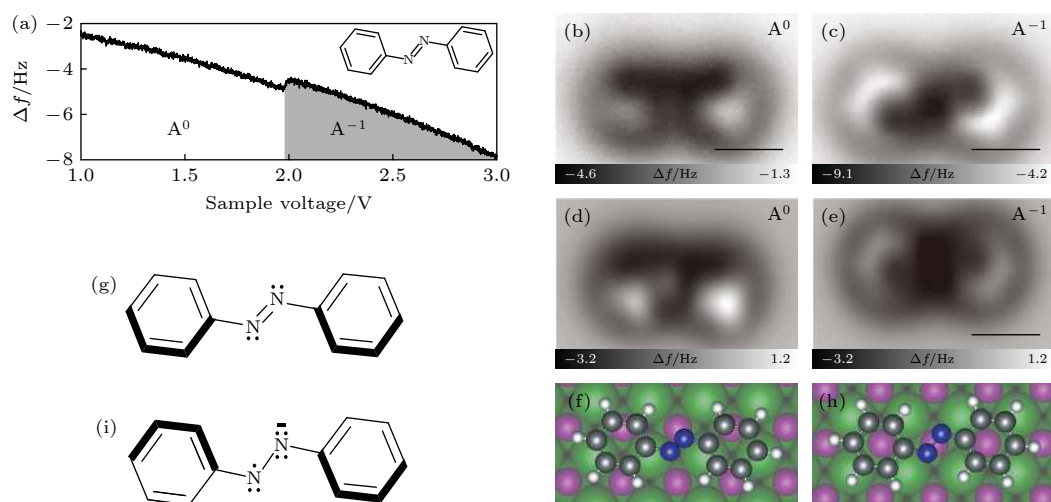


图 10 偶氮苯分子两种电荷状态下 Δf (V) 曲线和 AFM 图像^[13] (a) 偶氮苯分子上的 Δf (V) 曲线. 扫描电压 V 由 1 V 到 3 V. 插图显示偶氮苯的化学结构. (b) $V = 0.5$ V 时的 A^0 恒高 AFM 图像. (c) $V = 2.5$ V 时的 A^{-1} 恒高 AFM 图像. 针尖-样品间距离相对于 (b) 降低了 $0.3 \text{ \AA}$. (d), (e) 分别对应 A^0 和 A^{-1} 的模拟恒高 AFM 图像. 标尺为 $5 \text{ \AA}$. (f), (h) 分别对应 A^0 和 A^{-1} 的原子模型俯视图. (g), (i) 分别对应 A^0 和 A^{-1} 的化学结构

Fig. 10. Δf (V) curve and AFM images of azobenzene molecules at two charge states^[13]: (a) Δf (V) spectrum recorded on top of an azobenzene molecule. Voltage was ramped from 1 to 3 V. The inset shows the chemical structure of azobenzene. (b) Constant-height AFM image of A^0 at $V = 0.5$ V. (c) Constant height AFM image of A^{-1} at $V = 2.5$ V, tip-sample distance reduced by $0.3 \text{ \AA}$ with respect to (b). (d), (e) Simulated AFM images of on-surface A^0 and A^{-1} , respectively. All scale bars correspond to $5 \text{ \AA}$. (f), (h) Top view of the atomic models of A^0 and A^{-1} , respectively. (g), (i) Chemical structures of A^0 and A^{-1} , respectively, with wedged bonds representing out-of-plane conformations.

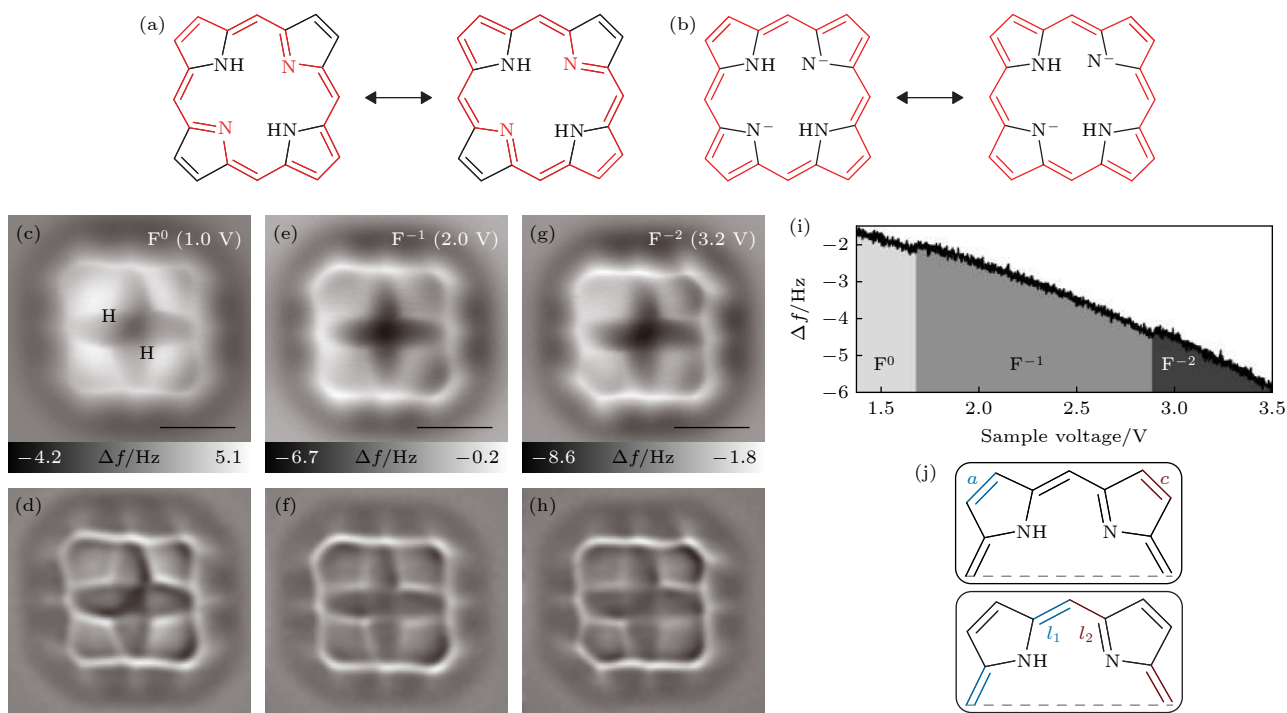


图 11 卟啉分子三种电荷状态下的 AFM 图像、 $\Delta f(V)$ 曲线及键的变化^[13] (a) 中性卟啉 F^0 的化学结构; (b) 负离子卟啉 F^{-2} 的化学结构, 红色通路标记的是每种电荷状态下卟啉分子的环形共轭通路; (c), (d) F^0 的恒高 AFM 图像及 Laplace 滤波后恒高 AFM 图像; (e), (f) F^{-1} 的恒高 AFM 图像及 Laplace 滤波后恒高 AFM 图像, 针尖样品的距离比图 (c) 和图 (d) 中大 $0.5 \text{ \AA}$; (g), (h) F^{-2} 的恒高 AFM 图像及 Laplace 滤波后恒高 AFM 图像, 针尖样品的距离比图 (c) 和图 (d) 中大 $0.4 \text{ \AA}$; (i) 卟啉 F 的 $\Delta f(V)$ 谱, 颜色灰度不同代表不同的电荷状态; (j) 卟啉中随电荷状态变化, 键长发生变化的键 a , c , l_1 , l_2

Fig. 11. $\Delta f(V)$ curve and AFM images of porphine molecules at three charge states and the change of the bonds^[13]: Chemical structure of (a) neutral (F^0) and (b) dianionic (F^{-2}) porphine, the red path shows the expected annulene-type conjugation pathway for each charge state. constant-height and corresponding Laplace-filtered AFM images of (c) and (d) F^0 , (e) and (f) F^{-1} , and (g) and (h) F^{-2} . The constant-height AFM images in (c) and (g) are taken at tip-sample distances larger by $0.5 \text{ \AA}$ and $0.4 \text{ \AA}$, respectively, than the AFM image in (c). (i) $\Delta f(V)$ spectrum of F; colored regions indicate the charge states. (j) Highlighted bonds in F. The bonds a , c , l_1 , l_2 in porphyrins change with the charge state.

的键长交替 BLA (bond-length alternation, BLA) 增加, 因此其相对于 F^0 的芳香性降低. 对于 F^{-1} 来说, 键 l_1 比键 l_2 长, 表明次甲基桥中间碳位置发生了不对称性反转^[13].

Fatayer 等^[13,144] 利用 AFM 对绝缘基底上的分子充放电, 观察到了分子键级关系的显著变化, 追踪氧化态对其大环结构、芳香性和共轭方式的影响. 通过研究表面带电分子键级分辨和电荷态控制, 有效地补充了带电分子的氧化还原电位测量^[144] 和轨道密度信息^[13,145].

5.2 绝缘基底上探测多分子间横向单电子转移

实验上使用两个金属电极“夹住”功能化分子^[91,146–148] 来测量其电导^[149,150], 并形成电子元器件^[151]. 金属-分子-金属结对微观细节非常敏感, 因此在原子尺度上精确调控结的构型至关重要.

Steurer 等^[15] 利用 qplus 型 NC-AFM 探测单电子在 NaCl 绝缘基底上弱耦合的并五苯分子间的转移, 证实了 AFM 针尖不仅可以控制分子的电荷状态, 还可以探测分子-分子间的电荷转移^[15].

并五苯分子吸附在 $> 20 \text{ ML}$ 厚的 NaCl 上, 电子在分子与 Cu(111) 导电基底间的隧穿被抑制, 仅能在针尖-分子间或者分子-分子间转移. 而当针尖与分子间距足够大时, 电子在针尖-分子间的运动也被抑制, 因此在 NaCl 绝缘基底上的分子的电荷状态将保持. 将针尖置于分子上方并且持续调节样品偏压 (ramping the sample bias), 通过电子/空穴注入占据分子最低未占据轨道 (LUMO) 或最高占据轨道 (HOMO), 可以调控并五苯分子在带正电荷、保持中性和带负电荷三种状态中转换, 如图 12(a) 所示^[15].

对分子的电荷操纵会引起其局域接触电势差的改变. 如图 12(a), 不同电荷状态下的开尔文抛

物线水平方向的移动直接反应了局域接触电势差的变化, 因此可以用 KPFM 来分辨分子的带电荷状态^[152]. 图 12(b) 给出了给并五苯分子正向充电时的 $\Delta f(V)$ 曲线. 电子从分子隧穿到针尖, $\Delta f(V)$ 表现出一个跳变信号. 图 12(c) 给出了电子从针尖隧穿到带正电的并五苯分子上, 使其恢复中性的过程. 可以观察到图 12(c) 中 $\Delta f(V)$ 的跳变电压与图 12(b) 不同, Steurer 等^[15] 将其归结为分子-基底体系的弛豫, 即电压差的大小取决于针尖-分子间距和扫描电压的变化速度. 图 12(d) 和图 12(e) 给出了针尖操纵分子带负电及其逆过程的 $\Delta f(V)$ 曲线.

对于并五苯分子阵列, AFM 图像显示出其在充电过程中分子间的库仑排斥作用. 操纵单个并五苯分子的 HOMO 轨道失一个电子, 需要施加电压 $V = -2.8$ V^[153]. 对于三个并列的并五苯分子, 通

过测量库仑排斥相互作用可以推断出其电荷分布: 失去第一个电子 (Δf 跳变) 时对应的电压大小与单个并五苯分子和两个并五苯分子中失去第一个电子时对应的电压相同; 三个并五苯分子失去第二个电子所需额外的电压降低与两个并五苯失去第二个电子相比明显减少, 远小于 0.6 V; 三个并五苯分子失去第三个电子需要比失去第二个电子时的电压再降 0.7—0.8 V, 即 $V = -3.7$ V 左右. 对于三个并五苯分子来说, 连续失去第二个和第三个电子总共所需额外的电压降低要明显小于 1.2 V (两个并五苯分子失去一个电子需要 0.6 V 电压降低, 1.2 V 是其二倍), Steurer 等^[15] 认为这可能是其他两个临近并五苯分子的屏蔽效应造成的. 观察到的库仑相互作用可以为揭示分子阵列内电荷局域化分布提供重要的信息.

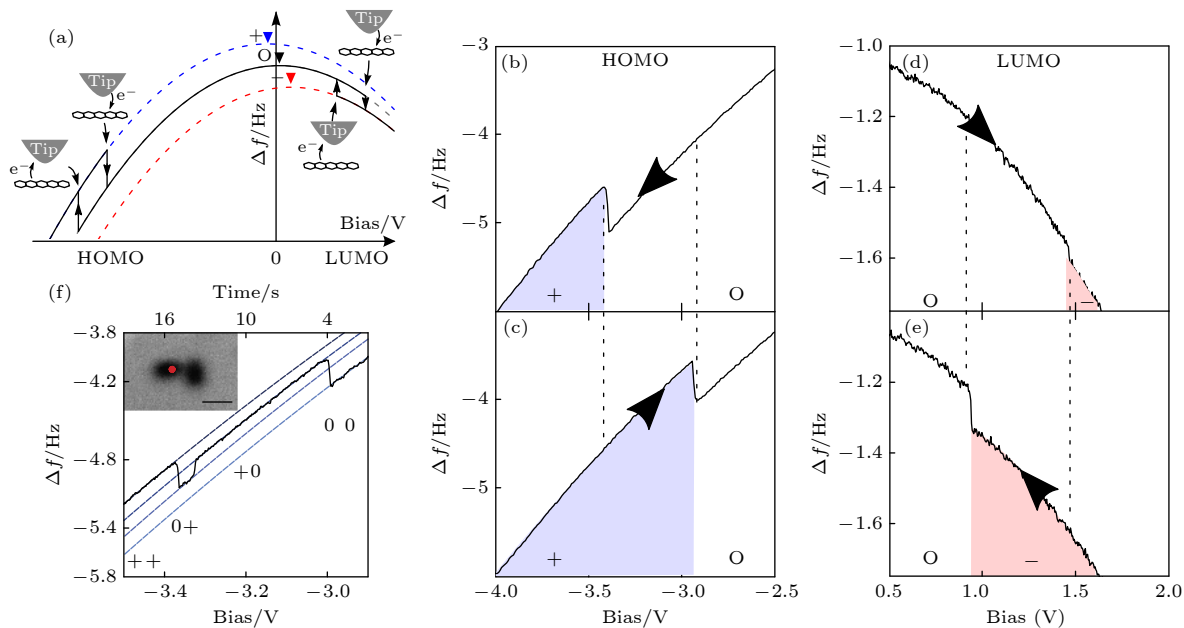


图 12 并五苯分子的 AFM 电荷状态调控^[15] (a) 电荷转换循环示意图: 中性 $\rightarrow$ 带负电 $\rightarrow$ 中性 $\rightarrow$ 带正电 $\rightarrow$ 中性, 虚线抛物线显示局域接触电势差 (三角形) 的变化; (b) AFM 操纵最高分子占据轨道 (HOMO 轨道) 分离一个电子的 $\Delta f(V)$ 谱; (c) HOMO 轨道添加一个电子的 $\Delta f(V)$ 谱; (d) AFM 操纵最低分子未占据轨道 (LUMO 轨道) 添加一个电子的 $\Delta f(V)$ 谱; (e) LUMO 轨道分离一个电子的 $\Delta f(V)$ 谱, 每种情况的偏压变化方向如图中箭头所示; (f) 分子间的横向电荷转移, 插图显示两个临近并五苯分子的恒高 AFM 图像, 实验零点的参考值 $\Delta f = 0.5$ Hz, 偏压 $V = 0$ V, $\Delta f(V)$ 曲线为在此零点基础上远离表面 6 Å 处, 顶部水平轴显示时间依赖性. $\Delta f(V)$ 曲线各部分已由四种不同电荷状态的四条抛物线 (虚线) 拟合

Fig. 12. Charge state regulation of pentacene by AFM^[15]: (a) Schematic depiction of a closed charge-switching cycle (neutral-negative-neutral-positive-neutral), the dashed parabolas visualize the change of the local contact potential difference (triangles); (b)–(e) experimental manipulation spectra for detaching/attaching a single electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) (b) and to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level (d) and the reverse processes (c), (e); the direction of the applied bias ramp is indicated by arrows in each case; (f) lateral charge transfer between individual molecules; the overview AFM image shown in the inset was taken in constant-height mode at a distance determined by a Δf set point of 0.5 Hz at a sample bias of 0 V. The $\Delta f(V)$ curve was taken at a distance 6 Å further out from this set point. The time dependence is indicated on the top horizontal axis. The individual segments of the $\Delta f(V)$ curve have been fitted by four parabolas (dashed lines) corresponding to the four different charge configurations.

图 12(f) 给出了两个并五苯分子的横向单电子电荷转移时的 $\Delta f(V)$ 轨迹. 两个并五苯分子中心距离较远, 因此其分子间电子隧穿率较低, 便于观察单电子转移. 四条虚线分别表示两个并五苯分子四种电荷下的 $\Delta f(V)$ 谱线 (00, +0, 0+, ++). 运用从图 12(a) 中得出的结论: 分子失去电子时的开尔文抛物线向左并向上平移, 可以得出图 12(f) 中最外侧的两条 $\Delta f(V)$ 曲线分别对应 ++(左上) 和 00(右下). 由于针尖在图 12(f) 插图红色点上方, 即左侧分子上方, 所以当左侧分子失去电子时, 对 $\Delta f(V)$ 的影响更大. 可以推断出随着电压降低, 约在 $V = -3$ V 时左侧分子失去电子, 跳变到 +0 态, 故而图 12(f) 中从上往下数第二条抛物线对应 +0, 而第三条抛物线对应 0+. 电压继续降低至 $V = -3.3$ V 时, 可以观察到 $\Delta f(V)$ 跳变到 0+ 态, 由于分子-基底间电荷转移被排除, 所以上述现象提供了分子间单电子转移的证据. 继续降低电压, $\Delta f(V)$ 最终跳变至 ++ 态^[15]. Steurer 等也对三个并五苯分子间的电荷转移做了上述实验, 一共有 8 种电荷态, 其中有两种是简并的.

总的来说, Steurer 等通过将 AFM 针尖置于分子阵列的合适位置上, 可以区分及控制分子的电荷状态变化, 并且能够识别电子在分子间横向转移和分子-针尖/基底间转移.

本节介绍了利用 AFM 操纵并识别单分子及多分子的带电荷状态. 利用单电荷及其相互作用进行计算是未来纳米电子学的一个重要发展方向^[2,31,154–157], 控制并探测原子尺度的电学元件间的电荷转移是这一方向的基础. 使用原子力显微术能够解析单分子或分子间的电子跃迁情况和电荷分布, 阐明隧穿耦合结构中的电荷转移途径. 实现在单分子尺度上控制分子自组装结构的电荷分布状态, 将为设计基于分子纳米结构的数据处理平台开辟新的道路.

6 结 论

本文介绍了原子力显微术在原子、分子及电荷操纵领域的部分代表性工作, 展示了其在纳米尺度操纵上的独特优势及潜在应用前景. 重点集中在以下三个方面: 1) 在室温原子操纵方面, 介绍了利用 NC-AFM 横向及纵向操纵表面原子形成人造图案; 展示了针尖作为力学“门控开关”操纵组装原子团

簇; 发展了分别利用 AFM 对最大吸引相互作用力的探测能力和对结合能的探测能力得到原子的相对电负性, 从而对样品表面原子进行化学识别的方法. (2) 利用 AFM 对操纵过程进行表征, 观测操纵过程中力的变化, 并进一步阐明其力学操纵机制. (3) 在利用 AFM 在绝缘基底上对分子/原子进行电荷操纵方面, 本文介绍了 AFM 可以操纵并识别分子不同的电荷状态, 展示了通过 AFM 操纵可实现多个分子间的横向电荷转移, 为设计基于分子的电学元件奠定了基础.

基于上述工作, 我们认为未来 AFM 在原子/分子操纵方面有如下几个重要发展方向: 1) 操纵原子/分子自下而上地构筑具有独特性能的新材料, 结合机器学习^[158–161] 实现构筑效率与构筑规模上的突破; 2) 结合利用 AFM 的原子识别和原子、分子、电荷操纵能力, 精准构造室温下的功能纳米结构, 如人工单分子开关等纳米尺度电学元件; 3) 对现有材料进行精准修饰加工, 如实现选择性半导体掺杂^[113]、定点饱和悬挂键修复“缺陷”^[162] 等. 此外, 还可通过使用不同功能化的针尖, 如使用氮空位的金刚石传感器^[163] 来进一步提高能量分辨率; 将 NC-AFM 与其他技术手段结合使用, 来拓宽其研究及操纵的范围. 原子力显微术操纵技术的发展, 将为未来纳米尺度器件的制造开辟新的道路.

参考文献

- [1] Eigler D M, Schweizer E K 1990 *Nature* **344** 524
- [2] Heinrich A J, Lutz C P, Gupta J A, Eigler D M 2002 *Science* **298** 1381
- [3] Nazin G V, Qiu X H, Ho W 2003 *Science* **302** 77
- [4] Kaiser K, Scriven L M, Schulz F, Gawel P, Gross L, Anderson H L 2019 *Science* **365** 1299
- [5] Pavlicek N, Gawel P, Kohn D R, Majzik Z, Xiong Y, Meyer G, Anderson H L, Gross L 2018 *Nat. Chem.* **10** 853
- [6] Schuler B, Fatayer S, Mohn F, Moll N, Pavlicek N, Meyer G, Pena D, Gross L 2016 *Nat. Chem.* **8** 220
- [7] Sugimoto Y, Yurtsever A, Hirayama N, Abe M, Morita S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4360
- [8] Ternes M, Lutz C P, Hirjibehedin C F, Giessibl F J, Heinrich A J 2008 *Science* **319** 1066
- [9] Inami E, Hamada I, Ueda K, Abe M, Morita S, Sugimoto Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 6231
- [10] Qi J, Gao Y, Jia H, Richter M, Huang L, Cao Y, Yang H, Zheng Q, Berger R, Liu J, Lin X, Lu H, Cheng Z, Ouyang M, Feng X, Du S, Gao H J 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 10673
- [11] Shiotari A, Odani T, Sugimoto Y 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 116101

- [12] Sugimoto Y 2005 *Nat. Mater.* **4** 156
- [13] Fatayer S, Albrecht F, Zhang Y, Urbonas D, Peña D, Moll N, Gross L 2019 *Science* **365** 142
- [14] Scheuerer P, Patera L L, Simburger F, Queck F, Swart I, Schuler B, Gross L, Moll N, Repp J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 066001
- [15] Steurer W, Fatayer S, Gross L, Meyer G 2015 *Nat. Commun.* **6** 8353
- [16] Sugimoto Y, Pou P, Custance O, Jelinek P, Abe M, Perez R, Morita S 2008 *Science* **322** 413
- [17] Lee H J, Ho W 1999 *Science* **286** 1719
- [18] Hahn J R, Ho W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 166102
- [19] Repp J, Meyer G, Paavilainen S, Olsson F E, Persson M 2006 *Science* **312** 1196
- [20] Wegner D, Yamachika R, Zhang X, Wang Y, Baruah T, Pederson M R, Bartlett B M, Long J R, Crommie M F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 087205
- [21] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, Chen H Y, Hou S M, Ma L P, Fang X W, Pang S J, Pennycook S J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1780
- [22] Gao H J, Shi D X, Zhang H X, Lin X 2001 *Chin. Phys.* **10** 179
- [23] Shi D X, Song Y L, Zhu D B, Zhang H X, Gao H J 2001 *Adv. Mater.* **13** 1103
- [24] Wu H M, Song Y L, Du S X, Liu H W, Gao H J, Jiang L, Zhu D B 2003 *Adv. Mater.* **15** 1925
- [25] 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
- [26] Feng M, Gao L, Deng Z, Ji W, Guo X, Du S, Shi D, Zhang D, Zhu D, Gao H 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2204
- [27] Feng M, Gao L, Du S, Deng Z, Cheng Z, Ji W, Zhang D, Guo X, Lin X, Chi L 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 770
- [28] Shi D X, Song Y L, Zhang H X, Jiang P, He S T, Xie S S, Pang S J, Gao H J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3203
- [29] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, Wiesendanger R 2011 *Science* **332** 1062
- [30] Loth S, Baumann S, Lutz C P, Eigler D M, Heinrich A J 2012 *Science* **335** 196
- [31] Kalff F E, Rebergen M P, Fahrenfort E, Girovsky J, Toskovic R, Lado J L, Fernández-Rossier J, Otte A F 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 926
- [32] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 *Science* **262** 218
- [33] Fölsch S, Martínez-Blanco J, Yang J, Kanisawa K, Erwin S C 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 505
- [34] Drost R, Ojanen T, Harju A, Liljeroth P 2017 *Nat. Phys.* **13** 668
- [35] 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
- [36] Safiei A, Henzl J, Morgenstern K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 216102
- [37] Alemani M, Peters M V, Hecht S, Rieder K H, Moresco F, Grill L 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 14446
- [38] Liu L, Yang K, Jiang Y, Song B, Xiao W, Song S, Du S, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 126601
- [39] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y, Wang D, Gao H J 2020 *Science* **365** 1036
- [40] Sugimoto Y, Pou P, Abe M, Jelinek P, Perez R, Morita S, Custance O 2007 *Nature* **446** 64
- [41] Onoda J, Ondracek M, Jelinek P, Sugimoto Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 15155
- [42] Onoda J, Miyazaki H, Sugimoto Y 2020 *Nano Lett.* **20** 2000
- [43] Mohn F, Repp J, Gross L, Meyer G, Dyer M S, Persson M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 266102
- [44] Pavlicek N, Mistry A, Majzik Z, Moll N, Meyer G, Fox D J, Gross L 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 308
- [45] Majzik Z, Pavlicek N, Vilas-Varela M, Perez D, Moll N, Guitian E, Meyer G, Pena D, Gross L 2018 *Nat. Commun.* **9** 1198
- [46] Pavliček N, Schuler B, Collazos S, Moll N, Pérez D, Guitián E, Meyer G, Peña D, Gross L 2015 *Nat. Chem.* **7** 623
- [47] Gross L, Mohn F, Liljeroth P, Repp J, Giessibl F J, Meyer G 2009 *Science* **324** 1428
- [48] Mohn F, Gross L, Moll N, Meyer G 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 227
- [49] Yaseen M, Cowsill B J, Lu J R 2012 *6-Characterisation of Biomedical Coatings* (1st Ed.) (Manchester: Woodhead Publishing) pp176–220
- [50] Cao D, Song Y, Peng J, Ma R, Guo J, Chen J, Li X, Jiang Y, Wang E, Xu L 2019 *Front. Chem.* **7** 626
- [51] Giessibl F J 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 949
- [52] Pielmeier F, Meuer D, Schmid D, Strunk C, Giessibl F J 2014 *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** 407
- [53] Mohn F 2012 *Ph. D. Dissertation* (Regensburg: University of Regensburg)
- [54] Sader J E, Jarvis S P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1801
- [55] Sader J E, Uchihashi T, Higgins M J, Farrell A, Nakayama Y, Jarvis S P 2005 *Nanotechnology* **16** S94
- [56] Giessibl F J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3956
- [57] Giessibl F J 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 011101
- [58] Melcher J, Stirling J, Shaw G A 2015 *Beilstein J. Nanotechnol.* **6** 1733
- [59] Babic B, Hsu M T L, Gray M B, Lu M, Herrmann J 2015 *Sens. Actuator, A* **223** 167
- [60] Liu M X, Li S C, Zha Z Q, Hui Q X 2017 *Acta Phys. Chim. Sin.* **33** 183 (in Chinese) [刘梦溪, 李世超, 查泽奇, 裴晓辉 2017 物理化学学报 **33** 183]
- [61] Hamaker H C 1937 *Physica* **4** 1058
- [62] Gross L, Mohn F, Moll N, Liljeroth P, Meyer G 2009 *Science* **325** 1110
- [63] Sweetman A M, Jarvis S P, Sang H, Lekkas I, Rahe P, Wang Y, Wang J, Champness N R, Kantorovich L, Moriarty P 2014 *Nat. Commun.* **5** 3931
- [64] Schuler B 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 106103
- [65] Mohn F, Schuler B, Gross L, Meyer G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 073109
- [66] Repp J, Meyer G, Paavilainen S, Olsson F E, Persson M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 225503
- [67] Emmrich M, Huber F, Pielmeier F, Welker J, Hofmann T, Schneiderbauer M, Meuer D, Polesya S, Mankovsky S, Ködderitzsch D, Ebert H, Giessibl F J 2015 *Science* **348** 308
- [68] Qi J 2019 *Ph. D. Dissertation* (Bei Jing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [戚竞 2019 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [69] Sun Z, Boneschanscher M P, Swart I, Vanmaekelbergh D, Liljeroth P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 046104
- [70] Gustafsson A, Okabayashi N, Peronio A, Giessibl F J, Paulsson M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 085415
- [71] Weymouth A J, Hofmann T, Giessibl F J 2014 *Science* **343** 1120
- [72] Okabayashi N, Gustafsson A, Peronio A, Paulsson M, Arai T, Giessibl F J 2016 *Phys. Rev. B* **93** 165415
- [73] Emmrich M, Schneiderbauer M, Huber F, Weymouth A J, Okabayashi N, Giessibl F J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 146101

- [74] Okabayashi N, Peronio A, Paulsson M, Arai T, Giessibl F J 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115** 4571
- [75] Han Z, Czap G, Xu C, Chiang C L, Yuan D, Wu R, Ho W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 036801
- [76] Gross L, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Gerhard Meyer, Rainer Ebel, Abdel-Mageed W M, Jaspars M 2010 *Nat. Chem.* **2** 821
- [77] Gross L, Mohn F, Moll N, Schuler B, Criado A, Guitián E, Peña D, Gourdon A, Meyer G 2012 *Science* **337** 1326
- [78] Riss A, Wickenburg S, Gorman P, Tan L Z, Tsai H Z, De Oteyza D G, Chen Y C, Bradley A J, Ugeda M M, Etkin G, Louie S G, Fischer F R, Crommie M F 2014 *Nano Lett.* **14** 2251
- [79] Gross L, Schuler B, Pavlicek N, Fatayer S, Majzik Z, Moll N, Pena D, Meyer G 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 3888
- [80] Nonnenmacher M, Oboyle M P, Wickramasinghe H K 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2921
- [81] Azuma Y, Kanehara M, Teranishi T, Majima Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 016108
- [82] Stomp R, Miyahara Y, Schaer S, Sun Q, Guo H, Grutter P, Studenikin S, Poole P, Sachrajda A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 056802
- [83] Uchida K 2003 *Nanoelectronics and Information Technology* (1st Ed.) (Weinheim: Wiley-VCH) pp297–441
- [84] Eisler S, Tykwinski R R 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 10736
- [85] Eigler D M, Lutz C P, Rudge W E 1991 *Nature* **352** 600
- [86] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4397
- [87] Quaade U, Stokbro K, Thirstrup C, Grey F 1998 *Surf. Sci.* **415** L1037
- [88] Yang J, Erwin S C, Kanisawa K, Nacci C, Fölsch S 2011 *Nano Lett.* **11** 2486
- [89] Kumagai T, Shiotari A, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I, Frederiksen T, Ueba H 2012 *Nat. Mater.* **11** 167
- [90] Simic-Milosevic V, Meyer J, Morgenstern K 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **121** 4121
- [91] Liljeroth P, Repp J, Meyer G 2007 *Science* **317** 1203
- [92] Perera U G, Ample F, Kersell H, Zhang Y, Vives G, Echeverria J, Grisolia M, Rapenne G, Joachim C, Hla S W 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 46
- [93] Nacci C, Lagoute J, Liu X, Fölsch S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 121405
- [94] Sweetman A, Jarvis S, Danza R, Bamidele J, Gangopadhyay S, Shaw G A, Kantorovich L, Moriarty P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136101
- [95] Nilius N, Wallis T H, Ho W 2002 *Science* **297** 1853
- [96] Strosio J A, Tavazza F, Crain J M, Celotta R J, Chaka A M 2006 *Science* **313** 948
- [97] Khajetoorians A A, Baxevanis B, Hübner C, Schlenk T, Krause S, Wehling T O, Lounis S, Lichtenstein A, Pfannkuche D, Wiebe J, Wiesendanger R 2013 *Science* **339** 55
- [98] Gómez-Rodríguez J M, Veuillen J Y, Cinti R C 1996 *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 1005
- [99] Custance O, Brochard S, Brihuega I, Artacho E, Soler J M, Baró A M, Gómez-Rodríguez J M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 235410
- [100] Nacci C, Foälsch S, Zenichowski K, Dokić J, Klamroth T, Saalfrank P 2009 *Nano Lett.* **9** 2996
- [101] Gómez-Rodríguez J M, Sáenz J J, Baró A M, Veuillen J Y, Cinti R C 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 799
- [102] Jelínek P, Ondřejček M, Slezák J, Cháb V 2003 *Surf. Sci.* **544** 339
- [103] Tansel T, Magnussen O M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 026101
- [104] Brookes I M, Murn C A, Thornton G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 266103
- [105] Giessibl F J 1995 *Science* **267** 68
- [106] Yi I, Sugimoto Y, Nishi R, Abe M, Morita S 2007 *Nanotechnology* **18** 084013
- [107] Kitamura S, Sato T, Iwatsuki M 1991 *Nature* **351** 215
- [108] Ganz E, Theiss S K, Hwang I S, Golovchenko J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1567
- [109] Hwang I S, Golovchenko J 1992 *Science* **258** 1119
- [110] Pizzagalli L, Baratoff A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 115427
- [111] Piner R D, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin C A 1999 *Science* **283** 661
- [112] Sugimoto Y, Jelinek P, Pou P, Abe M, Morita S, Perez R, Custance O 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 106104
- [113] Shinada T, Okamoto S, Kobayashi T, Ohdomari I 2005 *Nature* **437** 1128
- [114] Kane B E 1998 *Nature* **393** 133
- [115] Kitchen D, Richardella A, Tang J M, Flatté M E, Yazdani A 2006 *Nature* **442** 436
- [116] Klein D L, Roth R, Lim A K L, Alivisatos A P, McEuen P L 1997 *Nature* **389** 699
- [117] Ray V, Subramanian R, Bhadrachalam P, Ma L C, Kim C U, Koh S J 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 603
- [118] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S 1989 *J. Catal.* **115** 301
- [119] Haruta M 1997 *Catal. Today* **36** 153
- [120] Valden M, Lai X, Goodman D W 1998 *Science* **281** 1647
- [121] Chang C M, Wei C M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 033309
- [122] Franz D, Runte S, Busse C, Schumacher S, Gerber T, Michely T, Mantilla M, Kilic V, Zegenhagen J, Stierle A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 065503
- [123] Zhang J, Sessi V, Michaelis C H, Brihuega I, Honolka J, Kern K, Skomski R, Chen X, Rojas G, Enders A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 165430
- [124] Buchsbaum A, Santis M D, Tolentino H C N, Schmid M, Varga P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 115420
- [125] Lantz M A, Hug H J, Hoffmann R, van Schendel P J A, Kappenberger P, Martin S, Baratoff A, Güntherodt H J 2001 *Science* **291** 2580
- [126] Abe M, Sugimoto Y, Custance O, Morita S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 173503
- [127] Hoffmann R, Kantorovich L N, Baratoff A, Hug H J, Güntherodt H J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 146103
- [128] Morita S, Wiesendanger R, Meyer E 2002 *Noncontact Atomic Force Microscopy* (2nd Ed.) (Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH) pp93–344
- [129] García R, Pérez R 2002 *Surf. Sci. Rep.* **47** 197
- [130] Livshits A I, Shluger A L, Rohl A L, Foster A S 1999 *Phys. Rev. B* **59** 2436
- [131] Pérez R, Payne M C, Stich I, Terakura K 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 678
- [132] Pauling L 1932 *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3570
- [133] Pauling L 1960 *The Nature of the Chemical Bond* (3rd Ed.) (New York: Cornell University Press) pp65–107
- [134] Wagman D D, Evans W H, Parker V B, Schumm R H, Halow I, Bailey S M, Churney I C L, Nuttall R L 1982 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11** 407
- [135] Bahn S R, Jacobsen K W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 266101
- [136] Bamidele J, Kinoshita Y, Turansky R, Lee S H, Naitoh Y, Li Y J, Sugawara Y, Stich I, Kantorovich L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155422
- [137] Bamidele J, Lee S H, Kinoshita Y, Turansky R, Naitoh Y, Li Y J, Sugawara Y, Stich I, Kantorovich L 2014 *Nat.*

- Commun.* **5** 4476
- [138] Shiotari A, Kitaguchi Y, Okuyama H, Hatta S, Aruga T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 156104
- [139] Gerhard L, Edelmann K, Homberg J, Valášek M, Bahoosh S G, Lukas M, Pauly F, Mayor M, Wulfhekel W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14672
- [140] Pawlak R, Fremy S, Kawai S, Glatzel T, Fang H, Fendt L A, Diederich F, Meyer E 2012 *ACS Nano* **6** 6318
- [141] Berwanger J, Huber F, Stilp F, Giessibl F J 2018 *Phys. Rev. B* **98** 195409
- [142] Hapala P, Kichin G, Wagner C, Tautz F S, Temirov R, Jelínek P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085421
- [143] Del Valle M, Gutiérrez R, Tejedor C, Cuniberti G 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 176
- [144] Fatayer S, Schuler B, Steurer W, Scivetti I, Repp J, Gross L, Persson M, Meyer G 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 376
- [145] Patera L L, Queck F, Scheuerer P, Repp J 2019 *Nature* **566** 245
- [146] Quek S Y, Kamenetska M, Steigerwald M L, Choi H J, Louie S G, Hybertsen M S, Neaton J B, Venkataraman L 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 230
- [147] Shannon K, Yee, Sun J, Darancet P, Tilley T D, Majumdar A, Neaton J B, Segalman R A 2011 *ACS Nano* **5** 9256
- [148] Díez-Pérez I, Hihath J, Lee Y, Yu L, Adamska L, Kozhushner M A, Oleynik I I, Tao N 2009 *Nat. Chem.* **1** 635
- [149] Lörtscher E 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 381
- [150] Ratner M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 378
- [151] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A 2000 *Nature* **408** 541
- [152] Gross L, Schuler B, Mohn F, Moll N, Pavliček N, Steurer W, Scivetti I, Kotsis K, Persson M, Meyer G 2014 *Phys. Rev. B* **90** 155455
- [153] Repp J, Meyer G, Stojkovic S M, Gourdon A, Joachim C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 026803
- [154] Scheuerer P, Patera L L, Repp J 2020 *Nano Lett.* **20** 1839
- [155] Repp J, Meyer G, Olsson F E, Persson M 2004 *Science* **305** 493
- [156] Koch M, Keizer J G, Pakkiam P, Keith D, House M G, Peretz E, Simmons M Y 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 137
- [157] Bandyopadhyay A, Pati R, Sahu S, Peper F, Fujita D 2010 *Nat. Phys.* **6** 369
- [158] Woolley R A J, Stirling J, Radocea A, Krasnogor N, Moriarty P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 253104
- [159] Rashidi M, Wolkow R A 2018 *ACS Nano* **12** 5185
- [160] Ziatdinov M, Dyck O, Maksov A, Li X, Sang X, Xiao K, Unocic R R, Vasudevan R, Jesse S, Kalinin S V 2017 *ACS Nano* **11** 12742
- [161] Ziatdinov M, Maksov A, Kalinin S V 2017 *NPJ Comput. Mater.* **3** 31
- [162] Pavliček N, Majzik Z, Meyer G, Gross L 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 053104
- [163] Rugar D, Mamin H J, Sherwood M H, Kim M, Rettner C T, Ohno K, Awschalom D D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 120

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

Atomic, molecular, charge manipulation and application of atomic force microscopy^{*}

Li Yan¹⁾²⁾ Zheng Qi¹⁾²⁾ Chang Xiao¹⁾²⁾ Huang Li¹⁾²⁾ Lin Xiao²⁾¹⁾

Cheng Zhi-Hai^{3)†} Gao Hong-Jun¹⁾²⁾

1) (*Nanoscale Physics and Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100049, China*)

(Received 15 December 2020; revised manuscript received 10 February 2021)

Abstract

In this review paper, we introduce representative research work on single atomic/molecular manipulations by atomic force microscopy (AFM), which possesses extraordinary ability to resolve atomic and chemical bonds, and charge density distributions of samples. We first introduce the working principle of AFM, then focus on recent advances in atom manipulation at room temperature, force characterization in the process of atom/molecule manipulation, and charge manipulation on insulating substrates. This review covers the following four aspects: 1) the imaging principle of AFM and the atomic characterization of typical molecules such as pentacene and C₆₀; 2) the mechanical manipulation and atomic recognition capability of AFM at room temperature; 3) the characterization of forces in the process of surface isomerization and adsorption configuration changes of the molecules; 4) the manipulation of charge states and the characterization of single and multiple molecules on insulating substrates. The capability of manipulation by AFM in these fields widens the range in atomic/molecular manipulation, which can provide new and well-established schemes for the analysis and precise control of the manipulation process, and can further contribute to the construction of nanoscale devices, such as “molecular switches” and storage components.

Keywords: atomic force microscopy, atomic/molecular manipulations, manipulation mechanism, manipulation of charge state, atom identification

PACS: 68.37.Ps, 82.37.Gk, 81.16.Ta

DOI: 10.7498/aps.70.20202129

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61674045) and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

[†] Corresponding author. E-mail: zhahaicheng@ruc.edu.cn