# میکروسکوپی نیروی کلوین در بررسی خواص نانومواد

نویسندگان: سعیده تشرفی : tasharrofi@ripi.ir صدیقه صادق حسنی ۲۰۶ زهرا ثبات ۲ سیدعباس شاهمرادی ۲۰۶ ۸. پژوهشگاه صنعت نفت - پژوهشکده محیط زیست و بیو تکنولوژی ۲. پژوهشگاه صنعت نفت - پژوهشکده محیط زیست و نانوفناوری ۲. شرکت آراپژوهش ۴. کارگروه تخصصی SPM - شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

# واژەھاي كليدى

میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین، نانومواد، میکروسکوپ پروبی روبشی، پتانسیل سطحی و تابع کار، KPFM.

6.

#### چكىدە

میکروسکوپ نیروی کلوین شاخه ای از میکروسکوپ پروبی روبشی است که تصویربرداری پتانسیل سطحی محدوده وسیعی از مواد را در مقیاس نانومتر ممکن می کند.

در این روش ، تفاوت پتانسیل تماسی موضعی بین سوزن هادی AFM و سطح نمونه اندازه گیری می شود. در این روش نقشه تابع کار یا پتانسیل سطح نمونه با توان تفکیک بالا ترسیم می شود. میکروسکوپ نیروی پروب کلوین یک روش منحصر بهفرد برای تشخیص و شناسایی ویژگیهای الکتریکی، فلزات و نیمههادیها می باشد. با این روش اطلاعات بسیار مهمی درباره توزیع پتانسیل سطحی بدست می اید که در توسعه عملکرد وسایل نوری و الکتریکی بسیار با اهمیت است.

مقدمه

روش میکروسکوپی پروبی نیروی کلوین KPFM<sup>۱</sup> ابزاری است که امکان تصویربرداری از پتانسیل سطحی طیف گستردهای از مواد را در مقیاس نانومتر فراهم میکند. برای دستیابی به بهترین نتیجه در اندازه گیریهای KPFM لازم است جزییات دستگاه و فیزیک اندازه گیری این روش به خوبی درک شود. میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین در سال ۱۹۹۱ توسط نان نماخر<sup>۲</sup> و همکارانش اختراع و بهعنوان شاخهای از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۲</sup> که یکی از شناخته شدهترین روشها در میکروسکوپهای پروبی روبشی است، بنا نهاده شد و به صورت یک روش منحصر بهفرد برای تشخیص و شناسایی ویژگیهای الکتریکی، الکترونیکی سطوح فلزی، نیمههادیها و ابزارهای نیمههادی بهطور گستردهای مورد استفاده قرار گرفته است [۱]. همچنین

اخیرا از این روش برای مطالعه خواص ابزارها، ترکیبات آلی و نیز ترکیبات بیولوژیکی استفاده شده است. میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین، ابزاری است که بهوسیله آن میتوان اختلاف پتانسیل تماسی موضعی بین سوزن هادی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و نمونه را اندازه گیری نموده و از این طریق نقشه تابع کار یا پتانسیل سطحی نمونه را با توان تفکیک بسیار بالا ترسیم نمود. در این روش، تابع کار در مواد هادی، عایق و نیز پتانسیل سطحی در مقیاس نانومتر مورد سنجش قرار می گیرد. در این میکروسکوپ، روش کلوین با اصول میکروسکوپهای پروبی روبشی<sup>3</sup> روبش سطح و اندازه گیری پتانسیل آن بنا نهاده شده است. شکل ۱ شمای کلی از احساس سطح نمونه بهوسیله میکروسکوپ پروبی روبشی را نشان میدهد [7].



از میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین میتوان در کاربردهای متعددی نظیر موارد زیر بهره گرفت:

- 🗖 بررسی خواص الکتریکی نانوساختارهای فلزی [۴-۶]،
  - 🗖 تجزیه و تحلیل سطح نیمههادیها [۷–۱۷]،
- 🗖 تجزیه و تحلیل توزیع بار بر روی سطح مورد نظر [۱۸ ۲۱]،
- 🗖 ارزیابی پتانسیل توزیع بارالکتریکی در ترانزیستورهای اثر میدان آلی<sup>۵</sup> (OFETs) [۲۲-۲۲]،
  - ابررسی وتفسیر الکتروشیمیایی خوردگی سطوح [۲۵- ۲۶]،
  - اندازه گیری پتانسیل سطح در غشاهای لیپیدی<sup>6</sup> [۲۷]،
    - 🗖 بررسی توزیع بار الکتریکی در نیمههادیهای بلوری[۲۸-۳۲].

نمودار زیر شمای سادهای از این دستگاه را ارائه میدهد.



شکل ۲: شمای کلی عملکرد میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین [۳۲]

#### 🗖 تاريخچه

عملکرد میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین، براساس تلفیقی از دو روش میکروسکوپی نیروی اتمی و کلوین ماکروسکوپی است. بدین مفهوم که در این دستگاه اصول روش کلوین در مقیاس نانو استفاده شده که با عملکرد AFM همخوانی دارد. به منظور تفهیم بیشتر اصول کارکرد میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین در ابتدا به نحوه عملکرد AFM اشاره شده و سپس به روش کلوین پرداخته میشود [۲ و ۳۳].

#### 🗖 میکروسکوپ نیروی اتمی

چنانچه عنوان شد، میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین بر اساس عملکرد میکروسکوپ نیروی اتمی بنا نهاده شده است. در حقیقت، با گزینش اطلاعات پتانسیل سطح یا تابع کار در نمونه، میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین اطلاعات توپولوژی میکروسکوپ نیروی اتمی را جمع آوری مینماید. در میکروسکوپ نیروی اتمی، با روبش سطح نمونه بهوسیله سوزن میکروسکوپ، کوچکترین پستی و بلندی سطح نمونه ثبت میشود. بسته به طبیعت برهم کنشهای موضعی، تصویری سهبعدی از خاصیت مورد نظر (ساختار الکترونیکی، ساختار مغناطیسی و غیره) بدست میآید [۳۳].

روش AFM در حالتهای تماسی<sup>۷</sup>، ضربهای<sup>۸</sup> و غیرتماسی<sup>۹</sup> عمل میکند. در حالت تماسی، نیروی دافعه میان سوزن – نمونه، سوزن تیرک را منحرف میکند. انحراف تیرک پایش شده و بهعنوان سیگنال بازخورد استفاده میشود. در حالت ضربهای و غیرتماسی، تیرک با فرکانس تشدید و یا فرکانسی نزدیک به فرکانس تشدید نوسان داده میشود. برهمکنش سوزن – نمونه با تغییر فاصله بین سوزن و نمونه تغییر می یابد و این امر سبب میشود که دامنه نوسان و فرکانس تشدید تغییر یابد. تغییراتی که در دامنه و فرکانس روی میدهد با توجه به منبع تغییرات دامنه و فرکانس، بهعنوان سیگنالهای بازخورد برای بدست آوردن توپوگرافی سطح نمونه استفاده میشود [۳۳].

اطلاعات خام AFM نیازمند تجزیه و تحلیل بوده و بدون تفسیر فاقد ارزش هستند لذا دستگاههای نوین AFM با استفاده از نرم افزارهای مناسب این اطلاعات را که حاوی نقاط فراوانی در دستگاههای مختصات کارتزین هستند به تصاویر سه بعدی (شکل۳) تبدیل مینمایند که در این حالت مورد استفاده محققین قرار می گیرد [۳۳].

#### 🗖 اصول روش کلوین -

این روش حدود صد سال پیش توسط لرد کلوین ارائه شد [۱و۳۴] که در این روش میزان تابع کار در فلزات و پتانسیل سطح در غیر فلزات با دقتی حدود ۲۰۰۰۱ ولت اندازه گیری میشود. تابع کار در دو سطح اتمی و مولکولی مشاهده شده و بدین ترتیب نقشه تابع کار که شامل اطلاعاتی دربارهٔ ترکیب و حالات الکتریکی ساختارهای موضعی روی سطوح جامد است، بدست

میآید. تابع کار، میزان کار مورد نیاز جهت انتقال الکترونهای لایه ظرفیت یک اتم است.

بهمنظور درک بیشتر مطلب لازم است تا نکاتی در خصوص اربیتالهای مولکولی و تراز فرمی عنوان شود . در تشکیل یک مولکول، الکترونهای اتمهای تشکیلدهنده آن در اوربیتالهای مولكولى قرار مى گيرند. اوربيتال مولكولى حاصل ادغام و يا تفاضل توابع موج دو یا چند اوربیتال اتمی است. اوربیتالهای مولکولی را به دو نوع پیوندی و ضدپیوندی تقسیم بندی می کنند. اگر برهم کنش بین اوربیتال های اتمی از نوع برهم کنش سازنده باشد، در این صورت توابع موج مربوط به اتمها با یکدیگر جمع می شود و اوربیتال مولکولی حاصل شده از نوع پیوندی است. اگر برهم کنش بین اوربیتالهای اتمی از نوع برهم کنش غیرسازنده یا مخرب باشد در این صورت تفاضل توابع موج مربوط به اتمها از یکدیگر در نظر گرفته می شود و اوربیتال مولکولی حاصل شده از نوع ضدپیوندی است. در شیمی بر حسب سطح انرژی اوربيتالهاى مولكولى بالاترين اوربيتال مولكولى داراى الكترون را HOMO<sup>،</sup> و پايين ترين اوربيتال مولكولى فاقد الكترون را LUMO " می نامند. شکل ۴ شمایی از این اربیتال ها را به نشان میدهد. چنانچه ملاحظه می شود در این شکل تراز فرمی حد واسط دو اربیتال مولکولی HOMO و LUMO قرار گرفته است [۳۵].

با توجه بیشتر به این شکل مشخص میشود که تابع کار، اختلاف بین انرژی سطح فرمی و بالاترین سطح ممکن در سیستم است. در صورتی که یک تماس خارجی بین دو فلز برقرار شود جریانی از الکترونها از تراز فرمی مشابه بوجود میآید که این جریان الکترونی، اختلاف پتانسیل تماسی (CPD)<sup>۱۲</sup> بین این دو سطح (وقتی که این دو سطح به یک میزان و در جهت خلاف یکدیگر باردار شوند) را ایجاد مینماید. در صورت اعمال ولتاژ بایاس<sup>۱۲</sup> به این صفحات، این جریان الکترونی متوقف شده و اختلاف پتانسیل تماسی حذف میشود. این ولتاژ اضافی معادل میزان تابع کار (در فلزات) و یا پتانسیل نمونه (در نیمه هادیها) است[۳۵].

بر این اساس اختلاف پتانسیل تماسی(V<sub>CPD</sub>) بین سوزن هادی AFM و نمونه که در روش KPFM اندازهگیری می شود، به صورت زیر تعریف خواهد شد:

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{tip} - \phi_{sample}}{-e}$$

که در آن  $\Phi_{sample} \Phi$  و  $\Phi_{tip}$  بهترتیب توابع کار نمونه و سوزن بوده و e بار الکتریکی است. هنگامی که سوزن به نزدیکی سطح نمونه آورده میشود، همان طور که گفته شد، بدلیل اختلاف بین سطوح انرژی فرمی این دو، بین سوزن و سطح نمونه نیروی الکتریکی بوجود میآید.

شکل ۵ دیاگرام سطح انرژی سوزن و سطح نمونه را هنگامی که  $\Phi_{\rm tip}$  و  $\Phi_{\rm sample}$  متفاوت هستند، در سه حالت نشان میدهد. شکل ۵–a سطوح انرژی سوزن و سطح نمونه را هنگامی که با فاصله d از هم جدا هستند و به صورت الکتریکی به یکدیگر متصل



0

50

40

30

20

10

0

0.05

В

%

Е

0.05

0.15

0.10

Pore size, µm

IF = 33.0 nN $10^{-4} \text{ M}$ 

0.15

Pore size, µm

0.10

0.20

0 -

50 -

40

30

20

10

0.

0.05

A

%

D

0.05



0.10

Pore size, µm

0

50

40

30

20

10

0

0.05

С

%

F

0.05

0.10

Pore size, µm

0.10

Pore size, µm

F = 33.2 nl 10<sup>-2</sup> M

0.15

0.15

0.15

0.15

0.10

Pore size, µm

IF = 33.1 nN 10<sup>-3</sup> M مقالات





انش آزمایشگاهی ایران شماره ۲ - تابستان ۱۳۹۲

نیستند را نشان میدهد (توجه داشته باشید که سطوح خلاء هم تراز هستند ولی سطوح انرژی فرمی متفاوت هستند). چنانچه سوزن و سطح نمونه برای تونلزنی الکترونی به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک شوند، برای رسیدن به وضعیت تعادل لازم است سطوح فرمی در وضعیت پایداری قرار گیرند. با برقرار شدن تماس الكتريكي، سطوح فرمي از طريق جريان الكتريكي تراز مي شوند و سامانه به وضعيت تعادلی (شکل b-۵) می سد. سوزن و سطح نمونه باردار شده و اختلاف پتانسیل  $\mathrm{V}_{\mathrm{CPD}}$  به صورت واضحى بهوجود ميآيد (با توجه به اين که سطوح انرژی فرمی تراز میشوند ولی سطوح انرژی خلاء دیگر همان سطوح انرژی نمی باشند، بدین ترتیب  $V_{\rm CPD}$  بین سوزن و سطح نمونه شکل می گیرد). در ناحیه تماس بدلیل وجود ، یک نیروی الکتریکی فعال میشود.  $V_{\rm CPD}$ همان طور که در شکل C-۵ نشان داده شده  $(V_{\rm DC})$  است، چنانچه یک ولتاژ بایاس خارجی به همان بزرگی و در جهت مخالف  $\mathrm{V}_{\mathrm{CPD}}$  اعمال شود، این نیرو می تواند خنثی شود. ولتاژ اعمال شده بارهای سطحی را در ناحیه تماس حذف مىكند. مقدار ولتاژ باياس خارجى اعمال شده (V<sub>DC</sub>) که میتواند نیروی الکتریکی ناشی از را بیاثر کند، برابر اختلاف تابع کار بین V<sub>CPD</sub> سوزن و نمونه است، بنابراین هنگامی که تابع كار سوزن معلوم است، تابع كار نمونه مي تواند محاسبه شود [۲].



شکل ۵: سطوح انرژی نمونه و سوزن در سه حالت: (a) سوزن و نمونه با فاصله d بدون هیچ تماس الکتریکی از یکدیگر جدا شده اند، (b) سوزن و نمونه در تماس الکتریکی با یکدیگر هستند و (c) ولتاژ بایاس خارجی (Vdc) بین سوزن و نمونه اعمال می شود تا CPD و بنابراین نیروی الکتریکی سوزن – نمونه خنثی شود. E<sub>v</sub> سطح انرژی خلا، E<sub>fs</sub> و E<sub>ft</sub> به تر تیب سطوح انرژی فرمی نمونه و سوزن هستند [۲].

با اعمال ولتاژ AC ( $V_{AC}$ ) به همراه ولتاژ DC ( $V_{DC}$ ) به سوزن ، تابع کار نمونه می تواند به وسیله روش KPFM اندازه گیری شود.  $V_{AC}$  نیروهای نوسانی الکتریکی بین سوزن و سطح نمونه را شود. می آورد و  $V_{DC}$  نیروهای الکتریکی نوسانی که از CPD بین سوزن و سطح نمونه سرچشمه می گیرد را حذف می کند. نیروی الکترواستاتیک ( $F_{es}$ ) بین سوزن و نمونه از رابطه زیر بدست می آید [ $[F_{es}]$ ]:

$$F_{\rm es}(z) = v \frac{v}{r} \Delta V^{r} \frac{dC(z)}{dz}$$
(1)

که در آن z جهت نرمال سطح نمونه،  $\Delta V$  اختلاف پتانسیل بین  $V_{CPD}$  و ولتاژ اعمال شده به سـوزن و dC/dz گرادیان ظرفیت بین سـوزن و سطح نمونـه است. هنگامـی کـه ولتـاژ  $V_{AC}$  sin( $\omega$ t)+VDC به سوزن اعمال میشود، اختلاف ولتاژ  $\Delta V_{AC}$  بهصورت زیر تعریف می شود:

(۲)

$$\Delta V = V_{tip} - V_{CPD} = (V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{AC} \sin(\omega t)$$

توجه داشته باشید که علامت  $\pm$  بستگی دارد به این که آیا ولتاژ بایاس ( $(V_{
m DC})$  اعمال شده به نمونه (+) یا

(-) است. با ادغام دو معادله بالا، عبارت زیر برای نیروی
 الکترواستاتیکی که به سوزن وارد می شود، بدست میآید:

(٣)

$$F_{\rm DC} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} \left[ \frac{1}{\gamma} \left( V_{DC} \pm V_{CPD} \right)^{\gamma} \right] \tag{(f)}$$

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{DC} \pm V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) \qquad (\Delta)$$

$$F_{\tau\omega} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{1}{\tau} V_{AC}^{\tau} [\cos(\tau \omega t) - \tau]$$
(8)

VDC برای هر نقطه روی سطح نمونه بدست آمده و نقشه تابع کار یا پتانسیل سطحی را برای کل مساحت سطح نمونه بوجود میآورد [۳۶–۳۷].

# اصول کار میکروسکوپ پروبی نیروی کلوین و حالت های مختلف آن میسیمی

چنانچه قبلاً نیز عنوان شد، اساس کار میکروسکوپ نیروی اتمی با روش کلوین تلفیق شده و منجر به ایجاد روش میکروسکوپ نیروی کلوین گردید.

میکروسکوپ نیروی اتمی طراحی شده و مورد استفاده قرار گرفت ولی بهمرور ویژگیهای دیگری مانند یک مولد سیگنال که سيگنال الكتريكي ولتاژ AC را بهكار مي گيرد، نيز بدان اضافه شد. این سیگنال معادل فرکانس تشدید پایه سوزن است. البته با این طراحی نمی توان پایه سوزن را به تشدید وادار نمود ( مشابه آنچه که در ضربهزنی AFM روی میدهد). در واقع این اختلاف پتانسیل بین ولتاژ AC در پایه سوزن و ولتاژ DC در سطح (پتانسیل سطح يا تابع كار) است كه موجب ارتعاش پايه سوزن مي شود. ولتاژ بایاس AC با ایجاد اختلاف پتانسیل بین سوزن و نمونه موجب فرکانس تشدید پایه سوزن می شود. یک جریان خنثی در سیستم میکروسکوپ نیروی کلوین تنظیمات این ولتاژ AC را بعهده دارد تا اپراتور دستگاه متوجه این مهم گردد که ارتعاش سوزن ناشی از پتانسیل سطح است یا این که تابع کار در نمونه این ارتعاش را ایجاد نموده است. ولتاژ AC اعمال شده بر سوزن بهعنوان تصویر ثبت و ضبط می شود. هر گونه انحراف در پایه سوزن تابعی از مجموع نیروهایی است که بین نمونه و سوزن دستگاه وجود دارد. رابطه بین این تراکنشهای انرژی با معادله زیر بیان میشود:

$$E = \frac{1}{\tau} C[V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t)]^{\tau}$$
$$= \frac{1}{\tau} C\left[\tau V_{dc} V_{ac} \sin(\omega t) - \frac{1}{\tau} V_{ac}^{\tau} \cos(\tau \omega t)\right]$$

در معادله فوق، ارتباط بین انرژی و ولتاژ خازن بیان شده است که در آن C ظرفیت خازن V ولتاژ AC یا DC و w فرکانس تشدید است. در اغلب موارد بهمنظور بالا بردن حساسیت دستگاه، سیگنال AC را در حدود فرکانس تشدید ثانویه تنظیم می کنند [۳۳–۳۷–۳۳].

همان طور که قبلاً توضیح داده شد، AFM می تواند علاوه بر حالت تماسی، در دو حالت ضربه ای و غیر تماسی نیز نیروهای اتمی را آشکار نماید. در PFM نیروی الکترواستاتیک  $_{w}$ F می تواند به وسیله آشکار نماید. در MFFM می تواند به وسیله یاین دو حالت آشکارسازی شود. حالت نوسانی در VPM می تواند  $V_{\rm CPD}$  می تواند به وسیله  $V_{\rm CP}$  این دو مساق تیرک در w که به وسیله  $V_{\rm DC}$  بالقا می شود. اندازه گیری کند. برای این منظور،  $V_{\rm DC}$  به ور التا می واند اندازه گیری کند. برای این منظور،  $V_{\rm DC}$  به ور التا می شود تا دامنه اندازه گیری شده را خنثی نموده و از این طریق  $V_{\rm CPD}$  به وسیله جابه جایی فرکانس در w آشکار می شود و از  $w_{\rm DC}$  به سوزن اعمال می شود تا جابه جایی فرکانس در می آشکار می شود و و بدین ترتیب  $V_{\rm DC}$  را اندازه گیری نماید. در حالت غیرتماسی روش  $V_{\rm DC}$ 

علاوه بر این، در روش KPFM می توان با استفاده از سوزن

AFM توپوگرافی و V<sub>CPD</sub> را بهصورت همزمان اندازه گیری نمود. بنابراین لازم است از یک روش خاص برای جداسازی سیگنال مربوط به توپوگرافی از سیگنال مربوط به V<sub>CPD</sub> اندازه گیری شده، استفاده شود. در دستگاه KPFM، معمولاً V<sub>AC</sub> در فرکانسی بالاتر از پهنای باند سامانه بازخورد توپوگرافی تنظیم می شود تا از تداخل میان اندازه گیری توپو گرافی و CPD جلو گیری شود. در حالت ضربه ای روش KPFM، توپوگرافی بهوسیله نوسان در نخستین فرکانس تشدید سوزن اندازهگیری میشود و V<sub>CPD</sub> بهوسیله دامنه نوسان در فرکانس تشدید دوم سوزن بدست میآید. تیرکی که بهصورت مکانیکی ارتعاش می یابد، معمولا دارای چندین پیک تشدید در طيف دامنه – فركانس نوسان مي باشد. معمولا دومين پيک تشديد دارای پهنای بیشتری نسبت به پیک فرکانس تشدید اول است. دامنه پیک تشدید دوم معمولا از یک سوم پیک فرکانس تشدید اول کمتر است و فرکانس پیک تشدید دوم معمولا ۶ برابر فرکانس تشدید اول است.  $V_{AC}$  در فرکانس رزنانس دوم تنظیم می شود تا بتواند سوزن را با نیروی الکتریکی برانگیخته کند، در حالی که از فركانس تشديد اول براى كنترل ارتفاع سوزن استفاده مى شود. با استفاده از این روشها، توپوگرافی و سیگنال V<sub>CPD</sub> میتوانند از یکدیگر جدا شوند. برعکس، در حالت غیرتماسی، سوزن به صورت مکانیکی در فرکانس تشدید اول برانگیخته می شود.  $V_{
m AC}$  باعث القا مدولاسيون نيروى الكترواستاتيك مىشود كه بهوسيله افزوده شدن نوسان در تغییر فرکانس نوسان مکانیکی سوزن آشکار شده و باعث جدا شدن توپوگرافی و سیگنال V<sub>CPD</sub> می شود [۳۸- ۳۹].

توان تفکیک فضایی در اندازه گیری  $V_{\rm CPD}$  در حالت نوسان فرکانس از حالت نوسان دامنه به مراتب بالاتر است. در روش KPFM نیروی الکتروستاتیک در حالت نوسان دامنه و بوسیله نوسان تیرک آشکار می شود در حالی که در نوسان فرکانس،

 $V_{dc} + V_{ac}$ 

CPD

گرادیان نیروی الکتروستاتیک با جابجائی فرکانس تیرک تشخیص داده می شود. به هر حال محدوده تشخیص گرادیان نیرو کوچکتر از خود نیرو است [۳۹].

آشکارسازی نیروی الکترواستاتیک بهعنوان آشکارسازی دوربرد در نظر گرفته می شود، در حالی که آشکارسازی گرادیان نیروی الکترواستاتیک کوتاه برد است. در روش KPFM برهم کنش سطح نمونه روی می دهد و از این رو در این حالت، توان تفکیکی فضایی تقریباً معادل ابعاد نوک سوزن است. اما در حالت نوسان فرکانس، برهم کنش الکترواستاتیک سوزن و تیرک با نمونه از رویه آشکارسازی دوربرد تبعیت می نماید و توان تفکیک فضایی بر اثر تأثیر متقابل متوسط سوزن و تیرک کاهش می یابد [۳۶–۳۹].

به هر حال، با اندازه گیری پتانسیل سطحی در این روش می توان اطلاعات زیر را از این دستگاه بدست آورد:

پتانسیل سطحی موضعی بهعنوان نتیجه تأثیر متقابل
 مولکولهای دوقطبی (گروههایی با سرهای قطبی )

- تفاوت ثابتهای دیالکتریک
- 🔶 میزان نازکی لایههای روکشدار شده
  - 🔶 نقشه خوردگی سطح فلزات

اطلاع از تفاوت اختلاف پتانسیل سطحی در نیمههادیها ،
 ترانزیستورها، LED و غیره

أگاهی یافتن از نقشه پتانسیل سطح [۴و۳۶-۳۹]

Lock-In Amplifier

KPFM Controller

Low frequency

In

M demodulator

Set-point  $A_0$ 

f detection

Out OSC out .

DC out •

Band-pass filter

شکل ۶ شمای دستگاه آزمایشگاهی KPFM را نشان میدهد. بخش پایینی سامانه حالتهای نوسان در دامنه و فرکانس را برای اندازه گیری توپوگرافی نشان میدهد و بخش بالایی اجزای ترسیم نقشه CPD را که شامل کنترلکننده KPFM و

In

High frequency

Feedback Set-point fo

FM mode

AM mode

AF OUT



Vac

Vdc

PSD

Excitation

sample

LASER

تصویربرداری توپوگرافی است و بخش بالایی سامانه KPFM برای اندازه گیری CPD است [۴۰].

PREAmp.



تقويت كننده قفل شونده است، نشان مىدهد. خط نقطه چين و خط توپر در دیاگرام، نشاندهنده آرایش حالتهای نوسان در دامنه وفرکانس در روش KPFM هستند. در این روش Vac از تقویت کننده قفل شونده به سوزن اعمال شده و خروجی سیگنال ولتاژ (خروجی OSC) را بازگشت میدهد. در حالت غیرتماسی، جابهجایی سیگنال فرکانس ( $\Delta f$ ) به دو شاخه ارسال می شود: یکی به تنظیم کننده Z برای رسم توپوگرافی می رود و دیگری به تقویت کننده قفل شونده فرستاده شده که این تقویت کننده، سیگنال را با همان فرکانس Vac استخراج کرده و به كنترل كننده KPFM مىفرستد. كنترل كننده، با اعمال Vdc به سوزن، این بازخورد را برای خنثی کردن سیگنال خروجی تقویت کننده قفل شونده نگه می دارد. در حالت نوسانی، Vac با همان فرکانس و بهعنوان پیک تشدید دوم نوسان سوزن، به سوزن اعمال می شود تا سوزن را با نیروی الکتریکی برانگیخته کند. دامنه نوسان سوزن دارای دو مؤلفه است: فرکانس پایین (پیک تشدید اول) که بهوسیله نوسان مکانیکی تنظیم می شود و فركانس بالا (پيک تشديد دوم) كه بهوسيله Vac تنظيم مي شود. فیلتر میانی سیگنالهای با فرکانس بالا و پایین را از یکدیگر جدا می کند. سیگنال با فرکانس پایین برای تنظیم توپوگرافی استفاده مى شود. فركانس با تشديد بالا مستقيما به تقويت كننده قفل شونده فرستاده می شود. کنترل کننده KPFM، با استفاده از مؤلفه فركانس تشديد دوم، CPD را اندازه گيري ميكند [۴۰].

# KPFM پروبهای مورد استفاده در روش KPFM و آماده سازی آنها

به منظور تهیه تصویری با توان تفکیک بسیار بالا، آمادهسازی سوزنهای رسانای AFM با نوک حساس در مقیاس اتم، نکته اساسی در تصویربرداری به روش KPFM محسوب می شود. روشهای مختلفی برای آمادهسازی این نوع سوزنها وجود داردکه در زیر به برخی از آنها پرداخته می شود:

 رایج ترین روش، استفاده از تیرک سیلیسیمی آلاییده است که با استفاده از بمباران <sup>+</sup>Ar روی این تیرک عملیات حرارتی انجام شده و بهدنبال آن لایه اکسید موضعی و دیگر ناخالصیها از روی سطح سوزن زدوده می شود. این سوزن بهطور معمول، تصویری با توان تفکیک بالا تولید می کند ولی این احتمال نیز وجود دارد که اتمهای سطحی کنده شده ودر نتیجه تابع کار سوزن تغییر یابد [۹-۸].

 برخی از سوزنهای تجاری مانند سوزن تیر کهای Si با پوشش Pt/Ir نیز میتوانند تصاویر KPFM را با توان تفکیک زیرنانومتر فراهم آورند. سوزنهای پوششدار Pt/Ir به آمادهسازی قابل توجهی نیاز ندارند ولی توان تفکیک فضایی پایین تری را فراهم می کنند. [۷]

 حکاکی مرطوب سوزنهای Si با HF و بدنبال آن حرارت دادن سوزن در دمای بالا نیز روش موفقی برای دستیابی به تصاویر KPFM با توان تفکیک بسیار بالا است.این روش، جایگزین مناسبی برای بمباران یونی است که به منظور زدودن اکسیدهای

موضعی انجام می شود. [۴۱]

بوشش دادن تیرکهای Si با لایه بسیار ناز ک Au یا Cr یا Au (معمولاً با ضخامت چند نانومتر) نیز موجب تهیه تصاویری با توان تفکیک بسیار بالایی در KPFM ایجاد میشود. سوزنهای با پوشش Cr کمتر فعال بوده و بنابراین تابع کار سوزن در آنها پایدارتر است. البته باید توجه داشت برای دستیابی به توان تفکیک فضایی بهتر لازم است ضخامت لایه پوشش بهینه شود. [۱۰]

 تجزیه لایههای اکسیدی در سوزن با روش نشر میدانی تحت UHV نیز میتواند توان تفکیک زیرنانومتر را بهوجود آورد. برای این منظور یک رشته سیم تنگستنی در نزدیکی تیرک قرار داده میشود و یک ولتاژ بالا بین سیم تنگستن و سوزن برقرار میشود. تونلزنی الکترونی از رشته تنگستن به سوزن باعث زدوده شدن اکسیدهای موضعی میشود [۱۱].

 سادهترین روش برای آمادهسازی سوزن سیلیسیمی رسانا،
 تماس ملایم انتهای سوزن با سطح نمونه برای زدودن اکسیدهای موضعی است [۴۲].

# مقایسه روش KPFM با دیگر سامانه های اندازه گیری پتانسیل سطحی \_\_\_\_\_\_

پتانسیل سطحی یا تابع کار نمونه میتواند بهوسیله روشهای مختلف دیگری مانند روش پروبی کلوین(KP)<sup>۱۴</sup>، طیف سنجی فتوالکترون(PES)<sup>۵۵</sup> و میکروسکوپی روبشی الکترونی(SEM)<sup>۱۷</sup> با جریان القایی پرتو الکترونی(EBIC)<sup>۱۷</sup> مورد بررسی قرار گیرد. روش KP مشابه روش KPG، CPD ، KPFM، را میان پروب و سطح نمونه اندازه گیری میکند. اساس کار KP و CPD مشابه هم است ولی KP یک روش میانی است که در آن مقدار CPD برای کل نمونه اندازه گیری شده و نقشه CPD را برای سطح نمونه فراهم نمیکند. روش PES نیز انرژی الکترونهای منتشر شده از Med نمونه در اثر تحریک فتونی را اندازه گیری میکند. روش PES با تفکیک بالا و ارزیابی زاویهای میتواند برای تعیین ساختار نوار الکترونی نمونه مورد استفاده قرار گیرد. روش SEM نیز میتواند ساختار الکترونی موضعی سطح نمونه های نیمه هادی را با استفاده از اندازه گیری SEO مورد تجزیه و تحلیل قرار دهد [۴۳].

در روش EBIC هنگامی که سطح نمونه نیمههادی بهوسیله الکترونهای پر انرژی (معمولاً چند KeV) بمباران میشود، زوجهای الکترون – حفره ایجاد میشود. الکترونها و حفرههای ایجاد شده میتوانند آزادانه در نمونه حرکت کنند. در غیاب هرگونه میدان الکتریکی، این الکترونها و حفرهها بهصورت تصادفی حرکت کرده و اغلب به یکدیگر می پیوندند. هنگامی که یک میدان الکتریکی موضعی بر روی نمونه نیمههادی برقرار میشود، این میدان الکتریکی EBIC میتواند حفرهها و الکترونها را از یکدیگر جدا کرده و EBIC میتواند از میان نمونه جریان پیدا کند. EBIC دارای ارتباط خطی با میدان الکتریکی محلی روی سطح نمونه است.

با پایش سیگنال EBIC (بهصورت تابعی از میدان الکتریکی

دانش آزمایشگاهی ایران شماره۲ - تابستان ۱۳۹۲

موضعی) در طول روبش پرتو الکترونی در سطح نمونه، نقشه پتانسیل سطحی نمونه ترسیم میشود. توان تفکیک فضایی KPFM از روشهای PES و EBIC بیشتر است. حساسیت روش KPFM در اندازه گیری پتانسیل سطحی یا تابع کار با روش PES قابل مقایسه است ولی از روش KP کمتر است. معمولاً از مقیاس آزمایشگاهی PES برای اندازه گیری ساختار نوار الکترونی سطح کل نمونه استفاده میشود. توان تفکیک فضایی با بهبود منبع الکترون و آنالیز کننده انرژی الکترون تا ۳µ۳ افزایش مییابد. هنگامی که از یک منبع تابش سینکروترون برای PES استفاده میشود، دستیابی به توان تفکیک فضایی بالاتر از ۲۰۰۸ امکان پذیر میشود [۴۴]. توان تفکیک فضایی روش EBIC میتواند تا ۷۰nm باشد.

به هرحال، روش EBIC دارای معایبی در اندازه گیری پتانسیل سطحی نمونههاست. این روش تنها برای نمونههای نیمههادی قابل اجراست، زیرا EBIC جریانی را که از زوجهای الکترون – حفره بوجود میآید، اندازه گیری میکند. علاوه بر این، تعیین کمی

اندازه گیری پتانسیل سطحی یا ظرفیت سطح نمونه، نیازی به کالیبراسیون پروب ندارند [۴۶].

دوم، در مواردی که سطح نمونه نیمههادی، بهوسیله مواد جاذب پوشیده شده باشد، در این حالت روش KPFM تنها میتواند متوسط تغییرات پتانسیل سطحی را در مقیاس مولکولی اندازه گیری نمایدو قادر به تشخیص میزان خمش سطحی جاذب و دو قطبیهای سطحی که بهوسیله جاذب بر روی سطح نیمههادی بوجود آمده است نمیباشد.

روشهای PES میتوانند طیف کلی توزیع پتانسیل سطحی را تهیه نموده و امکان تعیین ساختار کامل نوار الکترونی سطح نمونه را فراهم نماید. با مقایسه ساختار نوار الکترونی سطح تمیز با سطح دارای جذب شده که بهوسیله روش PES اندازه گیری شدهاند، سهم خمیدگی نوار و دوقطبی سطحی میتواند بهصورت مستقل تعیین شود [۴۸-۴۶].

سوم، تغییر ناگهانی در ارتفاع سطح نمونه و توپوگرافی می تواند

جدول ۱ : مفایسه روس میگروسکوپی پروبی نیروی کلوین، روس پروبی کلوین، طیفستجی نسر نوری و میگروسکوپی روبسی الکبرونی برای اندازهگیری پتانسیل سطحی [۴۵–۴۳].			
توان تفکیک فضایی	توان تفکیک انرژی	توضيح	روش
بالاتر از ۱۰nm	۵-۲·meV	اندازه گیری CPD موضعی در سطح نمونه	KPFM
متوسط كل سطح نمونه	١meV	اندازه گیری CPD موضعی برای کل سطح نمونه	KP
بالاتر از ۱۰۰nm	۲۰meV	اندازهگیری طیف سنجی انرژی برای کل سطح نمونه	PES
بالاتر از ۲۰nm	یک روش کمی نیست	اندازه گیری پرتو الکترونی القا کننده جریان برای تهیه نقشه پتانسیل سطحی	SEM

پتانسیل سطحی مطلق دشوار است و ارتباط بین EBIC و مقدار پتانسیل سطحی بهصورت فیزیکی تعیین نمی شود. در جدول ۱، توان تفکیک فضایی و توان تفکیک انرژی روش های ،KPFM، KP PES و SEM ارائه شده است [۴۵].

روش KPFM در مقایسه با سایر روشها دارای توان تفکیک فضایی بالاتر همراه با حساسیت انرژی نسبتاً بهتری است، ولی دارای معایبی در اندازه گیری پتانسیل سطحی مطلق یا تابع کار نمونه است. نخست این که اندازه گیری پتانسیل سطحی مطلق با روش KPFM به اندازه گیری تابع کار پروب نیاز دارد. برای این موضوع نیز لازم است پروب KPFM بر روی نمونه ای که تابع کارش به خوبی تعیین شده است، کالیبره شود. بنابراین لازم است دو اندازه گیری انجام شود، یکی بر روی سطح نمونه مرجع و دیگری روی سطح نمونه. نیاز به تبادل دو نمونه زیر پروب KPFM، دقت اندازه گیری را کاهش میدهد. روشهای PES و MES به هنگام

باعث از هم گسیختگی دقت اندازه گیری در روش KPFM شود. در روش KPFM لازم است فاصله سوزن – نمونه در طول اندازه گیری ثابت نگه داشته شود تا از تداخل گرادیان ظرفیت (معادله Fes رابطه ۱) در پتانسیل سطحی (معادله Fw رابطه ۵) جلوگیری بهعمل آید. هنگامی که در طول اندازه گیری KPFM یک تغییر ناگهانی در ارتفاع و توپوگرافی روی میدهد، عبارت مربوط به گرادیان ظرفیت در معادله مربوط به Fw میتواند تغییر کند. تغییر در گرادیان ظرفیت میتواند در نیروی الکتریکی بین سوزن و نمونه تداخل کند. بنابراین، مقدار پتانسیل سطحی اندازه گیری شده، میشه معرف پتانسیل سطحی بین سوزن و نمونه نیست. در مقابل، پتانسیل سطحی اندازه گیری شده به وسیله روش های KP، PES و SEM به فاصله سوزن – نمونه وابسته نیستند [او۴و۳۹]. پتانسیل سطحی اندازه گیری تهیه تصویر از پتانسیل سطحی نمونه، به زمان نسبتاً طولانی نیاز دارد (حدوداً بین یک تا دو ساعت). روش KPFM میتواند توپوگرافی سطح و پتانسیل سطحی را با استفاده از سوزن AFM بهصورت همزمان اندازه گیری کند. هنگامی که سوزن سطح نمونه را با سرعت بالا روبش میکند، ممکن است تداخل شدیدی بین سیگنالهای توپوگرافی و پتانسیل سطحی بوجود آید. در نتیجه، برای پرهیز از این تداخل، تنظیمات پهنای نوار توپوگرافی و پتانسیل سطحی محدود میشود. همچنین PES با توان تفکیک بالا بسیار آهسته است . به هر حال، مهمترین مزیت روش KPFM، ارائه نقشه پتانسیل سطح نمونه در ابعاد کوچک است. بهوسیله این میکروسکوپ تصویرهای زیبایی با توان تفکیک بالا از نمونه ارائه میشود که در مقایسه با سایر روشهای طیف سنجی کیفیت بالاتری دارند [۳۸].

# 🗖 نتایج بدست آمده از میکروسکوپ روبشی کلوین

خروجی میکروسکوپ نیروی اتمی به کامپیوتر متصل به این دستگاه یک مجموعه از مشخصات کارتزین (x, y, z) است . در میکروسکوپ نیروی کلوین به این مجموعه از اطلاعات پارامتر (V) نیز اضافه میشود و اطلاعات هر نقطه با ۴ مؤلفه (x, y, z, y بیان میشود. کامپیوتر متصل به دستگاه این مجموعه اطلاعات را پردازش نموده و توپولوژی سطح که تابعی از پتانسیل سطح است، ارائه میشود. شکل ۷ نقشهای از سطح مواد را درساختار سطحی ریه نشان میدهد. تصویر سمت چپ تصویر AFM و تصویر سمت راست KPFM ریه است که در آن اختلاف رنگ تصاویر ناشی از اختلاف پتانسیل سطوح است [۲۷].

# بررسی لایههای بلاگت- لانگ مویر<sup>۱۸</sup> بهوسیله میکروسکوپ پروبی روبشی سطح<sup>۱۹</sup>

یاگی و همکارانش<sup>۲۰</sup> در این تحقیق نحوه تفکیک فاز و جهت گیری مولکول ها را در مخلوطی از هیدرو کربن ها و فلورو کربن ها مورد بررسی قرار دادند. برای این منظور از توانمندی های دو دستگاه AFM و KPFM بهره گرفتند. در این مطالعه از یون های متفاوتی در محلول های بافر استفاده شد. نتایج این مطالعه نشان داد که هنگام استفاده از کاتیون های Ca، حوزه های تشکیل شده با زمانی که از کاتیون های پلیمری استفاده می شود، متفاوت است. در این تحقیق مشخص شد، وقتی مخلوط فقط از هیدرو کربن تشکیل شده است، پتانسیل سطح به مراتب بالاتر از زمانی است که مخلوط حاوی فلورو کربن ها باشد. میزان پتانسیل به نسبت AC کاملاً وابسته است و هر گونه نوسان در این نسبت بر میزان پتانسیل سطح مؤثر است [۵۰].

#### ارزیابی قابلیت امتزاج چربی در دو تکلایه دو جزئی با استفاده از EFM

گود من<sup>۱۱</sup> و همکارانش قابلیت امتزاج و رفتار فازی تک لایههای دو جزئی L-B را بررسی نمودند. در این آزمایش، میزان پتانسیل سطحی تجربی متیل استئارات با میزان تئوری آن متفاوت بود. دلیل این اختلاف آن است که انتهای اسیدهای چرب بر روی متیل استئارات به صورت شیب دار قرار می گیرند و با توجه به این مهم که دستگاه KPFM فقط دوقطبیهای راست گوشه را اندازه گیری می کند، بنابراین بین مقادیر تئوری و عملی اختلاف به وجود می آید [۵۱].



شکل ۲: تصویر مواد سطحی ریه (سمت راست تصویر KFPM ، سمت چپ تصویر AFM ) [۲۷].

# 🗖 نمونههایی از کاربرد میکروسکوپ روبشی کلوین

از آنجایی که تابع کار و پتانسیل سطحی، به شدت از پدیدههای فیزیکی و شیمیایی که در سطح ماده روی میدهند، تأثیر میپذیرند، روش KPFM اطلاعات مهمی را درباره تغییرات فیزیکی و شیمیایی سطح ماده که در درک پدیدههای شیمیایی و فیزیکی سطح فلز نیمه هادی و ابزارهای مربوطه ضروری است، فراهم میکند.

### تعیین میزان پتانسیل سطح در مواد سطحی ریه

لئوننکو<sup>۲۲</sup> در سال ۲۰۰۶ میزان پتانسیل سطح مواد سطحی ریه را تعیین نمود. در هنگام انقباض ریه مواد فعال سطحی ریه به صورت دولایهای و چندلایهای، مواد مازاد را آزاد میکنند. در برخی از موارد مشاهده شده است که در برخی از مناطق ریه این لایههای چربی پتانسیل متفاوتی نسبت به لایه اولیه خود دارند. دلیل این اختلاف می تواند ناشی از حضور پروتئینهایی باشد که با انتهای

اسیدهای چرب دوقطبیهای مولکولی ایجاد کردهاند [۲۷].

#### 🗖 بررسی خواص الکتریکی نانوساختارهای فلزی

در سالهای اخیر، نانوساختارهای فلزی در ابزارهای جدیدی مانند کاتالیستهای ناهمگن با کارایی بالا و حسگرهای شیمیایی/ بیولوژیک با حساسیت بالا مورد استفاده قرار گرفتهاند. در این کاربردها، درک انتقال بار میان نانوساختارهای فلزی و زیرلایهها (در کاتالیستهای ناهمگن) و بین نانوساختارهای فلزی و لایه میانی مولکولهای شیمیایی/بیولوژیک (در حسگرهای شیمیایی/ بیولوژیک) بسیار مهم است. انتقال بار بهطور ذاتی پتانسیلهای نانوساختارهای فلزی را تنظیم میکند. بنابراین، روش KPFM درک و بینش کلی نسبت به فیزیک نانوساختارهای فلزی و کاربرد آنها در ابزارها فراهم میآورد [کوکه].

در یک مطالعه گریل<sup>۳۲</sup> و همکارانش تابع کار نانوساختارهای طلا و وابستگی آن به اندازه نانوساختار را بررسی کردند. در شکل (b) و (b) توپوگرافی و نقشه تابع کار نانوساختارهای طلا که بر روی سطح (۰۰۱)InSb در ۲۰۰K رشد یافتهاند، نشان داده شده است. طلا عمدتاً در جزایری به شکل مستطیل رشد مییابد. ارتفاع نوعی نانوساختار طلا در حد تک لایه (با ضخامت تقریبی ۲/۰ nm

رسم نقشه تابع کار، جزئیات بیشتری درباره توپوگرافی سطح در اختیار قرار میدهد. اجزاء کوچکی که در تصویر توپوگرافی بدلیل بزرگ بودن تغییرات در توپوگرافی به سختی مشاهده

می شوند، به کمک سیگنال تابع کار قابل تشخیص هستند. در شکل (a)، و (b)، اشکال کوچک میان نانوساختارهای طلا بهوسیله پیکان نشان داده شدهاند. تابع کار این شکلهای کوچک همانند نانوساختارهای طلا هستند که نشان میدهد ترکیب شیمیایی این طرحهای کوچک همانند نانوساختارهای طلاست. روش KPFM می تواند اطلاعاتی را درباره ترکیب شیمیایی طرحهایی با مقیاس نانو در اختیار قرار دهد. گراهام<sup>۲۴</sup> تابع کار اندازهگیری شده برای سامانه Au/W(۰۰۱) را که با پوشش تکلایه با ضخامت تقریبی ۳ نانومتر طلا اشباع شده است، را گزارش نموده که این مقدار به میزان تابع کار توده طلا نزدیک است. واکنش های ماده جذب شده - زیرلایه نیز قابل مشاهده هستند. کنتراست بین نانوساختارهای طلا و زیرلایه بعد از عمل حرارتی در دمای بسیار بالا معکوس می شود، زیرا نانوساختارهای طلا بعد از حرارت در دمای بالا، که در پی فرایند ترسیب در ۶۵۰K به مدت h۲ انجام می شود، دارای تابع کار پایین تری نسبت به زیرلایه است. این امر نشان میدهد که نانوساختار طلا ممکن است با زیرلایه InSb واکنش داده و با اتمهای In آلیاژ تشکیل دهد که در نتیجه باعث کاهش تابع کار نانوساختار می شود. توجه داشته باشید که پتانسیل سطحی زیرلایه InSb بعد از عمل حرارت دادن، تغییر نمی کند [۲و۵۳].

#### 🗖 بررسی انتقال بار در کاتالیستهای نانوساختار فلزی

MgO نانوساختارهای فلزی که بر روی لایه ناز کی از TiO۲ یا نشانده می شود، در واکنشهای اکسیداسیون خواص کاتالیستی



شکل ۸: نمایش توپوگرافی و تابع کار نانوساختارهای طلا بر روی سطح InSb(۰۰۱) در دو حالت بدون عملیات حرارتی و همراه با حرارت دادن بعد از مرحله ترسیب. (a) توپوگرافی در حالت غیرتماسی روش KPFM و (b) نقشه تابع کار مربوطه برای تک لایه طلا با ضخامت تقریبی۲/۰ نانومتر که بر روی سطح ۲۰۱۱/InSb در دمای ۴۰۰K رشد یافته است. (c) توپوگرافی در حالت غیرتماسی روش KPFM و (b) نقشه تابع کار مربوط به طلای ترسیب شده بر روی سطح InSb در دمای ۲۰۰K رشد یافته و سپس در دمای ۶۵۰K به مدت h۲ حرارت دیده است. طرحهای کوچک میان نانوساختارهای طلا در شکلهای ۸(۵) و (b) بهوسیله پیکانهایی مشخص شدهاند [۲۵۳].

فوقالعادهای نشان میدهند. در واکنشهای کاتالیستی، بررسی انتقال بار میان نانوساختار فلزی و لایههای اکسیدی پایه بسیار با اهمیت است، زیرا انتقال بار از نانوساختار فلزی به پایه میتواند واکنشهای کاتالیستی را در سطح فلز تحت تأثیر قرار دهد. اخیراً گراس و همکارانش از سامانه AFM/KPFM در حالت غیر تماسی برای بررسی اتمهای منفرد روی سطح استفاده نمودهاند. آنها نشان دادند، روش KPFM نه تنها امکان به تصویر کشیده شدن اتمهای منفرد را فراهم میآورد، بلکه میتواند برای تشخیص وضعیت بار اتم منفرد در لایههای نازک عایق نیز استفاده شود [۲ و ۹۴ و ۵۵].

شکل a-۹ اتمهای طلای نشانده شده بر روی لایه فوق العاده نازک NaCl روی Cu (۱۱۱) نشان داده شده است. در شکل ۱۹-b، جابهجایی سیگنالهای فرکانس در حالت تصویربرداری ارتفاع ثابت ثبت شده است. باردار شدن يک اتم طلا بهوسيله يک بار الكترون، باعث افزایش نیرو به میزان چند پیکونیوتن در سوزن می شود که نشان میدهد در اتم طلا با بار منفی (Au) نیروی جذبی از اتم خنثی (Au°) بیشتر است. تئوری تابع دانسیته نشان میدهد که لایه NaCl با قابلیت پلاریزه شدن یونی بالا مسئول پایداری دو حالت بار مختلف مى باشد. الكترون اضافى روى اتم طلا به يون Cl<sup>-</sup> در زیر اتم طلا نیرو وارد کرده و آن را به طرف پایین میراند، درحالي كه يونهاي <sup>+</sup>Na مجاور به طرف بالا حركت ميكنند. اين الگو یک پتانسیل جذبی برای بار اضافی روی اتم طلا بوجود می آورد که با افزایش میزان جابهجایی مطلق فرکانس مطابقت دارد. این کار حساسیت بسیار بالای آشکارسازی الکترون بار منفرد را نشان میدهد. با تصویربرداری در دامنه نوسان بسیار کوچک (معمولا ۴۰pm) و دمای پایین (K۵) می توان به این حساسیت فوق العاده بالا دست يافت [۵۵].

در شکل ۱۰ (a,b) تصاویر توپو گرافی و پتانسیل سطح نمونه KC l که در محیط فوق خلاء تمیز شده است را به نمایش می گذارد. مشخصه های روشن در تصویر پتانسیل تابع کار به میزان ۱/۷ الکترون ولت بیشتر از بقیه سطح را نشان می دهد که به نقایص بار نسبت داده می شود. انتقال بار ناشی از نقایص نانو ساختار طلا باعث افزایش تابع کار می شود [۵۶].

Pt/TiO۲ کاربردهای فراوانی در خالصسازی آب و تشخیص گاز (حسگرهای گازی) دارد. با تابش نور uv الکترونهای تهییجشده از TiO۲ به درون Pt نانو ساختار نفوذ کرده [۵۶ و۵۷] در نتیجه نحوه توزیع بار ترکیب Pt/TiO۲ تغییر مینماید [۱۳و۵۹].

با استفاده از نگاشت (نقشه برداری) تابع کار با تفکیک بالا می توان به تفاوتهای ساختاری ماده جذب شده بر روی سطوح پی برد به عنوان مثال در مورد Pt جذب شده بر سطح TiO۲، تابع کار بین ۰/۲۴ تا ۰/۲۸ الکترون ولت در نوسان است .در شکل (۱۱) نگاشت تابع کار Pt جذب شده بر سطح TiO۲ آورده شده است. شکل ۵۱ a- b بهترتیب نشاندهنده تصویر توپوگرافی و نقشه تابع کار Pt بر سطح TiO۲ هستند. خطوط مبین نفوذ حرارتی ماده جاذب بر روی سطح هستند . با ملاحظه هیستوگرام (c) و توپوگرافی (a) مشخص می شود که نقاط روشن نمایانگر Pt نانوساختار هستند که ارتفاع آنها بین ۰/۱۲ تا ۰/۴۸ نانومتر (میانگین ارتفاع ۲/۳ نانومتر) و قطر این نانو ذرات بین ۲ تا ۴ نانومتر (میانگین ۳/۲ نانومتر) میباشد. مناطق روشنتر در (b) مربوط به توابع کار بزرگتر است. تابع کار نانوساختار Pt نسبت به TiO۲ کوچکتر است. بهنظر میرسد که تشکیل دوقطبیهای الكتريكي ناشي از انتقال بار الكتروني بين نانو ساختار Pt و سطح TiO۲ است و باعث تفاوت تابع کار بین نانوساختار Pt و سطح



شکل ۹: شمای اندازه گیری AFM و جابه جایی فرکانس برای طلای جذب شده روی NaCl/Cu. (a) مدل هندسی دستگاه آزمایشی برای اندازه گیری AFM برای حالتهای Au<sup>-</sup>/NaCl، Au,Cl و <sup>+</sup> Au که به تر تیب با رنگهای طلایی، سبز و آبی نشان داده شده است. (b) جابه جایی فرکانس ثبت شده در ارتفاع ثابت (Au<sup>-</sup> Au<sup>-</sup> Au<sup>-</sup>). (rÅ). (rÅ) خط روبش جابه جایی فرکانس از مرکز <sup>°</sup>Au و Au<sup>-</sup> در شکل (b) نشان داده شده است. مقیاس رنگ در (c) مقادیر Δf را به صورت سه بعدی در امتداد خط برش نشان می دهد [۵].

TiOT باشد. قسمت (e) شکل ۱۱ نشان میدهد که با افزایش حد فاصل بین نانوساختار Pt و سطح TiO۲، تابع کار نانوساختار Pt کاهش مییابد. ارتباط خطی تابع کار با منطقه حدفاصل، برای نواحی مختلف تراس و لبه پلهها مشابه است. اتمهای اضافه شده Pt و Na باعث انتقال الکترون به سطح TiO۲ شده و اتم کلر، الکترون را از سطح TiO۲به سمت خود جمع می کند [۱۳].



شکل ۱۰. تصاویری از توپوگرافی و تابع سطح KCl با پوششهای مختلفی از Au.

تصاویر aوce توپوگرافی بوده و تصاویر fodgb تصاویر پتانسیل سطح هستند. تصاویر bod مربوط به سطح KCl خالص هستند ولی تصاویر c وb مربوط به KCl حاوی Au ضخامت تقریبی ۰/۰۴ نانومتر تک لایه در دمای اتاق است و تصاویر ef KCl حاوی Au با ضخامت تقریبی ۱/۴۴ نانومتر در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد میباشد. KCl خالص در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد درخلاء فوق بالا تهیه شده است [۵۶].



(a) توپوگرافی

(b) نقشه ای از تابع کار Pt تبخیر شده بر سطح TiO۲ (c) هیستوگرام توزیع ارتفاع و قطر نانوساختارهای Pt تشکیل شده در سطح

(d) برش عرضی تصاویر (a) و(e) (b) نمایش ارتباط بین تابع کار نانو ساختار Pt و سطح TiO<sub>4</sub> دایرههای توپر و تو خالی بهترتیب نمادی از پلاتینهای تشکیل شده در لبه و در تراس هستند[۱۳].

#### نتيجهگيرى

در دهه گذشته، روش KPFM به منظور برقراری ارتباط بین علوم سطح / مواد و صنعت نیمههادیها توسعه و گسترش یافت. روش KPFM نسبت به ویژگیهای سطح بسیار حساس است . همچنین این روش میتواند اطلاعات بسیار مهمی را درباره توزیع پتانسیل سطحی در اختیار بگذارد که در ارتقاء کارایی دستگاههای الکترونیکی و نوری کارساز است. بهدلیل تطبیق پذیری روش KPFM در شناسایی خواص الکتریکی – الکترونیکی سطح و ابزارهای در حال کار، به نظر میرسد این روش در آینده توسط محققین مورد استفاده قرار گیرد. به هر حال برای کاربرد وسیعتر این روش با توان تفکیک اتمی، لازم است اصول فیزیک و بهویژه برهم کنشهای الکترواستاتیک بین سوزن و نمونه در مقیاس اتمی بیشتر روشن شده و مورد بررسی قرار گیرد [۲].

پىنوشت

مقالات

1. Kelvin Probe Force Microscopy

شماره۲ = تابستان ۱۳۹۲ دانشی آزما بشگا

- 2. Nonnenmacher
- 3. Atomic Force Microscope (AFM)
- 4. Scanning probe microscopy (SPM)
- 5. organic field-effect transistors
- 6. Lipid membranes
- 7. Contact mode
- 8. tapping mode
- 9. Non contact mode
- 10. Highest occupied molecular orbital
- 11. Lowest unoccupied molecular orbital
- 12. Contact potential difference
- 13. biasing voltage

- 14. Kelvin Probe
- 15. photoelectron spectroscopy
- 16. scanning electron microscopy
- 17. electron beam induced current
- 18. Langmuir Blodgett
- 19. Scanning Surface Probe Microscopy
- 20. Yagi
- 21. Goodman
- 22. Leonenko
- 23. Goryl
- 24. Graham

مراجع

- [1] M. Nonnenmacher, M.P. Oboyle, H.K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. ۲۹۲۱ (۱۹۹۱) Δλ.
- [Y] W. Melitz, J.Shen, A. C. Kummel, S.b Lee, Surface Science Reports (Y-1) (Y-11) 89.
- [٣] www.tut.fi.
- [۴] C. Sommerhalter, T. Glatzel, T.W. Matthes, A. Jager-Waldau, M.C. Lux-Steiner, Appl. Surf. Sci. ۲۶۳ (۲۰۰۰) ۱۵۷.
- [ $\Delta$ ] C.Barth, C.R. Henry, Nanotechnology  $7 \cdot \cdot \gamma$ ) 1 (Y) S1 $\Delta \Delta$ .
- [۶] T. Glatzel, S. Sadewasser, R. Shikler, Y. Rosenwaks, M.C. Lux-Steiner, Mat. Sci.Eng. B 1TA (T • T) 1 T.
- [Y] G.H. Enevoldsen, T. Glatzel, M.C. Christensen, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. (۲۰۰۸) ۱۰۰ ۲۳۶۱۰۴.
- [ $\Lambda$ ] T. Arai, M. Tomitori, Phys. Rev. Lett.  $ragin (r \cdot \cdot r) qr$ .
- [9] K. Okamoto, K. Yoshimoto, Y. Sugawara, S. Morita, Appl. Surf. Sci. 17A.(T.T.) TI.
- [1.] S. Kitamura, M. Iwatsuki, Appl. Phys. Lett. ٣١۵۴ (١٩٩٨) ٧٢.
- [11] S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki, C.B. Mooney, Appl. Surf. Sci. TTT (T...) 10V.
- [17] K. Okamoto, Y. Sugawara, S. Morita, Appl. Surf.Sci. TA1 (T. T) 1AA.
- [17] A. Sasahara, C.L. Pang, H. Onishi, J. Phys. Chem. B 17014 (T. 9) 11.
- [14] S. Sadewasser, P. Jelinek, C.K. Fang, O. Custance, Y. Yamada, Y. Sugimoto, M. Abe, S. Morita, Phys. Rev. Lett. 799107 (7009) 107.
- [16] K. Nakayama, T. Shiota, Surf. Interface Anal.  $\lambda\lambda\delta$  ( $\tau \cdot \cdot \lambda$ )  $f \cdot \cdot$
- [19] Y. Sugawara, T. Uchihashi, M. Abe, S. Morita, Appl. Surf. Sci. ۳۷۱ (1999) 14.
- [1Y] A. Huijser, J. Vanlaar, T.L. Vanrooy, Surf. Sci. 477 (1977) 87.
- [1A] T. Miyazaki, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, T. Horiuchi, K. Matsushige and H. Yamada; J.Appl.Phys., 1740-7, 99, 700-0
- [19] L. Burgi, H. Sirringhaus and R. H. Friend, Appl.Phys. Lett., ۲۹۱۳, ۸۰, ۲۰۰۲.
- [Y.] K. P. Puntambekar, P. V. Pesavento, and C. D. Frisbie, Appl. Phys.Lett., ۵۵۳۹, ۸۳, ۲۰۰۳.
- [71] V. Palermo, M. Palma, P. Samori, Adv. Mater. 140, 14, 70.9.
- [ $\gamma\gamma$ ] D. Fichou, J. Mater. Chem.  $\delta\gamma\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ .
- [YT] D. Byron, A. Mataharu, R. Wilson, G. Wright, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81, 1996.
- ۲۴] V. de Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, Y. H. Geerts, Langmuir, ۲۰۰۶ ۷۷۹۸, ۲۲.

[Y6] A. Abbadie, G. Hamaide, D. Mariolle, M. Chaupin, F. Brunier, E. Martinez, and J. Mähliß ...J. Appl. Phys. , 111 (1) (56917)

[19] Patrick Mesquida, Andreas Stemmer; Microelectronic Engineering ۶۷۴–۶۷۱ (۲۰۰۲) ۶۲–۶۱

[YY] Z. Leonenko . Langmuir ۱۰۱۳۹-۲۲:۱۰۱۳۵

[γΛ] UMUT BOSTANCI; DEVELOPMENT OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY SYSTEM AND KELVIN PROBE MICROSCOPY SYSTEM FOR USE IN SEMICONDUCTOR NANOCRYSTAL CHARACTERIZATION, THESIS, AUGUST γ···γ

[19] Y. Rosenwaks, R. Shikler, T. Glatzel, S. Sadewasser, Phys. Rev. B • AGTT• (T•• F) V•

- [r.] S. Saraf, Y. Rosenwaks ; Surface Science r. a) avr) Lra-Lra
- [٣1] S. Belaidi, P. Girard, G. Leveque, J. Appl. Phys. 1. Tr (1997) A1
- [٣٢] T.Takahashi, T. Matsumoto, S. Ono; Ultramicroscopy٩۶٧–٩۶٣(٢٠٠٩)) ٩

[٣٣] W.Richard Bowen, N.Hilal, Atomic Force Microscopy , Elsevier \st edition ٢٠٠٩

[*r***<sup>***r***</sup>] Principles of the Kelvin Probe Force Microscopy, I.R. Jankov, I.D. Goldman, R.N. Szente, Revista Brasileira de Ensino de Fsica, vol.** *r***, no. <b>***f*, Dezembro, *r*....

[٣۵] Leanna C. Giancarlo and George W. Flynn , Annual Review of Physical Chemistry Vol. , ٣٣۶-٢٩٧ : ۴٩ ١٩٩٨.

- [79] R. Shikler, T. Meoded, N. Fried, B. Mishori, Y. Rosenwaks, J. Appl. Phys. 1.V (1999) AF.
- [*v*] S.V. Kalinin, A. Gruverman (Eds.), Scanning Probe Microscopy, Springer, New York, *v*.*v*.
- [T. Glatzel, S. Sadewasser, M.C. Lux-Steiner, Appl. Surf. Sci. AF (T. T).
- [٣٩] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafstrom, L.M. Eng, Phys. Rev. B 176474 (٢٠٠۵) ٧1.
- [+] L. Nony, F. Bocquet, C. Loppacher, T. Glatzel, Nanotechnology 194014 (1009) 10.
- [F1] F. Krok, K. Sajewicz, J. Konior, M. Goryl, P. Piatkowski, M. Szymonski, Phys. Rev. B TT&FTY (T · · A) YV.
- [47] C. Barth, C.R. Henry, J. Phys. Chem. C 747 (7...9) 117.
- [**fr**] H.J. Leamy, J. Appl. Phys. 1917) **Dr**) RD1.
- [FF] S. Gunther, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova, Prog. Surf. Sci. 1AV (T. T) V.
- [4] J.C. Gonzalez, K.L. Bunker, P.E. Russell, Appl. Phys. Lett. 1697 (7...) V9.
- [49] H. Luth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, 4th ed., Springer, Berlin, 7....
- [FY] W. Monch, Semiconductor Surfaces and Interfaces, Ynd ed., Springer, Berlin, 1996.

[۴٨] D.P. Woodruff, T.A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, Cambridge, 1948.

- [4] S. Sadewasser, C. Leendertz, F. Streicher, M.C. Lux-Steiner, Nanotechnology T. 9) T. ).
- [1] K.Yagi, M. Fujihira, Applied Surface Science ۴۱۱-۱۵۷:۴۰۵
- [۵1] T.Goodman Langmuir ۲۰: ۳۶۸۴: ۳۶۸۹.
- [27] C.R. Henry, Appl. Surf. Sci. 727 (7...) 194.
- [ar] M. Goryl, J.J. Kolodziej, F. Krok, P. Piatkowski, B. Such, M. Szymonski, Microelectron. Eng. ۳۹۴ (۲۰۰۵) ۸۱.
- $[\Delta F]$  H.G. Boyen, et al., Science  $\Delta TT (T \cdot T) T 9 V$ .
- [۵۵] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F.J. Giessibl, G. Meyer, Science ۳۲۴
- [69] C. Barth, C.R. Henry, Appl. Phys. Lett. Tating (T. 9) A9.
- [av] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 89 (1996) 96.
- [ $\Delta\Lambda$ ] A. L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Chem. Rev. YTA (199 $\Delta$ ) 9 $\Delta$ .
- [69] A. Sasahara, K.Hiehata, H. Onishi, Catal. Surv. Asia 9 (۲۰۰۹) ۱۳.