

Oddziaływanie elektrostatyczne ostrza z powierzchnią w kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych



Krzysztof Sajewicz
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński

Praca doktorska
Promotor: Prof. dr hab. Jerzy Konior
Kraków 2012

Podziękowania

Pragnę w tym miejscu serdecznie podziękować przede wszystkim Panu Profesorowi doktorowi habilitowanemu Markowi Szymońskiemu za umożliwienie mi wykonywania pracy w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii.

Ogromne podziękowania chciałbym złożyć mojemu Promotorowi, Profesorowi doktorowi habilitowanemu Jerzemu Koniorowi za sprawowanie nade mną opieki naukowej, a także za okazaną mi cierpliwość, dzięki której praca ta powstała.

Dziękuję Panu Profesorowi doktorowi habilitowanemu Franciszkowi Krokowi za owocne dyskusje dotyczące kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych.

Dziękuję również Panu magistrowi inżynierowi Piotrowi Piątkowskiemu, który zawsze służył mi pomocą w sprawach praktycznych.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy zagadnień związanych z modelowaniem teoretycznym sił działających na próbnik skanujący mikroskopu sił atomowych. Ze względu na ogromną złożoność tematu skupiono się na modelowaniu sił elektrostatycznych działających na próbnik (ostrze skanujące) mikroskopu pracującego w modzie bezkontaktowym. Oddziaływanie elektrostatyczne, z uwagi na swój długozasięgowy charakter, wnosi największy przyczynek do efektywnej siły oddziaływania pomiędzy ostrzem a badaną powierzchnią. W pracy zastosowano geometryczny model ostrza, wymiarami i kształtem zbliżony do rzeczywistego. Zbadano oddziaływanie ostrze–powierzchnia dla niejednorodnych rozkładów elektrostatycznego potencjału powierzchniowego. Zbadano wpływ nanoostrza na uzyskiwane wartości sił ostrze–powierzchnia dla różnych rozkładów potencjału. Zaproponowano nowy sposób geometrycznej dekonwolucji kształtu ostrza na podstawie danych eksperymentalnych dotyczących pomiarów dla wysp potencjału o różnych rozmiarach. Dokonano obliczeń rozdzielczości skanowania dla układu dwóch wysp potencjału i porównania tych obliczeń z wynikami eksperymentalnymi. Przeprowadzono wstępne obliczenia problemu odwrotnego w ramach przyjętego modelu, dla sztucznych i rzeczywistych (pochodzących z eksperymentu) rozkładów elektrostatycznego potencjału powierzchniowego.

Spis treści

Spis treści	iii
Spis rysunków	vi
Lista symboli i skrótów	ix
1 Wprowadzenie	1
2 Panorama technik doświadczalnych z perspektywy opisu teoretycznego	4
2.1 Mikroskopia skanującego próbnika jako ważne narzędzie badawcze układów fizycznych	4
2.2 Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)	6
2.2.1 Zasada działania urządzenia	7
2.2.2 Zastosowanie w badaniach naukowych i technice	7
2.3 Mikroskopia sił atomowych (AFM)	8
2.3.1 Budowa i zasada działania mikroskopu	9
2.3.2 Mody pracy AFM: kontaktowy i bezkontaktowy	10
2.3.3 Zastosowanie w badaniach naukowych i technice	13
2.4 Kelwinowska mikroskopia sił atomowych (KPFM)	14
2.4.1 Historia	15
2.4.2 Różnica potencjałów kontaktowych CPD	15
2.4.3 Zasada działania KPFM	16
2.4.4 Zastosowania, główne prace i zasadnicze wyniki eksperymentalne	18
2.4.5 Teoria związana z badaniami metodą kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych	20
2.4.5.1 AM-AFM - mod modulacji amplitudy	20
2.4.5.2 FM-AFM - mod modulacji częstotliwości	22

3	Siły elektrostatyczne w mikroskopii kelwinowskiej	26
3.1	Rodzaje sił w układzie ostrze–powierzchnia	26
3.2	Rola i znaczenie sił elektrostatycznych	29
3.3	Przykładowe wyniki eksperymentalne mikroskopii KPFM	29
4	Teoretyczne wyznaczanie wartości sił elektrostatycznych w układzie ostrze–powierzchnia	31
4.1	Wprowadzenie	31
4.2	Przegląd metod stosowanych do obliczania sił	32
4.2.1	Metoda ładunków obrazowych	32
4.2.2	Metoda funkcji Greena	34
4.2.3	Metoda elementów skończonych	35
4.2.4	Uogólniona metoda ładunków obrazowych	36
4.2.5	Metoda pojemnościowa	36
4.2.6	Metoda elementów brzegowych	37
4.2.7	Metoda ładunków powierzchniowych	38
4.2.8	Podsumowanie omówionych metod	42
4.3	Rozszerzona metoda ładunków powierzchniowych	43
4.3.1	Formalizm rozszerzonej metody SCM	43
4.3.1.1	Funkcje rozkładów potencjału	44
4.3.2	Niejednorodne rozkłady potencjału	46
4.3.3	Model ostrza i powierzchni	46
4.3.4	Zastosowane przybliżenia do obliczania V_{bias}	48
4.3.4.1	Model statyczny	48
4.3.4.2	Liniowy model dynamiczny	49
4.3.4.3	Nieliniowy model dynamiczny	50
5	Wyniki symulacji i porównanie ich z eksperymentem	52
5.1	Układ numer 1: skok potencjału	52
5.1.1	Definicja	52
5.1.2	Uzyskane wyniki	54
5.1.3	Porównanie z eksperymentem	54
5.2	Układ numer 2: pas potencjału	55
5.2.1	Definicja	55
5.2.2	Uzyskane wyniki	55
5.3	Układ numer 3: wyspa potencjału	56
5.3.1	Definicja	56
5.3.2	Uzyskane wyniki	58
5.3.3	Porównanie z eksperymentem	58
5.4	Zbadanie wpływu obecności dźwigni na uzyskane wartości V_{bias} . .	62
5.5	Porównanie przybliżeń: gradientowego i całkowego	63

5.5.1	Wpływ nanoostrza	66
5.6	Dedukcja parametrów geometrycznych ostrza z wykresu V_{bias} . . .	66
5.7	Analiza rozdzielczości w układzie dwóch wysp	68
6	Problem odwrotny w mikroskopii kelwinowskiej	72
6.1	Sformułowanie problemu odwrotnego	72
6.2	Najważniejsze uzyskane rezultaty	73
6.3	Formalizm przeprowadzonych obliczeń	75
6.3.1	Filtry Wienera	76
6.4	Uzyskane wyniki	77
6.4.1	Obliczenia dla teoretycznej mapy KPFM	77
6.4.2	Analiza eksperymentalnego skanu KPFM	78
6.5	Podsumowanie wykonanych badań i dalsze perspektywy	82
7	Podsumowanie pracy i wnioski	83
7.1	Rezultaty poszczególnych części pracy	83
7.2	Problemy nie rozwiązane i plan dalszych badań	85
A	Opis metody obliczeniowej	87
A.1	Sposoby przygotowania i modyfikacji danych	87
A.1.1	Obliczenia w przybliżeniu statycznym	88
A.1.2	Obliczenia w przybliżeniu gradientowym	89
A.1.3	Obliczenia w przybliżeniu całkowym	89
A.1.4	Obliczenia inverse problem	90
	Literatura	92

Spis rysunków

2.1	Podział technik SPM	5
2.2	Schemat układu doświadczalnego AFM.	9
2.3	Dźwignia AFM	10
2.4	Schemat dynamicznego AFM	13
2.5	Schemat eksperymentu KPFM.	17
2.6	Amplituda F_z jako funkcja napięcia	19
2.7	Amplituda jako funkcja częstości	22
4.1	Schemat układu w metodzie SCM	40
4.2	Schemat ostrza użytego do symulacji	47
4.3	Poglądowy schemat modelu ostrza	48
4.4	Δf w funkcji napięcia	51
5.1	V_{bias} dla rozkładu skokowego	53
5.2	Pas 10 nm potencjału 1 V	56
5.3	Pas 100 nm potencjału 1 V	57
5.4	Mapa V_{bias} dla wyspy 10×10 nm	59
5.5	$V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ dla wysp 5 i 10 nm	60
5.6	$V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ jako funkcja rozmiaru wyspy	61
5.7	Schemat dźwigni i ostrza do obliczeń porównawczych	63
5.8	$V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ i $V_{\text{bias}}^{(\text{grad})}$, wyspa $a = 5$ nm	64
5.9	$V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ i $V_{\text{bias}}^{(\text{grad})}$, wyspa $a = 10$ nm	65
5.10	$V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$, obliczenia i eksperyment	67
5.11	Obliczenia $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ dla dwóch wysp	69
5.12	Dwie wyspy - wynik eksperymentalny	70
5.13	Optymalizacja parametru zbliżenia d/a	71
6.1	Porównanie forward i inverse problem	73
6.2	Inverse problem - rozkład teoretyczny	79
6.3	Inverse problem - rozkład doświadczalny	81

Lista symboli i skrótów

Δf	Przesunięcie częstotliwości drgań dźwigni w KPFM
ρ_x	Przestrzenna rozdzielczość skanowania
τ	Stała czasowa drgań tłumionych dźwigni
A	Amplituda drgań ostrza
A_H	Stała Hamakera
$d_{\min}$	Odległość minimalnego zbliżenia ostrza do powierzchni
f_0	Częstotliwość drgań własnych dźwigni
F_{ts}	Siła oddziaływania pomiędzy ostrzem a powierzchnią
F_{vdW}	Siła van der Waalsa
k	Stała sprężystości dźwigni
k_B	Stała Boltzmanna
k_e	Efektywna stała sprężystości dźwigni
L_{tip}	Wysokość modelowego ostrza
Q	Dobroć dźwigni jako układu drgającego
r_{nano}	Promień nanoostrza
R_{tip}	Promień górnej półkuli ostrza
r_{tip}	Promień dolnej półkuli ostrza
V_{ac}	Amplituda napięcia zmiennego na ostrzu KPFM
V_{bias}	Potencjał korygujący ostrza

LISTA SYMBOLI I SKRÓTÓW

$V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$	Potencjał korygujący ostrza w modelu statycznym
$V_{\text{bias}}^{(\text{grad})}$	Potencjał korygujący ostrza w liniowym modelu dynamicznym
$V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$	Potencjał korygujący ostrza w nieliniowym modelu dynamicznym
V_{CPD}	Potencjał kontaktowy
V_{dc}	Wartość napięcia stałego przyłożonego do ostrza KPFM
V_{vdW}	Potencjał van der Waalsa
W_{surface}	Praca wyjścia materiału powierzchni
W_{tip}	Praca wyjścia materiału ostrza
ϵ_0	Przenikalność elektryczna próżni
ω_0	Częstość kątowna drgań własnych dźwigni
AFAM	Mikroskopia sił akustycznych
AFM	Mikroskopia sił atomowych
AM-AFM	Mod modulowanej amplitudy w mikroskopii nc-AFM
BEM	Metoda elementów brzegowych
c-AFM	Mikroskopia sił atomowych w trybie kontaktu
CPD	Różnica potencjałów kontaktowych
DFM	Dynamiczna mikroskopia sił atomowych
EFM	Mikroskopia sił elektrostatycznych
FFM	Mikroskopia sił tarcia
FM-AFM	Mod modulowanej częstotliwości w mikroskopii nc-AFM
GICM	Uogólniona metoda ładunków obrazowych
KPFM	Kelwinowska mikroskopia sił atomowych
MFM	Mikroskopia sił magnetycznych
nc-AFM	Bezkontaktowa mikroskopia sił atomowych

LISTA SYMBOLI I SKRÓTÓW

SCM	Metoda ładunków powierzchniowych
SICM	Skaningowa mikroskopia przewodności jonowej
SNOM	Mikroskopia optyczna bliskiego pola
SPM	Mikroskopia skanującego próbnika
SThM	Skaningowa mikroskopia termiczna
STM	Skaningowa mikroskopia tunelowa
UHV	Ultrawysoka próżnia

Rozdział 1

Wprowadzenie

Celem tej pracy jest pokazanie możliwości jakie daje rozszerzona metoda ładunków powierzchniowych [1] pod względem analizy wyników obrazowania powierzchni z niejednorodnym rozkładem potencjału. Wiele istniejących prac teoretycznych (których przedstawienie zawarte jest w rozdziale 4 niniejszej pracy) ogranicza się do rozważania jednorodnych powierzchniowo rozkładów potencjału, ewentualnie zawierających skok. Natomiast rozkłady niejednorodne są bardziej zbliżone do rzeczywistych. W wielu eksperymentach dotyczących umieszczania określonej substancji chemicznej na powierzchni innej substancji, pojawiają się charakterystyczne niejednorodne struktury, tzw. „wyspy” [2, 3]. Struktury te tworzą się w wyniku procesów fizykochemicznych na powierzchni (wzrost monowarstw i tzw. tarasów monoatomowych).

Niniejsza praca zawiera analizę teoretyczną takich rozkładów badanych metodami kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych. Technika ta, szczegółowo omówiona w podrozdziale 2.4, jest odmianą bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych nc-AFM (omówionej w punkcie 2.3.2). Umożliwia ona pomiar różnicy prac wyjścia materiałów ostrza skanującego i próbki. Przeprowadzono szereg obliczeń teoretycznych dla układu ostrze–próbka w KPFM dla kilku charakterystycznych konfiguracji i stosując geometrię ostrza jak najbardziej zbliżoną do rzeczywistej. Dokonano również porównania tych obliczeń z eksperymentem.

Praca składa się z siedmiu rozdziałów oraz dodatku, wliczając w to niniejszy wstęp. Następne rozdziały zawierają następującą treść:

Rozdział drugi jest omówieniem technik eksperymentalnych mikroskopii skanującego próbnika, SPM, istotnych z punktu widzenia wykonywanych obliczeń. Podano podstawowe informacje dotyczące mikroskopii STM (skaningowej mikroskopii tunelowej), AFM (mikroskopii sił atomowych) i KPFM (kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych). Omówiono historię odkrycia, budowę, tryby pracy i zasady działania mikroskopów SPM, natomiast w przypadku mikroskopii KPFM, będącej głównym przedmiotem niniejszej rozprawy, zamieszczono również opis

teoretyczny dwóch stosowanych w niej modów pracy.

Rozdział trzeci zawiera przegląd najważniejszych rodzajów sił, jakie działają w układzie ostrze–powierzchnia w typowych warunkach eksperymentalnych. Zauważono w nim znaczenie sił elektrostatycznych, ponieważ siły te odgrywają najistotniejszą rolę w badaniach kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych oraz w innych tego typu technikach, takich jak mikroskopia sił elektrostatycznych. Dokonano również przeglądu wybranych prac eksperymentalnych, w których istotną rolę odgrywają siły elektrostatyczne.

Rozdział czwarty poświęcono opisowi metod teoretycznych, jakie służą modelowaniu sił elektrostatycznych działających pomiędzy ostrzem skanującym a próbką. Składa się on z dwóch części. W części pierwszej zawarto przegląd najważniejszych stosowanych obecnie metod przybliżonych mających zastosowanie do obliczania sił elektrostatycznych ostrze–powierzchnia. Część druga rozdziału czwartego zawiera opis metody użytej w niniejszej pracy, czyli rozszerzonej metody ładunków powierzchniowych. Metoda ta oraz wyniki numerycznego obliczania siły ostrze–powierzchnia zostały wcześniej opublikowane w czasopiśmie *Journal of Applied Physics* [1]. W części drugiej rozdziału czwartego omówiono również model ostrza zastosowany w obliczeniach i podano jego parametry geometryczne. Ponadto zostały zdefiniowane trzy rodzaje przybliżeń, jakie są stosowane w symulacjach teoretycznych eksperymentów KPFM; statyczne (gdzie obliczana jest jedynie siła oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy ostrzem a próbką), liniowe dynamiczne lub gradientowe, gdzie oblicza się gradient siły elektrostatycznej ostrze–próbka, oraz nieliniowe dynamiczne, zwane także całkowym, gdzie do obliczenia przesunięcia częstotliwości Δf stosuje się całkowanie wyrażenia na siłę elektrostatyczną po całym zakresie drgań ostrza.

Rozdział piąty, będący centralnym rozdziałem niniejszej rozprawy, poświęcono wynikom symulacji i porównaniu tych wyników z eksperymentem. Znacząca część wyników zaprezentowanych w tym rozdziale została opublikowana w czasopiśmie *Japanese Journal of Applied Physics* [4]. Opisano w nim rodzaje rozkładów potencjału jakie zastosowano w obliczeniach: skok z wartości 0 do wartości 1 V, pasy potencjału, oraz kwadratowe wyspy o różnych rozmiarach. Z uwagi na to, że w niniejszych obliczeniach nie uwzględniono dźwigni na której zamocowane jest ostrze skanujące, zbadano czy dla założonych w pracy parametrów ostrza wpływ obecności tej dźwigni na wyniki obliczeń jest znaczący. Następnie opisano wyniki porównania przybliżeń: gradientowego i całkowego oraz wpływ nanoostrza, czyli małej, nanometrowej wielkości końcówki ostrza, która modeluje pojedynczy zaadsorbowany atom lub cząsteczkę, co jest częstym przypadkiem w rzeczywistych eksperymentach. W rozdziale zawarto także wyniki obliczeń dla wysp kwadratowych o różnych rozmiarach (wyniki częściowo opublikowane w *Physical Review B* [5]), które mogą posłużyć do rozwinięcia nowych metod dekonwolucji, bez potrzeby używania tzw. *funkcji rozkładu punktowego* (ang.

point spread function), szeroko stosowanej w przypadku metod dekonwolucji wykorzystujących splot wspomnianej funkcji z funkcją odpowiedzi KPFM. Ostatnia grupa wyników zamieszczonych w rozdziale piątym dotyczy analizy rozdzielczości dla pary wysp potencjału, leżących w różnych od siebie odległościach. Wyniki tych obliczeń sugerują dobrą zgodność z odpowiednimi doświadczeniami, gdzie obserwowano grupy wysp na powierzchni i wyznaczono graniczną rozdzielczość.

Rozdział szósty poświęcony jest zagadnieniu tzw. *problemu odwrotnego* w KPFM, jego opisowi teoretycznemu i sposobom obliczania rozkładu CPD dla zadanego sygnału KPFM, jakie zostały zastosowane w niniejszej pracy. W rozdziale zawarto także przedstawienie i analizę wyników obliczeń dla problemu odwrotnego, zarówno w najprostszym przypadku (dla zadanych z góry rozkładów elektrostatycznego potencjału powierzchniowego), jak i dla rzeczywistych skanów KPFM wziętych z eksperymentu. Wyniki te nie zostały jeszcze opublikowane, ponieważ użyta tu metoda wymaga udoskonalenia, by można było analizować szerszą klasę rozkładów potencjału.

Siódmy, ostatni rozdział, został poświęcony na podsumowanie i dyskusję uzyskanych wyników, a także omówienie nie rozwiązanych problemów oraz plan dalszych badań. Dodatek na końcu pracy zawiera opis oprogramowania, jakie zostało w tym celu stworzone.

Rozdział 2

Panorama technik doświadczalnych z perspektywy opisu teoretycznego

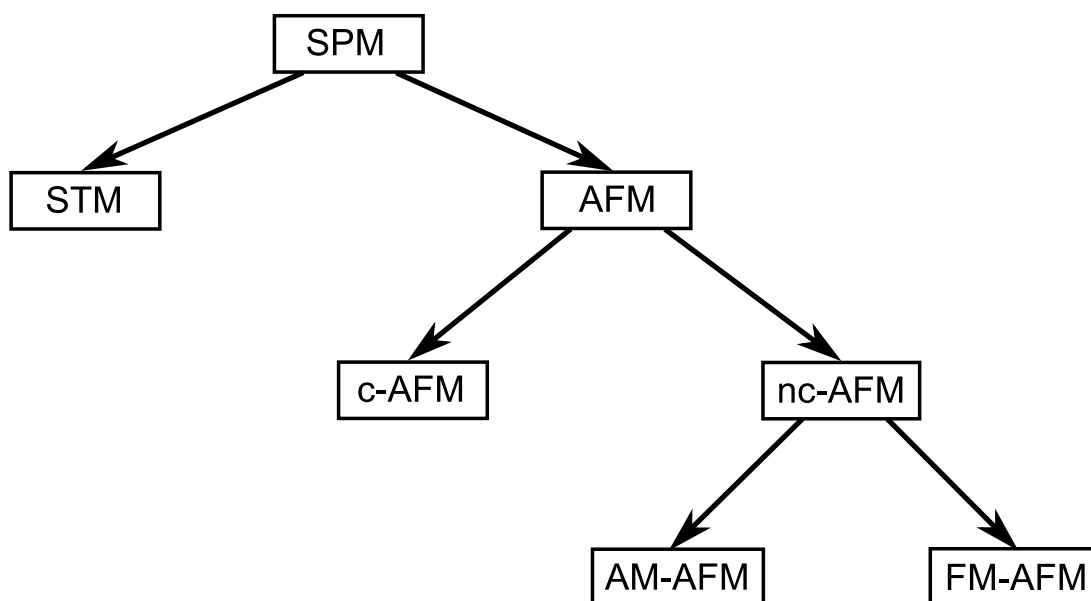
2.1 Mikroskopia skanującego próbnika jako ważne narzędzie badawcze układów fizycznych

Wynalezienie mikroskopów STM (ang. Scanning Tunneling Microscope) [6] (w 1981 roku) i AFM (ang. Atomic Force Microscope) [7] (w 1985 roku) było początkiem nowej gałęzi techniki badawczej nazwanej mikroskopią skanującego próbnika, SPM (ang. Scanning Probe Microscopy) [8]. W technice tej próbnik skanujący (w kształcie stożkowego lub prostopadłościennego ostrza o rozmiarach nanometrowych) oddziałuje z powierzchnią, co po przetworzeniu przez komputer daje obraz topograficzny badanej próbki. Implikuje to możliwość bardzo wielu zastosowań w różnych dziedzinach nauki i techniki. Umożliwiło to powstanie interdyscyplinarnej dziedziny o nazwie nanotechnologia, łączącej w sobie metody i techniki takich nauk jak fizyka, chemia i biologia, a także metody inżynieryjne.

Technika SPM umożliwia obrazowanie powierzchni różnych materiałów z rozdzielczością atomową [9], a także manipulacje pojedynczymi atomami [10]. Rośnie zrozumienie natury i szczegółów oddziaływań jakie występują w procesach skanowania i manipulacji na powierzchniach, umożliwiło rozszerzenie zastosowań tych technik poza tradycyjnie rozumiane pola badań podstawowych w fizyce czy chemii. Przykładowo szeroko stosuje się je w biologii i medycynie [11].

W tym rozdziale zawarto zwięzłe przedstawienie technik SPM, ograniczając się do zgrubnego ich podziału, zaprezentowanego na rysunku 2.1. Zgodnie z tym podziałem, mikroskopia skanującego próbnika dzieli się na technikę STM, związaną z pomiarem prądu tunelowego, oraz technikę AFM, związaną z pomiarem różnego rodzaju sił (mechanicznych, elektrostatycznych czy magnetycznych) działających na ostrze skanujące. Technika AFM umożliwia pracę w kontakcie (c-AFM, opi-

2.1. MIKROSKOPIA SKANUJĄCEGO PRÓBNIKA JAKO WAŻNE NARZĘDZIE BADAWCZE UKŁADÓW FIZYCZNYCH



Rysunek 2.1: Podział technik SPM uwzględniający tryby pracy.

sana w punkcie 2.3.2) i przy braku kontaktu z powierzchnią (nc-AFM, opisaną w punkcie 2.3.2). W bezkontaktowym trybie pracy nc-AFM można rozróżnić mod modulacji amplitudy AM-AFM (omówiony w punkcie 2.4.5.1), oraz mod modulacji częstotliwości FM-AFM (omówiony w punkcie 2.4.5.2). Techniki te mogą być używane w szerokim spektrum środowisk pomiarowych, takich jak powietrze [7], różne rodzaje gazów [12], ciecze [13] czy w próżni [14]. Obrazowanie w cieczach umożliwia pomiary żywych tkanek biologicznych. Zakres zastosowań obejmuje również niskie (poniżej 100 K) [15] oraz wysokie temperatury pracy [16].

Ogromne możliwości zastosowań wspomnianych technik spowodowały ich specjalizację nie tylko związaną z zastosowaniami naukowymi, lecz również przemysłowymi. Istnieje obecnie bardzo wiele rodzajów specjalistycznych technik mikroskopii SPM przeznaczonych do badania różnych właściwości powierzchni, więc w poniższym wyliczeniu podaje się tylko niektóre z nich:

- mikroskopia sił tarcia, FFM (ang. friction force microscopy), w której mierzona jest siła tarcia pomiędzy ostrzem a powierzchnią [17],
- kelwinowska mikroskopia sił, KPFM (ang. Kelvin probe force microscopy), która umożliwia pomiar różnicy potencjałów kontaktowych między materiałami ostrza i próbki [18],
- mikroskopia sił elektrostatycznych, EFM (ang. electrostatic force micro-

2.2. SKANINGOWA MIKROSKOPIA TUNELOWA (STM)

scopy), gdzie mierzy się siłę oddziaływania elektrostatycznego ładunków elektrycznych ostrza i powierzchni [19],

- mikroskopia sił magnetycznych, MFM (ang. magnetic force microscopy), w której wykorzystuje się pomiar siły oddziaływania momentów magnetycznych materiałów ostrza i próbki, w celu badania właściwości magnetycznych próbki [20],
- mikroskopia optyczna bliskiego pola, SNOM (ang. scanning near field optical microscopy), gdzie specjalnie ukształtowane włókno światłowodowe skanuje powierzchnię w odległości ułamka długości użytej fali światła co pozwala na ominięcie ograniczeń wynikających z kryterium Abbego [21],
- mikroskopia sił akustycznych, AFAM (ang. scanning force acoustic microscopy) [22],
- skaningowa mikroskopia termiczna, SThM (ang. scanning thermal microscopy) [23],
- skaningowa mikroskopia przewodności jonowej, SICM (ang. scanning ion conductance microscopy) [24].

Techniki oparte na mikroskopii skanującego próbnika przyczyniły się do niezwykłego przeobrażenia nauki o powierzchni. Nie będąc ograniczonymi znaną od ponad stulecia barierą Abbego [25], związaną z minimalnym rozmiarem struktur, które mogą być obserwowane przy użyciu światła widzialnego (dyfrakcja uniemożliwia poznanie szczegółów badanego obiektu mniejszych niż około połowa długości fali światła użytego do obserwacji), dały one tysiącom badaczy na całym świecie dostęp do świata atomów i skal rzędu pojedynczych nanometrów. Dzięki temu od ponad dwudziestu lat ma miejsce nieustający postęp nie tylko w zakresie zrozumienia szczegółów budowy i oddziaływań na powierzchniach, ale również w różnego rodzaju zastosowaniach technicznych [26].

W kolejnych rozdziałach opisano w skrócie mikroskopie STM oraz AFM, a następnie skupiono się na jednym z modów mikroskopii AFM, tzw. modzie bezkontaktowym, ze szczególnym uwzględnieniem mikroskopii KPFM.

2.2 Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)

Skaningowy mikroskop tunelowy należy do rodziny mikroskopów SPM. Umożliwia on pomiary z rozdzielczością atomową, przy wykorzystaniu efektu tunelowego, w którym elektrony przepływają pomiędzy dwoma przewodnikami (ostrze skanujące i próbka) przez warstwę izolatora (próżnia).

2.2. SKANINGOWA MIKROSKOPIA TUNELOWA (STM)

Mikroskop STM został wynaleziony przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera w 1982 roku w laboratorium badawczym IBM w Zurychu [6, 9]. Skonstruowanie takiego urządzenia wynikało z potrzeby badań bardzo cienkich, nanometrowych warstw różnych materiałów. Uczeni za swój rewolucyjny wynalazek zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w 1986 roku. Od czasu wynalezienia, STM zapoczątkował bardzo intensywny rozwój całej gałęzi fizyki, opartej na mikroskopii SPM.

2.2.1 Zasada działania urządzenia

Ostrze mikroskopu STM (zwykle jest to kryształ wolframu) jest uformowane w kształcie stożka, na końcu którego znajduje się pojedynczy atom. Odległość ostrza od powierzchni jest rzędu kilku angstromów, natomiast przyłożone napięcie – kilku woltów. Dzięki temu, pomimo bariery w postaci izolatora (powietrze lub próżnia), elektrony są w stanie tunelować pomiędzy ostrzem a powierzchnią w wyniku emisji polowej. Prąd tunelowy jest zwykle rzędu 0.1 – 10 nA. Bardzo wysoka zdolność rozdzielcza w kierunku pionowym (na osi z układu współrzędnych) uzyskiwana jest z powodu wykładniczej zależności pomiędzy natężeniem prądu tunelowego a odległością ostrze–próbka. Zależność ta opisana jest wzorem 2.1:

$$I(z) \sim e^{-k\sqrt{2\phi}z}, \quad (2.1)$$

gdzie k jest stałą, z jest odległością pomiędzy końcówką (atorem) ostrza a próbka, natomiast ϕ jest pracą wyjścia elektronu z powierzchni. Z kolei wysoką zdolność rozdzielczą w kierunkach poziomych (w płaszczyźnie x,y) uzyskuje się poprzez zastosowanie ostrych ostrzy skanujących, które są wytwarzane w specjalnym procesie technologicznym w taki sposób, że zakończone są pojedynczym atorem.

Pomiar polega na skanowaniu wybranej próbki z jednoczesnym utrzymywaniem natężenia prądu tunelowego na stałym poziomie $I_0 = \text{const}$. Gdy mierzony prąd tunelowy zaczyna różnić się od tej wartości, wówczas mechanizm piezoelektryczny przesuwaa ostrze skanujące do pozycji, w której $I(z) = I_0$. Dane dotyczące ruchu ostrza przetwarzane są przez komputer – tworzona jest mapa lokalnych zmian gęstości elektronowej próbki.

2.2.2 Zastosowanie w badaniach naukowych i technice

Z uwagi na to, że w mikroskopie STM badany jest prąd tunelowy, głównymi materiałami używanymi do badań są przewodniki. Istnieje możliwość badania izolatorów, jednakże mogą to być co najwyżej warstwy monoatomowe, które „urośli” na kryształach metalicznych. Badanie zależności prądu tunelowego od napięcia

2.3. MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (AFM)

ostrze-próbka, pozwala uzyskać informacje na temat lokalnej gęstości stanów elektronowych. Oprócz badania struktury elektronowej powierzchni, STM może służyć również do modyfikacji powierzchni na poziomie pojedynczych atomów. Gdy do igły mikroskopu przyłożyć większe napięcie niż podczas skanowania, możliwe staje się oderwanie pojedynczych atomów zaadsorbowanych na powierzchni [10].

Można wyróżnić trzy mody pracy w trybie manipulacji na powierzchni [27]: tryb ciągnięcia, tryb pchania oraz tryb ślizgania. W trybie ciągnięcia wykorzystuje się siłę przyciągającą pomiędzy ostrzem a zaadsorbowanym atomem. Ostrze w pierwszej fazie jest zbliżane do adatomu, a następnie przesuwane poziomo. Gdy natężenie prądu tunelowego spadnie poniżej pewnej wartości krytycznej, następuje przeskok atomu o stałą sieci, do sąsiedniego położenia. Tryb pchania jest analogiczny do poprzedniego, z tym, że wykorzystywana jest siła odpychająca. W trybie ślizgania ostrze umieszczone jest blisko powierzchni. Wówczas adatom zbliża się do powierzchni ostrza. Po przesunięciu ostrza do nowego położenia i zwiększeniu odległości, adatom przeskakuje znowu na powierzchnię próbki.

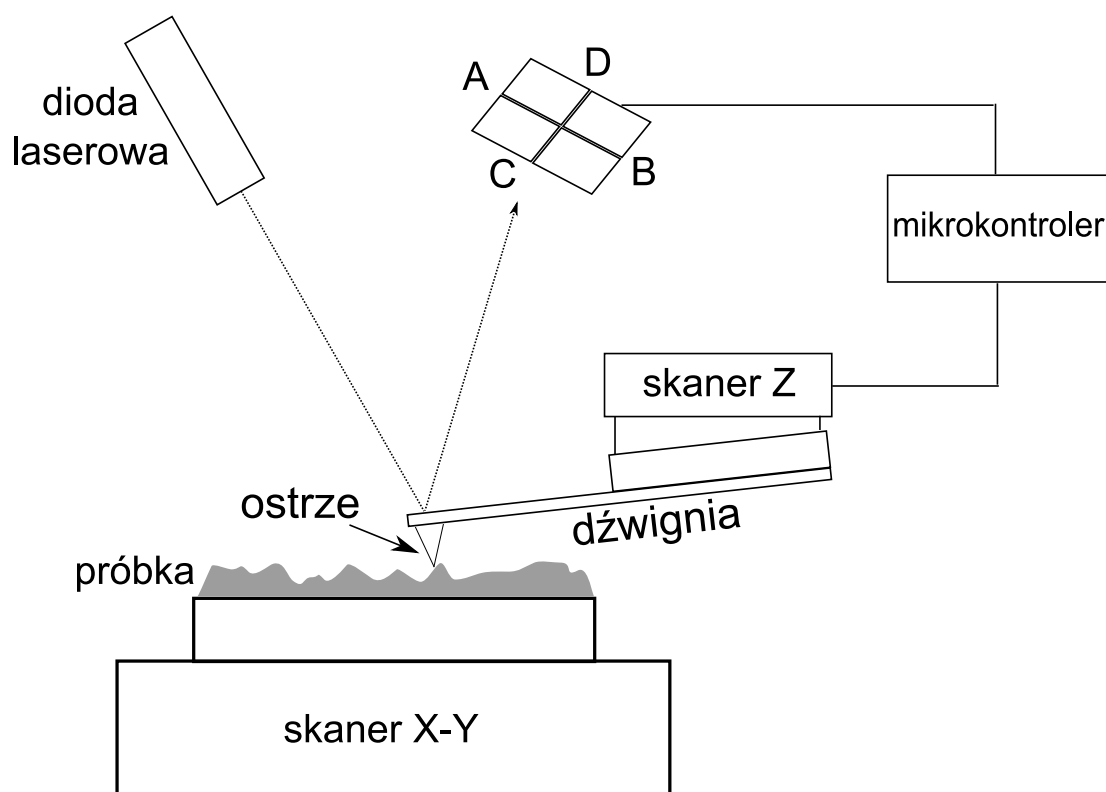
Pomimo wielu zalet jakie posiada technika STM, ma ona również ograniczenia, związane głównie z interpretacją uzyskiwanych obrazów. Mapy te są rezultatem konwolucji obrazu topograficznego oraz lokalnej gęstości stanów elektronowych, i w pewnych przypadkach mogą być trudne w analizie. Z tego powodu często stosuje się połączenie techniki STM oraz innych rodzajów mikroskopii skanującego próbki. W następnym rozdziale omówiona zostanie technika AFM.

2.3 Mikroskopia sił atomowych (AFM)

W roku 1986 został wynaleziony przez G.Binniga [7] i współpracowników mikroskop sił atomowych, AFM. Wykorzystanie tego urządzenia umożliwiło poznanie wielu niezwykłych właściwości powierzchni różnych materiałów, a także ogromnie przyspieszyło postęp w badaniach powierzchni ciał stałych, układów biologicznych i innych. Przyrząd ten umożliwia obrazowanie powierzchni badanych układów z rozdzielczością atomową i jest wykorzystywany również w technice, m.in. w badaniach dla przemysłu mikro- i nanoelektronicznego [26].

W mikroskopie sił atomowych (AFM) próbnikiem jest ostrze skanujące, osadzone na jednym końcu dźwigni (Rys. 2.3). Ostrze to przesuwane jest po powierzchni badanego materiału. W przeciwieństwie jednak do omówionego wcześniej mikroskopu STM, parametrem kontrolnym jest siła oddziaływania ostrza z powierzchnią. Przy pomocy układu czujników elektronicznych zbierana jest informacja o odchyleniu dźwigni od położenia równowagi, co w połączeniu z danymi dotyczącymi współczynnika sprężystości dźwigni, na której zamocowane jest ostrze, daje informację o sile oddziaływania pomiędzy ostrzem a próbką.

2.3. MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (AFM)



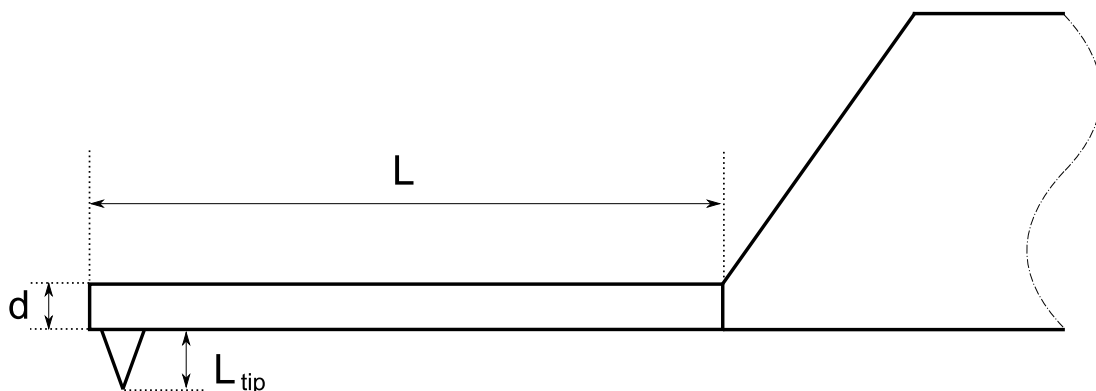
Rysunek 2.2: Schemat układu doświadczalnego AFM.

2.3.1 Budowa i zasada działania mikroskopu

Na rysunku 2.2 przedstawiony został schemat układu doświadczalnego AFM. Wiązka światła laserowego z diody laserowej odbija się od górnej powierzchni dźwigni, a następnie oświetla czterosegmentową fotodiodę, przy pomocy której można odczytać informację na temat odchylenia dźwigni od położenia równowagi. Regulacja wysokości ostrza nad powierzchnią odbywa się przy użyciu piezoskanera Z, sterowanego przez mikrokontroler.

Pomiar siły pomiędzy ostrzem a badaną powierzchnią dokonywany jest przy użyciu mechanicznego skanera – dźwigni. Jest to rodzaj belki o długości rzędu 200 mikrometrów. Do dźwigni przymocowane jest ostrze w kształcie stożka lub graniastosłupa ostrego z końcówką o promieniu krzywizny porównywalnym z odległościami międzyatomowymi. Zbliżając dźwignię do próbki na niewielką odległość, obserwuje się jej odkształcenie wynikające z oddziaływania pomiędzy ostrzem a powierzchnią. Istnieje wiele metod, przy użyciu których można wykryć odkształcenie dźwigni z rozdzielczością nanometrową lub subnanometrową. Należą do

2.3. MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (AFM)



Rysunek 2.3: Schemat poglądowy i wymiary dźwigni używanej w mikroskopie AFM.

nich: pomiar prądu tunelowego [7], pomiar przy pomocy lasera i fotodetektorów [28], metody interferometryczne [29] i oparte o efekt piezoelektryczny [30].

Pierwotnie jako materiał dźwigni użyto złotej folii z diamentową końcówką jako ostrzem [7]. Obecnie elementy te produkowane są z krzemu [31] lub Si_3N_4 [32] przy pomocy specjalistycznego procesu wytwarzania. Na rysunku 2.3 został przedstawiony schemat typowej dźwigni używanej w eksperymentach AFM. Dźwignia o długości $L \approx 100 \mu\text{m}$ i grubości $d \approx 1 \mu\text{m}$, zakończona ostrzem o długości $L_{\text{tip}} \approx 10 \mu\text{m}$, jest przymocowana do makroskopowego kawałka krzemu. Górna jej część pokryta jest warstwą metaliczną.

Mikroskop AFM może pracować w dwóch trybach: w trybie stałej odległości i w trybie stałej siły. W trybie stałej odległości ostrze skanujące utrzymywane jest na stałej średniej wysokości nad badaną powierzchnią. Stosowany jest on raczej dla bardzo płaskich powierzchni, bez zniekształceń topograficznych, które mogłyby odkształcić albo całkowicie uszkodzić ostrze. W związku z powyższym, częściej stosowanym trybem pracy jest tryb stałej siły, zwany także trybem stałego oddziaływania. Zastosowanie tego trybu umożliwia elektroniczny układ sprzężenia zwrotnego (sterowany mikrokontrolerem), który tak reguluje odległość ostrza od powierzchni, by utrzymać stałą wartość siły oddziaływania pomiędzy ostrzem a próbką. Dzięki temu możliwe jest skanowanie powierzchni o zmiennej topografii, np. wysp atomowych lub obcych cząsteczek na powierzchni kryształu, a także układów biologicznych.

2.3.2 Mody pracy AFM: kontaktowy i bezkontaktowy

Ostrze mikroskopu sił atomowych może pracować w dwóch reżimach, inaczej modach pracy; w modzie kontaktowym (w skrócie c-AFM; gdy fizycznie do-

2.3. MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (AFM)

tyka badanej powierzchni) i modzie bezkontaktowym (w skrócie nc-AFM; gdy drga zadaną częstotliwością, zbliżając się na pewną minimalną odległość od powierzchni). Gdy ostrze jest zbliżane do powierzchni badanej próbki, działa na nie siła przyciągająca, której źródłem jest siła van der Waalsa, zwykle w połączeniu z siłą elektrostatyczną. Przy dalszym zbliżaniu, siła działająca na ostrze zmienia się na silnie odpychającą, wynikającą z działania zasady wykluczania Pauliego; dochodzi wówczas do przekrywania się chmur elektronowych materiałów ostrza i próbki.

Wyżej wspomniane mody pracy są także często określane jako *statyczny* i *dynamiczny* AFM [33]. Poniżej dokonano krótkiej charakterystyki obydwu modów pracy.

Statyczny AFM

Stacyjny AFM, określany także skrótem c-AFM (ang. contact AFM), jest modelem pracy mikroskopu, w którym ostrze jest w fizycznym kontakcie z powierzchnią. Zgodnie ze schematem układu doświadczalnego przedstawionym na rysunku 2.2, odkształcenie dźwigni jest rejestrowane przy pomocy układu czterech fotodiod. Siła sprężystości dźwigni może być obliczona na podstawie prawa Hooke'a:

$$F_c = -k\delta_c, \quad (2.2)$$

gdzie k jest stałą sprężystości dźwigni, zaś δ_c jest odkształceniem dźwigni. Typowe wartości tej stałej dla dźwigni AFM wynoszą 0.01–1 N/m. Siła sprężystości dźwigni jest równoważona przez siłę oddziaływania ostrze-próbka F_{ts} :

$$F_{ts} = k(d - z), \quad (2.3)$$

gdzie d jest aktualną odległością ostrze-próbka, zaś z jest odległością ostrze-próbka przy braku wychylenia dźwigni.

Oprócz standardowej techniki pomiarowej polegającej na skanowaniu wybranego obszaru próbki w płaszczyźnie XY , wykonywane są także pomiary siły w zależności od odległości ostrze-próbka. Technika ta, zwana *spektroskopią sił*, pozwala uzyskać krzywe siła-odległość, które są szczególnie przydatne w analizie właściwości próbek biologicznych.

Dynamiczny AFM

Dynamiczny AFM, często określany skrótem nc-AFM (ang. non contact AFM), polega na umieszczeniu ostrza na pewnej niewielkiej wysokości nad powierzchnią próbki i wprawieniu go w drgania. Fakt zawieszenia ostrza na pewnej

2.3. MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (AFM)

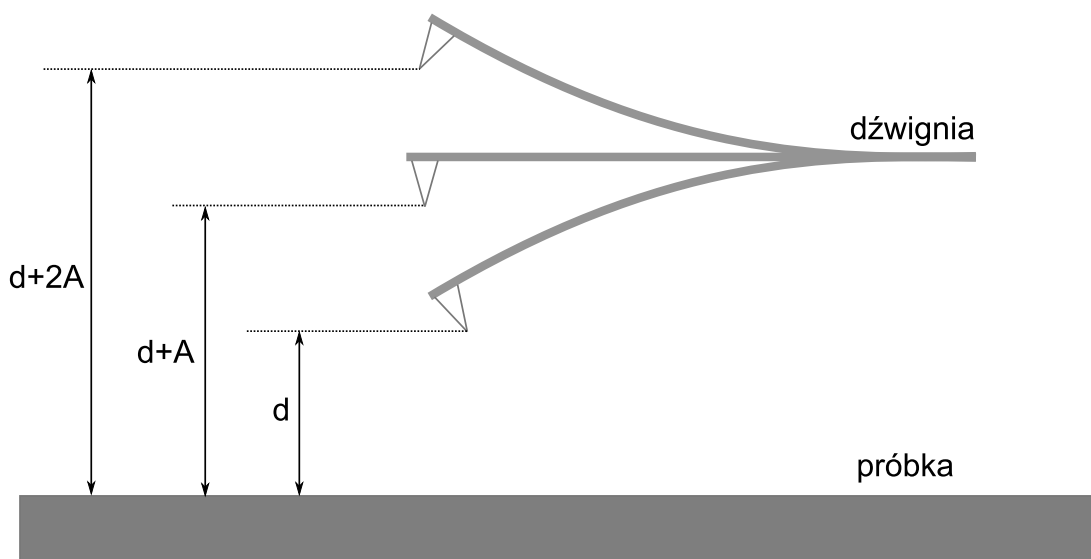
wysokości oraz pracy przy braku fizycznego kontaktu ma znaczenie, gdy badane próbki są wrażliwe na uszkodzenia mechaniczne. Taki tryb pracy został wprowadzony do badań w roku 1987 [34]. W stosunku do historycznie wcześniejszej techniki statycznego AFM, mod dynamiczny charakteryzuje się większą czułością skanowania (możliwość pomiaru mniejszych sił), a także możliwością łatwego odseparowania szumu termicznego.

Dodatkowym czynnikiem zwiększającym popularność techniki bezkontaktowej jest możliwość uzyskania rozdzielczości atomowej [35, 36], przy podobnej jakości uzyskiwanego obrazu jak w technice STM, gdzie wielkością zmieniającą się według topografii lub lokalnych własności elektronowych badanej próbki jest prąd tunelowy [37]. Jednak teoretyczny opis różnych sił występujących pomiędzy ostrzem a próbką jest bardziej skomplikowany niż opis prądu tunelowego w mikroskopie STM. Poza siłami krótkozasięgowymi, których wartości szybko maleją wraz ze wzrostem odległości ostrze-próbka, występują tam również oddziaływania długozasięgowe, takie jak omówione w rozdziale 3 siły van der Waalsa oraz oddziaływania elektrostatyczne, które silnie wpływają na uzyskiwane obrazy badanych powierzchni.

W dynamicznym modzie pracy, którego schemat przedstawiony jest na rysunku 2.4, dźwignia jest pobudzana do drgań z częstotliwością drgań własnych. W wyniku tego uzyskuje się szereg parametrów, których kontrolowanie pozwala poprzez pętle sprzężenia zwrotnego zobrazować topografię badanej powierzchni. Parametrami tymi są częstotliwość, amplituda oraz przesunięcie fazowe drgań dźwigni.

Można obecnie wyróżnić dwie główne techniki dynamicznego AFM, mianowicie mikroskopię sił atomowych z modulacją amplitudy (AM-AFM) [34, 38], oraz mikroskopię sił atomowych z modulacją częstotliwości (FM-AFM) [39]. W modzie modulacji amplitudy (określanym również jako *tapping-mode*), dźwignia jest pobudzana do drgań w pobliżu swojej częstotliwości drgań własnych. Amplituda A oscylacji dźwigni jest używana w układzie sprzężenia zwrotnego jako parametr do pomiaru zmian topografii na powierzchni próbki. Oprócz amplitudy do pomiaru właściwości powierzchni w modzie AM może być użyte również przesunięcie fazowe pomiędzy siłą wymuszającą drgania a rzeczywistymi drganiami ostrza. W modzie modulacji częstotliwości dźwignia jest pobudzana do drgań ze stałą amplitudą (od kilku do kilkudziesięciu nm), oraz z częstotliwością jego drgań własnych. Częstotliwość rezonansowa drgań ostrza zależy od sił działających pomiędzy ostrzem a powierzchnią próbki. Zmiany przesunięcia częstotliwości, Δf , pomiędzy mierzoną częstotliwością rezonansową a częstotliwością drgań własnych dźwigni tworzą mapę topograficzną badanej powierzchni. Większość eksperymentów FM-AFM jest przeprowadzana w ultrawysokiej próżni (UHV, ang. Ultra High Vacuum), natomiast eksperymenty AM-AFM przeprowadzane są w większości w powietrzu lub w cieczach.

2.3. MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (AFM)



Rysunek 2.4: Dynamiczny AFM. Ostrze drga z częstością drgań własnych dźwigni. d jest odległością minimalnego zbliżenia ostrza do powierzchni, A jest amplitudą drgań ostrza.

2.3.3 Zastosowanie w badaniach naukowych i technice

Technika AFM umożliwia pomiary z rozdzielczością nanometrową różnych rodzajów materiałów (metali, półprzewodników i izolatorów) praktycznie z pominięciem preparatyki próbek. Technika AFM znalazła szerokie zastosowania w wielu różnych obszarach badawczych, w tym nanotechnologii i biotechnologii. Przy pomocy tej techniki uzyskano wysokiej rozdzielczości obrazy cząsteczki DNA, białek i polimerów [40, 41, 42, 43, 44]. Uzyskano również prawdziwą atomową zdolność rozdzielczą przy obrazowaniu powierzchni półprzewodników i izolatorów [35, 45, 36]. Tryb bezkontaktowy AFM został użyty do pomiarów powierzchni półprzewodników typu AIIIIV [46]. Oprócz tego, dynamiczna mikroskopia sił atomowych (DFM), umożliwia modyfikację powierzchni w skali nanometrowej [47].

W naukach biologicznych bardzo ważną techniką jest tzw. spektroskopia sił AFM. Polega ona na pomiarze sił w funkcji odległości ostrze-powierzchnia. Osiągane jest to poprzez zbliżanie i oddalanie ostrza od powierzchni w kierunku osi z . Otrzymuje się wówczas tzw. krzywe siła-odległość. Przykładowo zmierzono w ten sposób siły wiązań ligand-receptor. Wymaga to umieszczenia na ostrzu zadanej cząsteczki, która wiąże się z badanym białkiem czy polimerem. Otrzymane w ten sposób krzywe histerezy, złożone z dwóch gałęzi, dla zbliżania i oddalania od

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

powierzchni, pozwalają oszacować siłę wiązań chemicznych [48]. Ilustracją możliwości jakie daje zastosowanie technik AFM w badaniach biologicznych mogą być wykonane w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii UJ pomiary zmian właściwości czerwonych krwinek, poddanych działaniu czynników chemicznych [49].

Głównym polem zastosowań mikroskopii AFM jest obrazowanie powierzchni, czyli tworzenie trójwymiarowych map topografii badanego materiału. Innym przykładem zastosowań jest pomiar rozmiarów przestrzennych różnych obiektów (cząsteczek i zaadsorbowanych atomów) umieszczonych na powierzchni. Kolejny przykład to tworzenie map właściwości fizycznych badanych powierzchni; w szczególności map potencjału elektrostatycznego, co zostanie omówione szczegółowo w dalszej części pracy.

2.4 Kelwinowska mikroskopia sił atomowych (KPFM)

Kelwinowska mikroskopia sił atomowych, KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) została wynaleziona w roku 1991 [18]. Jest to odmiana mikroskopii AFM, oparta na modzie bezkontaktowym nc-AFM. Technika ta umożliwia obrazowanie topografii powierzchni jednocześnie z rozkładem elektrostatycznego potencjału powierzchniowego badanej próbki. Osiągane jest to poprzez eliminację oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy dźwignią i powierzchnią w wyniku kompensacji zdefiniowanej niżej różnicy potencjałów kontaktowych, V_{CPD} . By uzyskać taką kompensację, należy przy pomocy elektronicznego układu sprzężenia zwrotnego podać stałe napięcie o określonej wartości pomiędzy ostrze i próbkę, tzw. *potencjał korygujący*.

Potencjał korygujący (V_{bias}) jest to wielkość fizyczna opisująca taką wartość potencjału elektrostatycznego ostrza, która minimalizuje wartość siły elektrostatycznej ostrze-próbka. Na ostrze mikroskopu, znajdujące się nad próbką o pewnym potencjale, działa siła elektrostatyczna proporcjonalna w przybliżeniu do odwrotności kwadratu odległości ostrze-próbka. Przykładając odpowiedni potencjał do ostrza, można zminimalizować siłę elektrostatyczną (w przypadku statycznym, przy braku drgań ostrza) jak i gradient tej siły (w tzw. liniowym przypadku dynamicznym, omówionym w niniejszej pracy). Gdy drgające ostrze KPFM przesuwane jest od punktu do punktu nad badaną powierzchnią, uzyskane potencjały korygujące dla każdego z tych punktów odzwierciedlają mapę różnic potencjałów kontaktowych CPD (Contact Potential Difference), pomiędzy materiałami ostrza i próbki [18, 50, 2, 51, 52].

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

2.4.1 Historia

Metoda kelwinowska została zaproponowana po raz pierwszy w 1898 roku przez słynnego szkockiego uczonego, sir Williama Thomsona (który po uzyskaniu tytułu lorda nazywany był lordem Kelvinem). Wygłosił on wówczas odczyt pod tytułem *Contact electrification of metals* [53]. Metoda przez niego zaproponowana jest po ponad stu latach wciąż wykorzystywana jako podstawowa metoda wyznaczania pracy wyjścia dla metali. Polega na połączeniu elektrycznym dwóch przewodników oraz pomiarze przepływu ładunku z jednego materiału do drugiego. W oryginalnym eksperymencie lord Kelvin użył dwóch metalowych tarcz oraz czułego elektroskopu ze złotymi tasiemkami (złoto przez swoją kowalność daje się walcować na niezwykle cienkie folie, a ponadto doskonale przewodzi prąd). Po połączeniu elektrycznym metalowych tarcz, elektrony z materiału o mniejszej pracy wyjścia będą przemieszczać się w kierunku materiału o większej pracy wyjścia. Proces ten będzie zachodził aż do momentu wyrównania się poziomów Fermiego w obu materiałach. Powstająca w ten sposób różnica elektrycznych potencjałów kontaktowych pomiędzy obydwoma materiałami przewodzącymi jest proporcjonalna do różnicy ich prac wyjścia.

Ładunek elektryczny zrównujący poziomy Fermiego wyraża się wzorem (w przybliżeniu kondensatora płaskiego): $q = C \times CPD$, gdzie C jest pojemnością kondensatora złożonego z tych dwóch materiałów, zaś CPD jest zdefiniowaną niżej różnicą potencjałów kontaktowych. Z uwagi na trudności techniczne związane z pomiarem prądu pojemnościowego (czyli ładunku równoważącego poziomy Fermiego, który przepłynął w jednostce czasu), lord Kelvin zaproponował spolaryzowanie układu dodatkowym napięciem U , wprowadzenie jednej z okładek kondensatora w drgania z określoną częstotliwością i amplitudą i pomiar prądu. Natężenie przepływającego wówczas prądu jest proporcjonalne do napięcia pomiędzy okładkami kondensatora: $I \sim U + CPD$. Podanie napięcia kompensującego równego $U = -CPD$ spowoduje że natężenie prądu będzie równe zeru. Wówczas, znając CPD oraz mając daną pracę wyjścia jednego z materiałów, można wyznaczyć wartość pracy wyjścia drugiego materiału.

2.4.2 Różnica potencjałów kontaktowych CPD

Różnica potencjałów kontaktowych pomiędzy dwoma metalami jest zjawiskiem wynikającym z istnienia pracy wyjścia elektronu. Jego wytłumaczenie opiera się na modelu gazu elektronów swobodnych. Jeżeli dwa różne metale są w kontakcie elektrycznym, wówczas pomiędzy punktami leżącymi tuż na zewnątrz powierzchni tych metali istnieje różnica potencjałów, zwana *różnicą potencjałów kontaktowych* CPD (ang. *Contact Potential Difference*). Zwykle wielkość ta jest rzędu 1 V i nie zależy od rozmiaru i kształtu przewodników, zależy natomiast od ich rodzaju

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

i stanu ich powierzchni. Sposób połączenia obydwu metali nie ma znaczenia; mogą być one stopione, zetknięte, połączone przewodem z materiału trzeciego lub nawet oddzielone od siebie odpowiednio cienką warstwą materiału będącego izolatorem, w którym będzie zachodził proces tunelowania elektronów. Potencjał kontaktowy powstaje również dla metali oddzielonych warstwą próżni. Przy powierzchni każdego z metali wytwarza się wówczas atmosfera gazu elektronów swobodnych generowanych przez emisję termiczną.

Różnica potencjałów kontaktowych rozważana w niniejszej pracy odnosi się do substancji będących ze sobą w kontakcie elektrycznym i w tej samej temperaturze. Różnica temperatur spowodowałaby bowiem dodatkowe efekty termoelektryczne.

Istnienie różnicy potencjałów kontaktowych między metalami zostało odkryte po raz pierwszy przez Voltę. W późniejszym okresie zajmowali się nim Maxwell, Heaviside i lord Kelvin. Metoda pomiaru CPD zastosowana przez Kelvina jest stosowana do tej pory. W praktyce, zamiast CPD stosuje się tzw. *potencjał kontaktowy* V_{CPD} , będący potencjałem elektrycznym badanej próbki, w sytuacji, gdy praca wyjścia materiału ostrza jest znana.

2.4.3 Zasada działania KPFM

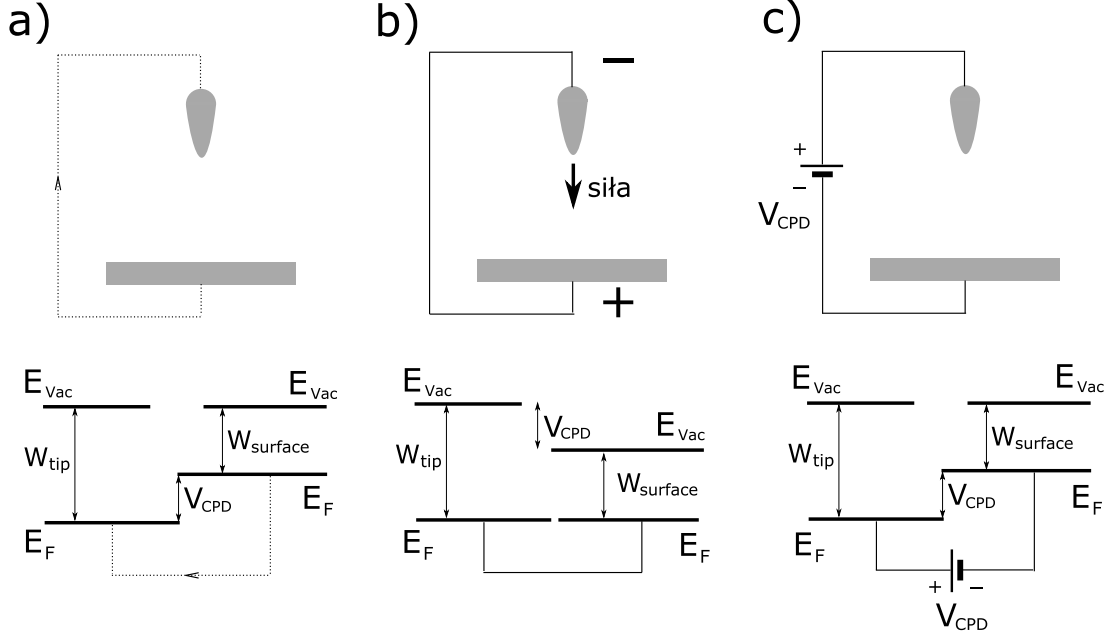
W KPFM odpowiednikiem kondensatora płaskiego używanego w oryginalnym eksperymencie lorda Kelvina jest drgająca dźwignia zakończona ostrzem (jako jedna okładka) oraz badana próbka (jako druga okładka). Zamiast pomiaru prądu pojemnościowego dokonuje się pomiaru siły elektrostatycznej pomiędzy oscylującym ostrzem i próbką.

Podczas eksperymentu, ostrze umieszczone na pewnej niewielkiej wysokości nad powierzchnią próbki, drga z częstością drgań własnych dźwigni f_0 , ze stałą amplitudą. Cały układ umieszczony jest w wysokiej próżni, aby zapobiec zderzeniom z cząsteczkami powietrza i osadzaniu wolnych atomów. Skaner przesuwając ostrze na stałej wysokości nad powierzchnią próbki, utrzymując stałe przesunięcie częstotliwości Δf . Jest to wspomniany we wcześniejszym rozdziale mod modulacji częstotliwości, FM-AFM uzupełniony układem elektronicznym umożliwiającym eliminację oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy ostrzem a próbką poprzez kompensację V_{CPD} , czyli tzw. mod FM-KPFM. Wartość mierzonego przesunięcia częstotliwości jest proporcjonalna do gradientu siły [54]:

$$\Delta f \sim f_0 \frac{\partial F_z}{\partial z}. \quad (2.4)$$

Wspomniana wcześniej różnica potencjałów kontaktowych CPD jest zdefiniowana następująco:

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)



Rysunek 2.5: Schemat eksperymentu KPFM.

$$CPD = \frac{W_{tip} - W_{surface}}{e}, \quad (2.5)$$

gdzie W_{tip} i $W_{surface}$ odpowiadają pracom wyjścia odpowiednio ostrza i próbki, zaś e jest wartością ładunku elementarnego. Jeśli dane dwa materiały ostrza i próbki nie są połączone elektrycznie, ich poziomy energetyczne próżni są sobie równe, lecz poziomy Fermiego tych materiałów dzieli odległość równa eV_{CPD} . Jeśli materiały te zostaną połączone elektrycznie, nastąpi przepływ elektronów, który wyrówna poziomy Fermiego, Rys. 2.5a). Powierzchnie ostrza i próbki w wyniku tego połączenia ładują się elektrycznie z przeciwnymi znakami i pojawia się siła elektrostatyczna działająca na ostrze, Rys. 2.5b). Siłę tę można zmniejszyć do zera poprzez przyłożenie pomiędzy ostrze i próbkę napięcia równego V_{CPD} , Rys. 2.5c).

W praktyce w eksperymentach KPFM, pomiędzy ostrze i próbkę przykładane jest napięcie zmienne V_{ac} o częstotliwości zmian $\omega = 2\pi f$ [50]. Najprostsze przybliżenie traktuje układ ostrze-próbka jako kondensator płaski, gdzie jedna z okładek odpowiada za ostrze, druga zaś za próbkę. W przybliżeniu tym wartość siły elektrostatycznej (jej składowej prostopadłej do powierzchni próbki) wynosi:

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

$$F_z = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega t)]^2, \quad (2.6)$$

gdzie C jest pojemnością dwuokładowego kondensatora 'ostrze+próbka', V_{dc} jest wartością napięcia stałego, zaś V_{ac} amplitudą napięcia zmiennego (która jest zwykle rzędu 1 V). Wówczas składowa siły o częstotliwości ω wynosi:

$$F_z^\omega = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega t). \quad (2.7)$$

Składowa ta jest rejestrowana za pomocą wzmacniacza i na jego wyjściu generowane jest stałe napięcie proporcjonalne do $V_{dc} - V_{CPD}$. Napięcie to jest jednocześnie wejściem dla układu tzw. regulatora kelwinowskiego. Generuje on napięcie V_{dc} , które kompensuje różnicę potencjałów kontaktowych pomiędzy ostrzem a aktualnie skanowanym punktem powierzchni.

Zależność amplitudy siły elektrostatycznej F_z od podawanego na próbkę napięcia ilustruje rysunek 2.6. Gdy napięcie $V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t$ będzie miało wartość powodującą minimalizację amplitudy oscylującej siły F_z , wówczas składowa stała będzie równa różnicy potencjałów kontaktowych: $V_{dc} = V_{CPD}$. Napięcie to jest w każdym punkcie skanowania zbierane przez komputer i tworzy dwuwymiarową mapę V_{CPD} .

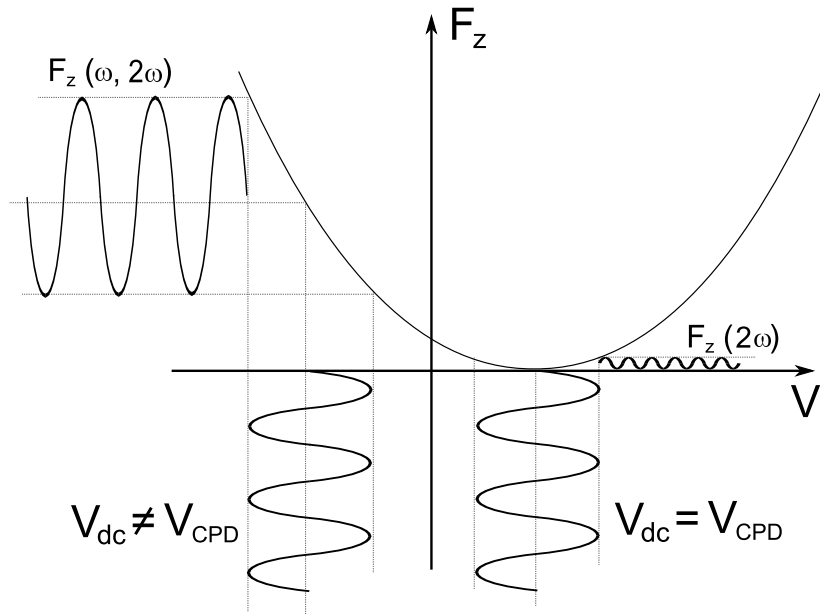
W rezultacie eksperymentu KPFM otrzymuje się dwie mapy powierzchni, mapę topografii oraz mapę rozkładu CPD, czyli *lokalnego* potencjału powierzchniowego. Minimalizacja siły elektrostatycznej do zera w każdym skanowanym punkcie powoduje, że wkład do obrazu topograficznego wnoszą pozostałe oddziaływania – siła van der Waalsa oraz oddziaływanie krótkiego zasięgu, czyli chemiczne.

Uzyskiwane rozkłady napięć V_{CPD} są wartościami względnymi, ponieważ zwykle wartość pracy wyjścia materiału ostrza jest nieznana. Aby uzyskać wartości bezwzględne, należy dokonać kalibracji ostrza, skanując powierzchnię o znanej wartości pracy wyjścia.

2.4.4 Zastosowania, główne prace i zasadnicze wyniki eksperymentalne

Rozdzielczość powierzchniowa możliwa do uzyskania w technice opartej na mikroskopii SPM związana jest ściśle z rozmiarem próbника skanującego (ostrza). W konsekwencji także w technice KPFM możliwe jest obrazowanie lokalnego potencjału elektrostatycznego w skali pojedynczych nanometrów z rozdzielczością energetyczną kilku milielektronowoltów [55, 56, 57]. Ta niezwykła czułość sondy

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)



Rysunek 2.6: Zależność amplitudy siły elektrostatycznej F_z od podawanego na próbkę napięcia $V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t$. W ogólnym przypadku (gdy $V_{dc} \neq V_{CPD}$) oscylująca siła F_z będzie miała składową o częstotliwości ω oraz składową o częstotliwości 2ω . Gdy $V_{dc} = V_{CPD}$, amplituda siły oscylującej jest bliska zeru, pozostaje tylko składowa o częstotliwości 2ω .

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

Kelvina pozwala badać różne rodzaje materiałów, nie tylko metale. W zakres dostępny eksperymentom wchodzi również różnego rodzaju stopy, półprzewodniki [58, 59], izolatory a nawet próbki biologiczne [60, 61].

Szczególny charakter techniki KPFM wynika z możliwości *jednoczesnego* pomiaru topografii powierzchni oraz rozkładu V_{CPD} . Oznacza to możliwość badania bardzo złożonych powierzchni, na przykład tzw. heterostruktur - dzięki obrazowaniu kontrastu chemicznego możliwe jest rozróżnienie podkładu od naniesionych warstw, co w metodzie opartej na modzie dynamicznym AFM jest zwykle bardzo trudne do uzyskania.

KPFM jest kluczową techniką w badaniu lokalnych właściwości elektrostatycznych powierzchni, w szczególności struktur powierzchniowo niejednorodnych. W pracach [3, 62] pokazano, że dzięki technice KPFM możliwe jest obrazowanie zmian lokalnego potencjału elektrostatycznego związanego z pojedynczymi stopniami atomowymi. Technika ta jest używana także do badania wpływu ultracienkich warstw na wartość pracy wyjścia materiału [63, 51], do wyznaczania ruchliwości nośników ładunku w urządzeniach opartych o struktury organiczne [64], do badania właściwości urządzeń fotowoltaicznych zbudowanych z materiałów nieorganicznych [65, 66] oraz ogniw słonecznych [67, 68]. W wielu przypadkach pomiar lokalnych właściwości elektrostatycznych powierzchni może być skorelowany z mapą topografii powierzchni otrzymaną w tym samym czasie [63, 65, 69, 70]. Istnieje również możliwość pomiaru właściwości pojedynczych cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni [51], dipoli powierzchniowych i powierzchniowego transferu ładunku [68].

2.4.5 Teoria związana z badaniami metodą kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych

2.4.5.1 AM-AFM - mod modulacji amplitudy

W modzie modulacji amplitudy AM-AFM, parametrem kontrolnym dla układu sprzężenia zwrotnego jest amplituda drgań ostrza. Oznaczając chwilowe wychylenie ostrza z położenia równowagi jako q , można opisać ruch ostrza (zilustrowany na rysunku 2.4) przez przybliżenie jednowymiarowe drgającej masy m na sprężynie o współczynniku sprężystości k . Wówczas równanie ruchu ma postać:

$$m\ddot{q} + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{q} + kq = F_{ts} + F_0 \cos(\omega t), \quad (2.8)$$

gdzie F_0 jest amplitudą, a ω częstością kątową siły wymuszającej, F_{ts} jest siłą oddziaływania pomiędzy ostrzem a powierzchnią, Q jest dobrocią dźwigni zaś ω_0 jest częstością kątową drgań własnych ostrza.

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

Przy braku oddziaływań ostrze-powierzchnia, równanie 2.8 opisuje model jednowymiarowego oscylatora harmonicznego z tłumieniem. Rozwiązaniem ogólnym tego równania jest [71]:

$$q = A \cos(\omega t - \phi) + B e^{-\frac{t}{\tau}} \cos(\omega_r t + \beta), \quad (2.9)$$

gdzie ω_r jest rezonansową częstością kątową dźwigni w ruchu tłumionym [72], ϕ jest różnicą faz pomiędzy siłą wymuszającą a drganiem ostrza, zaś τ jest stałą czasową drgań tłumionych dźwigni. Amplituda drgań ostrza w przybliżeniu harmonicznym jako funkcja częstości kątowej siły wymuszającej jest dana wzorem:

$$A(\omega) = \frac{F_0/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega\omega_0}{Q})^2}}. \quad (2.10)$$

W przybliżeniu harmonicznym potencjał ma kształt paraboliczny i jest proporcjonalny do q^2 . Wtedy siła oddziaływania ostrze-powierzchnia rośnie liniowo z wychyleniem ostrza q , zaś gradient tej siły jest stały. Zatem można napisać, że siła oddziaływania pomiędzy ostrzem a powierzchnią wynosi:

$$F_{ts} = \left(\frac{dF_{ts}}{dz} \right) q + const. \quad (2.11)$$

Podstawiając równanie 2.11 do równania 2.8, otrzymuje się zmodyfikowaną stałą sprężystości dźwigni, tzw. *efektywną stałą sprężystości* k_e :

$$k_e = k - \frac{dF_{ts}}{dz}. \quad (2.12)$$

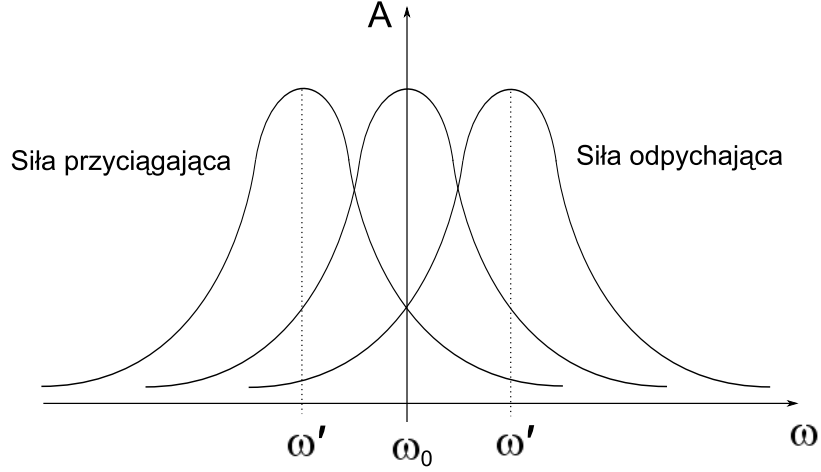
Wówczas zmieniona rezonansowa częstość kątowa dźwigni jest dana wzorem:

$$\omega' = \sqrt{\frac{k_e}{m}} = \sqrt{\frac{k - \frac{dF_{ts}}{dz}}{m}}. \quad (2.13)$$

Przybliżenie harmoniczne obowiązuje dla małych wychyleń ostrza z położenia równowagi i wówczas małe zmiany częstości rezonansowej mogą być obliczone ze wzoru 2.13. Znak ω' określa to, czy siła ostrze-powierzchnia jest siłą odpychającą czy przyciągającą. Zostało to zilustrowane na rysunku 2.7. W przypadku częstości rezonansowej większej od częstości drgań własnych dźwigni siła ostrze-powierzchnia jest siłą odpychającą, zaś w przeciwnym przypadku – przyciągającą.

Aby uzyskać maksymalną czułość zmian amplitudy drgań ostrza, należy wysterować dźwignię z taką częstością, przy której funkcja $A(\omega)$ (równanie 2.10)

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)



Rysunek 2.7: Zależność amplitudy drgań ostrza od częstości kątowej siły wymuszającej. Siła przyciągająca zmniejsza a siła odpychająca zwiększa częstotliwość rezonansową drgań dźwigni.

ma największy spadek. Zachodzi to dla częstości $\omega_m \simeq \omega_0 (1 \pm 1/\sqrt{8Q})$ [34]. Wówczas zmiana amplitudy ΔA dana jest wzorem:

$$\Delta A = \frac{2A_0Q}{3\sqrt{3}k} \frac{dF_{ts}}{dz}. \quad (2.14)$$

2.4.5.2 FM-AFM - mod modulacji częstości

Stosowanie modu modulacji amplitudy AM-AFM ma swoje ograniczenia. Główną trudnością pojawiającą się przy stosowaniu tej techniki jest duża stała czasowa ($\tau = 2Q/\omega_0$) dla amplitudy (równanie 2.9) w warunkach wysokiej próżni. Odwrotność stałej czasowej determinuje częstotliwość drgań dźwigni. W szczególności w warunkach próżni częstotliwość ta jest mniejsza niż ~ 1 Hz. Oznaczałoby to zbieranie danych wielkości 256×256 pikseli przez około dobę [33]. W celu pokonania tej trudności została wprowadzona technika modulacji częstości FM-AFM [39]. Czas odpowiedzi układu w przypadku zmiany częstości jest rzędu pojedynczego okresu oscylacji ostrza [73].

Układ sterujący w modzie FM składa się z dwóch bloków: oscylatora i demodulatora FM. Oscylator wprawia dźwignię w drgania z jej częstością własną przy pomocy drgającej płytki bimetalicznej, do której jest przymocowana, lub przy pomocy elementu piezoelektrycznego. Częstość drgań ostrza w tym przypadku jest rzędu kilkuset kHz.

Przyjmując przybliżenie harmoniczne opisane w poprzednim podrozdziale,

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

otrzymujemy równanie 2.13. Pierwsze przybliżenie tego równania prowadzi do liniowej zależności pomiędzy przesunięciem częstotliwości drgań ostrza a gradientem siły:

$$\Delta f \simeq -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{ts}}{\partial z}. \quad (2.15)$$

Liniowa zależność pomiędzy siłą odkształcającą dźwignię a wychyleniem ostrza z położenia równowagi ma zastosowanie jedynie do małych wychyleń. Oznacza to, że można je zastosować tylko do oddziaływań długozasięgowych, a nie obejmuje oddziaływań krótkozasięgowych, takich jak chemiczne. Aby oszacować wkład do przesunięcia częstotliwości pochodzący od pozostałych oddziaływań, można zastosować *rachunek zaburzeń*, traktując oddziaływanie ostrze-powierzchnia jako zaburzenie potencjału harmonicznego. Zostało to zrobione w pracy Giessibla [54]. Otrzymano wówczas zależność:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2} \left\langle F_{ts} q \right\rangle \quad (2.16)$$

gdzie nawiasy $\langle \dots \rangle$ oznaczają uśrednienie argumentu po całym zakresie drgań ostrza.

Równanie 2.16 można wyprowadzić jak poniżej. Wychodząc z uproszczonego równania ruchu dźwigni 2.8, postaci:

$$m\ddot{q} = -kq + F_{ts}, \quad (2.17)$$

gdzie pominięto tłumienie i siłę wymuszającą, przyjmuje się założenie że ruch dźwigni jest ruchem harmonicznym a rozwiązanie równania 2.17 ma postać ogólną daną rozwinięciem:

$$q(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(n\omega t). \quad (2.18)$$

Po wstawieniu równania 2.18 do równania 2.17 otrzymujemy:

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n [-(n\omega)^2 m + k] \cos(n\omega t) = F_{ts}(z + q). \quad (2.19)$$

Mnożąc obustronnie powyższe równanie przez $\cos(n'\omega t)$ a następnie całkując po całym okresie drgań ostrza, współczynniki rozwinięcia fourierowskiego a_n dane są równaniem:

$$a_n [-(n\omega)^2 m + k] \pi(1 + \delta_{n,0}) = \omega \int_0^T F_{ts}(z + q) \cos(n\omega t) dt. \quad (2.20)$$

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

W pierwszym przybliżeniu można pominąć wyrazy wyższego rzędu rozwinięcia i zostawić wyraz z $n = 1$. W takim przypadku ruch dźwigni może być przybliżony wyrażeniem: $q(t) \simeq A \cos(\omega t)$. Zapisując częstotliwość drgań ostrza jako $f = f_0 + \Delta f = \omega/(2\pi)$, gdzie $f_0 = (1/2\pi)\sqrt{k/m}$, oraz zakładając, że $|\Delta f| \ll f_0$, otrzymuje się wyraz pierwszego rzędu na przesunięcie częstotliwości drgań ostrza:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA} \int_0^T F_{ts}(z + q) \cos(\omega_0 t) dt = -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{ts}(z + q)q \rangle. \quad (2.21)$$

Powyższe równanie daje dobre przybliżenie Δf nawet dla dużych amplitud drgań ostrza.

W równaniu 2.20 wszystkie współczynniki rozwinięcia fourierowskiego a_n dla $n \neq 1$ są małe w porównaniu do amplitudy wyrazu harmonicznego a_1 . Jest tak w przypadku, gdy oddziaływanie pomiędzy ostrzem a próbką jest słabe. Można wtedy przybliżyć wyrażenie $z + q = z + \sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos(k\omega t)$ przez $d + a_1(1 + \cos(\omega t))$, gdzie d jest odległością minimalnego zbliżenia ostrza do próbki (rysunek 2.4). Wówczas:

$$a_n = \frac{1}{\pi(1 + \delta_{n,0})} \frac{\omega_0^2}{k(\omega_0^2 - n^2\omega^2)} \int_0^T F_{ts} [d + a_1(1 + \cos(\omega t))] \cos(n\omega t) \omega dt. \quad (2.22)$$

Współczynnik a_0 odpowiada średniemu wychyleniu ostrza z położenia równowagi δ_c :

$$a_0 = \frac{1}{2\pi k} \int_0^T F_{ts} [d + a_1(1 + \cos(\omega t))] \omega dt. \quad (2.23)$$

Zwykle dźwignia ma stałą sprężystości k rzędu 10 N/m, zaś wartości a_0 wynoszą w tym przypadku poniżej 0.01 Å [74]. Dla $n = 1$ otrzymuje się równanie 2.21, gdy przyjąć $a_1 = A$, oraz:

$$\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2} \simeq -2 \frac{\Delta \omega}{\omega_0} = -2 \frac{\Delta f}{f_0}. \quad (2.24)$$

Wyrazy anharmoniczne rozwinięcia fourierowskiego ($n > 1$) można otrzymać przez zmianę zmiennych w całce z równania 2.22. Po podstawieniu $u = \cos(\omega t)$, otrzymuje się:

$$a_n = \frac{1}{2\pi} \frac{2\omega_0^2}{k(\omega_0^2 - n^2\omega^2)} \int_{-1}^1 F_{ts} [d + a_1(1 + u)] \frac{T_n(u)}{\sqrt{1 - u^2}} du, \quad (2.25)$$

gdzie $T_n(u) = \cos(n \arccos(u))$ jest n -tym wielomianem Czebyszewa pierwszego rodzaju [74, 75]. W szczególności: $T_0 = 1$, $T_1 = u$, $T_2 = 2u^2 - 1$, $T_3 = 4u^3 - 3u$.

2.4. KELWINOWSKA MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (KPFM)

Wzór rekurencyjny dla tych wielomianów ma postać: $T_{n+1} = 2uT_n - T_{n-1}$. Dla $n = 1$ z równania 2.25 można otrzymać wyrażenie na przesunięcie częstotliwości drgań ostrza:

$$\Delta f(d) = \frac{f_0}{\pi k a_1} \int_{-1}^1 F_{ts} [d + a_1(1 + u)] \frac{u}{\sqrt{1 - u^2}} du. \quad (2.26)$$

W powyższym równaniu czynnik $1/\sqrt{1 - u^2}$ gra rolę czynnika wagowego dla siły ostrze-powierzchnia. Ma on dwie osobliwości w tzw. punktach powrotu ($u = \cos \pi = \pm 1$). W punktach tych, będących najwyższym i najniższym punktem położenia ostrza w czasie drgań, chwilowa prędkość ostrza spada do zera. Wynika stąd duża czułość dźwigni w przypadku gdy ostrze oddziałuje z próbką jedynie w obszarze największego zbliżenia do powierzchni (gdy $u = -1$).

Rozdział 3

Siły elektrostatyczne w mikroskopii kelwinowskiej

3.1 Rodzaje sił w układzie ostrze–powierzchnia

W mikroskopii AFM można mierzyć siły działające pomiędzy ostrzem a powierzchnią gdy odległość ostrza od powierzchni zmienia się w granicach od 0.1 – 100 nm [33]. Siły te można podzielić na dwa rodzaje; przyciągające i odpychające. Główne rodzaje sił przyciągających, to siły van der Waalsa, siły elektrostatyczne i chemiczne. Natomiast źródłem sił odpychających są głównie zasada wykluczania Pauliego (ciśnienie kwantowomechaniczne), oraz odpychanie kulombowskie elektronów wchodzących w skład materiału ostrza i powierzchni. Siły odpychające są siłami krótkozasięgowymi, podczas gdy siły przyciągające mogą być zarówno długozasięgowe (jak siły van der Waalsa czy elektrostatyczne) jak i krótkozasięgowe (oddziaływania chemiczne). Poniżej dokonano krótkiego przeglądu wyżej wymienionych rodzajów sił.

Siły elektrostatyczne

Jeśli pomiędzy ostrzem a powierzchnią występuje różnica potencjałów elektrostatycznych U , pojawia się pomiędzy nimi siła elektrostatyczna. Dla odległości z ostrza od powierzchni mniejszych od promienia krzywizny ostrza R , siła ta może być przybliżona wzorem [76, 77, 78]:

$$F_{\text{el}}(z) = -\frac{\pi\epsilon_0 R U^2}{z}, \quad (3.1)$$

gdzie ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni. Proporcjonalność siły elektrostatycznej do odwrotności odległości ostrze–powierzchnia zapewnia długodystansowy charakter tej siły. Dla typowych wartości eksperymentalnych, np. dla

3.1. RODZAJE SIŁ W UKŁADZIE OSTRZE–POWIERZCHNIA

$U \simeq 1$ V, $R \simeq 100$ nm i $z \simeq 1$ nm, wartość siły elektrostatycznej F_{el} wynosi około $\simeq 3$ nN [73].

W przypadku kryształów jonowych, takich jak KBr, NaCl czy MgO, siły elektrostatyczne mają charakter bardziej krótkozasięgowy, ponieważ dla dużych odległości od powierzchni kryształu jonowego, wkłady do efektywnej siły elektrostatycznej pochodzące od sąsiadujących obok siebie dodatnio i ujemnie naładowanych jonów znoszą się wzajemnie [73].

Siły van der Waalsa

Oddziaływanie van der Waalsa jest konsekwencją oddziaływania kulombowskiego pomiędzy neutralnymi elektrycznie atomami, w których zachodzą fluktuacje gęstości ładunku wywołane drganiem termicznymi lub fluktuacjami kwantowymi [79]. Dla dwóch atomów, potencjał van der Waalsa pomiędzy nimi zmienia się z odległością jak $\sim z^{-6}$. Jednak aby obliczyć siłę van der Waalsa pomiędzy ostrzem a powierzchnią, należy obliczyć sumę wektorową sił pomiędzy atomami ostrza i powierzchnią, które składają się z bardzo wielu atomów. Można w tym celu zastosować przybliżenie Hamakera [80] dla ciał makroskopowych. Ma ono zastosowanie w skali rzędu ~ 10 nm [73]. Dla sferycznego ostrza o promieniu R i płaskiej powierzchni, potencjał van der Waalsa V_{vdW} i siła F_{vdW} są dane następującymi wyrażeniami [81]:

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{H}}R}{6z}, \quad (3.2)$$

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{H}}R}{6z^2}, \quad (3.3)$$

gdzie z jest odległością największego zbliżenia ostrza do powierzchni, zaś A_{H} jest stałą Hamakera. Stała ta określa rodzaj i własności materiału, np. polaryzowalność atomową oraz gęstość materiału ostrza i próbki. Dla ostrza o promieniu krzywizny $R = 10$ nm i odległości ostrze-powierzchnia $z = 1$ nm, potencjał van der Waalsa wynosi $\simeq -1.6$ eV a odpowiadająca mu siła wynosi $\simeq 0.3$ nN.

Siły chemiczne; wiązania chemiczne

Dwa lub więcej atomów może połączyć się siłami chemicznymi tworząc cząsteczkę [81]. Jest to tak zwane *wiązanie chemiczne*. W przypadku wystąpienia wiązania chemicznego między atomami końcówki ostrza a atomami powierzchni, najczęściej spotykanym rodzajem wiązania jest wiązanie kowalencyjne. Jest ono bardzo krótkozasięgowe, gdyż występuje na odległościach rzędu $0.1 - 0.2$ nm [81].

3.1. RODZAJE SIŁ W UKŁADZIE OSTRZE–POWIERZCHNIA

Typowe wartości energii wiązań kowalencyjnych wynoszą $100 - 300k_B T$ na wiązanie gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, natomiast siły wynoszą około $3 - 9$ nN.

Wiązanie kowalencyjne może być opisane potencjałem Morse’a V_{Morse} [73, 81]:

$$V_{\text{Morse}} = -E_w(2e^{-\kappa(z-\sigma)} - e^{-2\kappa(z-\sigma)}), \quad (3.4)$$

gdzie E_w jest energią wiązania, σ jest odległością pomiędzy atomami dla stanu równowagi, zaś $1/\kappa$ odległością charakterystyczną.

Siły magnetyczne

Siły magnetyczne mają znaczenie w eksperymencie jedynie wówczas, gdy zarówno ostrze jak i powierzchnia mają własności magnetyczne, przykładowo, gdy są ferromagnetykami. W większości eksperymentów warunki te nie są spełnione, jednak przeprowadzono eksperymenty z pomiarem siły magnetycznej. Technika doświadczalna umożliwiająca pomiar tych sił nazywana jest niekiedy mikroskopią MFM [34]. Siły magnetyczne mierzone są na odległościach rzędu $0.2 - 0.5$ nm. Do pomiarów tych wymagana jest również bardzo niska temperatura, rzędu $T < 15$ K [82], w celu zredukowania szumu termicznego.

Powierzchnie o własnościach magnetycznych są interesujące między innymi przez ich potencjalne zastosowania techniczne. W tym kontekście wymienić tu można pamięci masowe dla przemysłu komputerowego i mikroelektroniki a także zyskującą na znaczeniu *spintronikę* [83].

Siły odpychające krótkiego zasięgu

Siła odpychająca pomiędzy ostrzem a powierzchnią jest wywołana przez ciśnienie kwantowomechaniczne (zasada wykluczania Pauliego) oraz przez silne odpychanie kulombowskie wynikające z przekrywania się chmur elektronowych materiału ostrza i powierzchni [79]. Siły te mają charakter krótkozasięgowy i dla małych wartości zmiennej z opisane są potencjałem Lennarda-Jonesa (LJ) postaci:

$$V_{\text{LJ}}(z) = -4\epsilon \left(\frac{\sigma^6}{z^6} - \frac{\sigma^{12}}{z^{12}} \right), \quad (3.5)$$

gdzie ϵ jest głębokością studni potencjału, zaś σ jest odległością pomiędzy atomami dla stanu równowagi. Pierwszy człon wzoru 3.5, z zależnością od odległości z^{-6} , opisuje potencjał przyciągający van der Waalsa, natomiast zależność z^{-12} opisuje potencjał odpychający pomiędzy dwoma atomami [79]. Podobnie jak w przypadku oddziaływania van der Waalsa, z powodu tego, że ostrze i powierzchnia składają się z bardzo wielu atomów, suma wektorowa wszystkich sił po kształcie

3.2. ROLA I ZNACZENIE SIŁ ELEKTROSTATYCZNYCH

ostrza spowoduje modyfikację potencjału oddziaływania. W przypadku bliskiego kontaktu ostrza z powierzchnią, siła odpychająca może być potraktowana jako siła sprężysta spowodowana odkształceniem materiału [74].

3.2 Rola i znaczenie sił elektrostatycznych

W technice KPFM dominującą rolę odgrywają siły elektrostatyczne [50]. Jest to spowodowane tym, że wielkość siły elektrostatycznej dla naładowanych powierzchni o rzędy wielkości przewyższa wielkość sił chemicznych czy magnetycznych, występujących w modzie bezkontaktowym. Konkretnym przykładem przewagi sił elektrostatycznych nad innymi jest możliwość odwrócenia obrazu topograficznego na jednorodnej próbce ze zmieniającą się w funkcji położenia na próbce lokalną pracą wyjścia [84]. Poza tym, siły elektrostatyczne zawierają informacje dotyczące właściwości elektronowych powierzchni próbek. Wobec powyższego, dokładne zbadanie sił elektrostatycznych pomiędzy ostrzem a próbką pozwala lepiej zrozumieć zjawiska zachodzące w nanoskali, zarówno gdy badane są próbki różnych materiałów, wykorzystywane ostrza o różnych geometriach, jak i gdy próbuje się wykorzystać możliwości mikroskopii sił atomowych do inżynierii na poziomie cząsteczek i pojedynczych atomów.

3.3 Przykładowe wyniki eksperymentalne mikroskopii KPFM

W pracy [50] porównywano dwie metody KPFM: AM i FM. Stwierdzono silną zależność czułości metody na zmiany CPD od geometrii użytego ostrza. Czułość metody FM jest tym większa im bardziej ostre jest użyte ostrze, co umożliwia osiągnięcie rozdzielczości atomowej. Natomiast w przypadku metody AM, dobrą rozdzielczość uzyskuje się poprzez zastosowanie ostrzy o promieniach krzywizn porównywalnych z rozmiarami badanych struktur na powierzchni. Wyniki te są zgodne z przeprowadzonymi w cytowanej wyżej pracy obliczeniami teoretycznymi, według których metoda AM jest czuła na siłę elektrostatyczną F_{el} , zaś metoda FM na jej gradient $\partial F_{el}/\partial z$.

Powyższa obserwacja znajduje potwierdzenie w pracy [85], gdzie badano fotowoltaiczne właściwości powierzchni półprzewodnika poddanego działaniu strumienia fotonów o energii większej niż wartość przerwy energetycznej. Powoduje to powstawanie par elektron-dziura w obszarze ładunku przestrzennego, oraz zmienia wartość lokalnego potencjału powierzchniowego badanego półprzewodnika. Jako alternatywę dla pomiaru tej powierzchni przy pomocy STM, zastosowano mod modulowanej częstotliwości KPFM. Umożliwiło to nie tylko pomiar zmie-

3.3. PRZYKŁADOWE WYNIKI EKSPERYMENTALNE MIKROSKOPII KPFM

nionego potencjału powierzchniowego w wysokiej rozdzielczości, ale także równoczesny pomiar topografii powierzchni. Zatem metoda FM jest czuła na lokalne zmiany pola (gradient) a rozdzielczość jest tym większa, im mniejszy jest promień krzywizny użytego w pomiarze ostrza, zaś metoda AM nadaje się bardziej do pomiarów większych struktur, gdyż w tej metodzie ostrze jest czułe także na dalekozasięgową część pola elektrostatycznego.

W pracy [51] badano różnicę pomiędzy pracami wyjścia czystej powierzchni Au(111) i powierzchni z monowarstwą fulerenu C₆₀. Badany układ był niejednorodny, tzn. zawierał wyspy fulerenowe na powierzchni czystego Au(111). Dzięki użyciu techniki KPFM jednocześnie z pomiarem map CPD uzyskano obrazy topograficzne, natomiast dzięki użyciu ostrego ostrza w modzie modulacji częstotliwości, uzyskano rozdzielczość lateralną rzędu 10 nm.

Przydatność techniki KPFM do analizowania struktur chemicznych na powierzchni w skali nanometrowej została wykazana również w pracy [3], gdzie analizowano monoatomowe wyspy KBr na podłożu InSb(001). Pomimo tego, że w niektórych miejscach badane próbki były topograficznie jednorodne (czyli zmienność w kierunku z była mniejsza niż niepewność pomiarowa), obszary te miały różne składy chemiczne, możliwe do wykrycia dzięki uzyskanemu kontrastowi CPD. Czułość metody KPFM pozwala również wykrywać zmiany potencjału elektrostatycznego na powierzchni wywołane przez pojedyncze stopnie atomowe.

Rozdział 4

Teoretyczne wyznaczanie wartości sił elektrostatycznych w układzie ostrze–powierzchnia

4.1 Wprowadzenie

W celu ilościowego określenia wielkości fizycznych charakteryzujących oddziaływanie pomiędzy ostrzem a powierzchnią, potrzebny jest adekwatny model matematyczny. Z uwagi na złożoność badanego układu, w ogólności nie jest to proste zadanie. Techniki doświadczalne takie jak mikroskopia sił elektrostatycznych (EFM), czy kelwinowska mikroskopia sił atomowych (KPFM), wykorzystują oddziaływanie kulombowskie ostrze–próbka, które jako oddziaływanie długozasięgowe jest stale obecne i dominuje na odległościach rzędu 1 – 100 nm. Pozwala to na odseparowanie wpływu innych oddziaływań, takich jak siły van der Waalsa czy chemiczne, lecz również utrudnia dokładne modelowanie układu, bowiem jego wymiary charakterystyczne, takie jak rozmiary ostrza, odległość ostrze–próbka czy rozmiary badanych struktur powierzchniowych mogą różnić się wzajemnie o kilka rzędów wielkości.

Potencjał elektrostatyczny w otoczeniu ciał naładowanych określają równania Poissona i Laplace’a, które są liniowymi równaniami różniczkowymi cząstkowymi drugiego rzędu o stałych współczynnikach. Teoria tych równań jest dobrze znana, jednakże dokładny opis układu ostrze–powierzchnia wymaga uwzględnienia takich czynników jak skończony rozmiar ostrza i jego kształt, rozkład ładunków na powierzchni próbki czy topograficzna zmienność powierzchni. Nałożone wówczas warunki brzegowe mogą uniemożliwić bezpośrednie analityczne rozwiązanie zagadnienia i konieczne są pewne uproszczenia lub metody przybliżone.

4.2 Przegląd metod stosowanych do obliczania sił

Istnieje wiele metod teoretycznych stosowanych w celu obliczania pól i sił elektrostatycznych dla różnych konfiguracji. Poniższa klasyfikacja stanowi zwięzłe podsumowanie głównych stosowanych obecnie metod. W praktyce często spotykane jest łączenie kilku metod obliczeniowych z uwagi na związki pomiędzy nimi; na przykład metoda ładunków obrazowych i metoda funkcji Greena są ściśle powiązane, gdyż potencjał elektrostatyczny pochodzący od ładunku punktowego i jego obrazu¹ przy spełnionych warunkach brzegowych, jest jednocześnie funkcją Greena dla założonego zagadnienia brzegowego [86].

4.2.1 Metoda ładunków obrazowych

Metoda ładunków obrazowych, zwana w literaturze także *metodą obrazów*, stosowana jest w zagadnieniach polegających na znalezieniu rozkładu pola elektrostatycznego wytworzonego przez jeden lub kilka ładunków o prostej strukturze przestrzennej znajdujących się w sąsiedztwie ciał o dostatecznie regularnych kształtach, np. płaszczyzny czy kuli. Ciała te mogą być przewodnikami lub dielektrykami.

Idea metody polega na zastąpieniu wyżej wspomnianego układu ciał makroskopowych o ściśle określonych potencjałach na powierzchni przez odpowiednio dobrane i rozmieszczone dodatkowe ładunki, bez konieczności uwzględniania jakichkolwiek warunków brzegowych nałożonych na badany układ w skończonym przestrzennie obszarze. Znaki, wartości oraz rozmieszczenie tych ładunków muszą być tak dobrane, aby efekty ich obecności były identyczne z efektami obecności makroskopowych ciał o zadanym potencjale na powierzchni. Oznacza to, że powierzchnie ekwipotencjalne wytworzone przez rozważane i dodatkowe ładunki muszą być identyczne z tymi, które są zadane na powierzchniach ograniczających układ. Powyższy zabieg ma uzasadnienie w twierdzeniu o jednoznaczności rozwiązań równania Laplace’a:

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (4.1)$$

Zgodnie z tym twierdzeniem, jeżeli dla założonych warunków brzegowych Dirichleta lub Neumanna równanie 4.1 ma rozwiązanie, to jest to rozwiązanie jedyne [86].

Zastosowanie metody ładunków obrazowych w modelowaniu układu ostrze-powierzchnia polega na wykorzystaniu symetrii tego układu. Pierwsze tego typu modele zakładały, że powierzchnia próbki jest nieskończoną płaszczyzną, a „ostrze” było modelowane poprzez pojedynczy ładunek nad tą powierzchnią lub przez liniowy rozkład ładunku [87, 88]. Siła ostrze-powierzchnia była przybliżana przez

¹tz. *metoda ładunków obrazowych* omówiona jest w niniejszym rozdziale

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

oddziaływanie kulombowskie tego rozkładu ładunku z jego obrazem względem powierzchni.

Bardziej zaawansowany model został zastosowany w pracy [89]. Modelem ostrza była przewodząca kula umieszczona w pewnej odległości nad płaszczyzną przewodzącą, modelującą próbkę. Obie części były połączone elektrycznie, co umożliwiało swobodny przepływ elektronów. Dołączona bateria utrzymywała stałą różnicę potencjałów pomiędzy tymi przewodnikami. Dodatkowo na powierzchni ostrza i próbki umieszczono kilka warstw krystalicznych MgO i NaCl, które były modelowane przez specjalnie zdefiniowane potencjały. W cytowanej pracy obliczono nie tylko siłę elektrostatyczną, lecz także siły van der Waalsa i chemiczne. Sama siła elektrostatyczna ostrze-próbka była obliczona na podstawie równania:

$$F_{\text{el}} = -\nabla U_{\text{el}}, \quad (4.2)$$

gdzie U_{el} jest elektrostatyczną energią potencjalną układu ostrze-próbka, zaś różniczkowanie odbywa się po zmiennej będącej położeniem ostrza. Wspomniana elektrostatyczna energia potencjalna układu zdefiniowana jest przez następujące równanie:

$$U_{\text{el}} = -\frac{1}{2}Q_{\text{tip}}V_{\text{ts}} + \sum_i q_i\phi(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_iq_j\phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (4.3)$$

gdzie Q_{tip} jest ładunkiem ostrza przed włączeniem napięcia ostrze-powierzchnia, V_{ts} jest różnicą potencjałów pomiędzy ostrzem a powierzchnią, q_i jest ładunkiem elektrycznym umiejscowionym w punkcie $\mathbf{r}_i$, $\phi(\mathbf{r}_i)$ jest potencjałem elektrostatycznym pochodzącym od ostrza i powierzchni w przestrzeni pomiędzy nimi, zaś $\phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ jest potencjałem elektrostatycznym w punkcie $\mathbf{r}_i$ wywołanym przez ładunki obrazowe indukowane w obszarze ostrza i powierzchni przez jednostkowy ładunek elektryczny umieszczony w punkcie $\mathbf{r}_j$.

Pierwszy składnik powyższej sumy to energia elektrostatyczna układu ostrze-próbka traktowanego jako kondensator, drugi to elektrostatyczna energia potencjalna ładunków punktowych wprowadzonych do układu, zaś trzeci jest energią potencjalną pochodzącą od ładunków obrazowych.

Kolejnym przykładem połączenia zaawansowanego modelu teoretycznego i metody ładunków obrazowych jest praca [90]. W pracy tej rozważa się model hybrydowy ostrza i próbki, który podobnie jak poprzednio omówiona praca, składa się z części mikroskopowej, modelującej fragment kryształu NaCl umiejscowionego na powierzchni ostrza lub próbki, oraz z części makroskopowej, modelującej makroskopowe metaliczne ostrze i powierzchnię, jako drugą elektrodę. Ostrze było kulą o promieniu R , połączoną elektrycznie do metalicznego podłoża. Siłę elektrostatyczną ostrze-powierzchnia obliczano według równania 4.2.

W przypadku prostych modeli, siła ostrze-powierzchnia może być obliczona przez sumowanie wektorowe sił kulombowskich pomiędzy ładunkami ostrza a ich

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

obrazami względem powierzchni i nie jest wówczas konieczne obliczanie gradientu energii. Jednakże w przypadku modeli ostrza, które są geometrycznymi bryłami o skończonym rozmiarze, konieczne jest obliczenie potencjałów $\phi(\mathbf{r}_i)$ oraz $\phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Funkcje te można wyznaczyć znając funkcję Greena dla równania Laplace'a. Metoda oparta na wykorzystaniu tych funkcji omówiona jest poniżej.

4.2.2 Metoda funkcji Greena

Rozwiązanie równania Laplace'a 4.1 lub równania Poissona:

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho, \quad (4.4)$$

w obszarach, gdzie istnieje niezerowa przestrzenna gęstość ρ ładunku, dla zadanych warunków brzegowych Dirichleta lub Neumanna (na pewnej powierzchni S , ograniczającej zadaną objętość układu) można otrzymać korzystając z drugiej tożsamości Greena, przy pomocy specjalnej funkcji, zwanej *funkcją Greena*. Funkcja ta zdefiniowana jest przez następujące równanie [86]:

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.5)$$

gdzie różniczkowanie odbywa się po zmiennej $\mathbf{r}'$, zaś $\delta(\mathbf{x})$ jest funkcją delta-Diraca. Ogólne rozwiązanie równania 4.5 ma postać:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (4.6)$$

gdzie funkcja F spełnia wewnątrz zadanej objętości V równanie Laplace'a 4.1. Dla warunków brzegowych Dirichleta, czyli przy założonych potencjałach na powierzchniach przewodzących ograniczających układ, funkcja $F(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ opisuje potencjał elektrostatyczny wytworzony w punkcie $\mathbf{r}$ przez układ ładunków obrazowych względem powierzchni metalicznych, zaindukowany przez punktowy ładunek znajdujący się w punkcie $\mathbf{r}'$. W tym sensie metoda funkcji Greena jest tożsama z metodą obrazów, choć do tego samego rozwiązania dochodzi się różnymi drogami. Za pomysłem metody obrazów stoi idea fizyczna (zamiana makroskopowych ciał na układ ładunków punktowych, który spełnia te same warunki brzegowe), zaś za pomysłem metody funkcji Greena stoi idea matematyczna (wykorzystanie twierdzenia Greena).

Wartość potencjału elektrostatycznego można wyznaczyć, podstawiając za występujące w twierdzeniu Greena funkcje skalarne – potencjał ϕ oraz funkcję Greena $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3r' + \frac{1}{4\pi} \oint_S \left[G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial \phi}{\partial n'} - \phi(\mathbf{r}') \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial n'} \right] dS', \quad (4.7)$$

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

gdzie S jest powierzchnią ograniczającą objętość V , $\rho(\mathbf{r})$ jest objętościową gęstością ładunku, zaś różniczkowanie pod całką powierzchniową odbywa się w kierunku normalnej (po zmiennej n') do powierzchni S , na zewnątrz objętości V .

Mając zatem daną geometryczną charakterystykę układu ostrze-powierzchnia oraz znając inne jego parametry, takie jak różnica potencjałów pomiędzy ostrzem a powierzchnią V_{ts} i wartości oraz położenia ładunków, t.j. mając zdefiniowany problem elektrostatyczny, ze znajomości funkcji Greena dla tego problemu można obliczyć potencjał $\phi(\mathbf{r})$, energię pola, oraz siłę ostrze-powierzchnia. Dla bardziej realistycznych kształtów modelujących ostrze, obliczenie funkcji Greena jest zadaniem trudnym. Jednakże istnieją rozwiązania dla szeregu różnych geometrii, na przykład dla układu dwóch nieskończonych płaszczyzn [91, 92, 93, 94], a także dla układu płaszczyzna-hiperboloida [94, 95] lub płaszczyzna-sfera [96, 89]. W niniejszej pracy metoda funkcji Greena omawiana jest również w podrozdziale 4.3, w kontekście rozszerzonej metody ładunków powierzchniowych.

4.2.3 Metoda elementów skończonych

W przypadku prostych układów modelujących ostrze i powierzchnię, takich jak nieskończony kondensator płaski czy płaszczyzna i kula, można znaleźć rozwiązania analityczne równania 4.1 przy pomocy metody funkcji Greena [89]. Sytuacja komplikuje się, gdy model ostrza jest zbliżony do rzeczywistego, np. ma kształt stożka zakończony półkulą. Tak postawiony problem elektrostatyczny z zadanymi warunkami brzegowymi można próbować rozwiązać metodami przybliżonymi, ale niekiedy najbardziej wydajne jest skorzystanie z metod numerycznych. Jedną z takich metod, która może posłużyć między innymi do rozwiązywania równania Laplace'a, jest *metoda elementów skończonych*.

W metodzie tej modelowany obszar przestrzeni dzielony jest na osobne segmenty, w których wartości potencjału elektrostatycznego są stałe lub zmienne liniowo. Powstaje w ten sposób efektywny układ równań liniowych, który można rozwiązać stosując standardowe metody numeryczne. Podejście to zostało zastosowane m.in. w pracy [97]. Układ składał się z ograniczonego przestrzennie kondensatora płaskiego, do którego górnej okładki przymocowany był stożek zakończony półkulą, który modelował ostrze. Próbka modelowana była przez drugą okładkę. Każda z elektrod miała swój stały potencjał, zaś na powierzchni ograniczającej układ zadano warunek brzegowy Neumanna:

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0. \quad (4.8)$$

Otrzymano układ równań liniowych, z którego można było znaleźć z zadaną dokładnością rozkład potencjału w zadanej objętości. Mając tę funkcję, siła od-

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

działywania F_z ostrze-próbka obliczana była na podstawie wzoru:

$$F_z = \int_{tip} \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \phi}{\partial n} \right)^2 \vec{n} \cdot \hat{\mathbf{k}} dS, \quad (4.9)$$

gdzie całkowanie odbywa się po elemencie powierzchni ostrza dS , $\vec{n}$ jest jednostkowym wektorem normalnym do powierzchni ostrza, zaś $\hat{\mathbf{k}}$ jest jednostkowym wektorem o kierunku osi z .

Wspomniana metoda była stosowana również w wielu innych pracach. Np. wyniki dla modelowania KPFM można znaleźć w pracach [98] oraz [85].

4.2.4 Uogólniona metoda ładunków obrazowych

Rozwinięciem metody ładunków obrazowych dla układu ostrze-powierzchnia zbliżonego kształtem do rzeczywistego, ale posiadającego symetrię obrotową, jest tzw. *uogólniona metoda ładunków obrazowych* (ang. *generalized image-charge method*, GICM) [99]. Główna idea tej metody polega na zastąpieniu ostrza o symetrii obrotowej układem złożonym z N_C ładunków punktowych q_i oraz N_S elementów liniowych o gęstościach liniowych ładunku λ_i i długościach L_i , położonych wzdłuż osi symetrii ostrza. Rozmieszczenie ładunków musi być takie, aby spełnić założone warunki brzegowe, podobnie jak ma to miejsce w metodzie obrazów. Używając formalizmu funkcji Greena, można wyrazić potencjał elektrostatyczny w dowolnym punkcie r_k na „powierzchni” ostrza. Funkcja ta jest sumą dwóch przyczynków: od ładunków punktowych, oraz od elementów liniowych ładunku:

$$\phi(r_k) = \sum_i^{N_C} \frac{q_i}{\varepsilon_0} G(r_k, r_i) + \sum_i^{N_S} \frac{2\lambda_i L_i}{\varepsilon_0} G(r_k, r_i; L_i), \quad (4.10)$$

gdzie r_k jest punktem na powierzchni ostrza, r_i jest położeniem danego elementu ładunku, zaś każda z funkcji G jest funkcją Greena złożoną z dwóch składników: $G = G_0 + G_{\text{resp}}$. G_0 jest potencjałem generowanym przez izolowany segment ładunku, zaś G_{resp} jest potencjałem generowanym przez ładunki obrazowe indukowane w ostrzu i powierzchni.

Opisywany model umożliwia uwzględnienie również dielektryków, znajdujących się w przestrzeni pomiędzy ostrzem a powierzchnią [100, 101]. Obliczanie siły elektrostatycznej ostrze-powierzchnia w takim modelu sprowadza się do zsumowania sił kulombowskich działających pomiędzy znalezionym ekwiwalentnym rozkładem ładunków elektrycznych a jego obrazem.

4.2.5 Metoda pojemnościowa

W przypadku modelowania układu ostrze-powierzchnia w kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych KPFM, która jest czuła głównie na różnicę potencjałów

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

kontaktowych CPD pomiędzy materiałami ostrza i próbki², dobrym przybliżeniem układu jest kondensator płaski. Energia zgromadzona w polu elektrycznym tego kondensatora jest wówczas równa:

$$E_{\text{elec}} = \frac{1}{2} C V_{\text{ts}}^2, \quad (4.11)$$

gdzie C jest pojemnością elektryczną układu ostrze-próbka. Różniczkując tę funkcję względem odległości z pomiędzy ostrzem a powierzchnią, można otrzymać siłę elektrostatyczną działającą na ostrze:

$$F_z = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} V_{\text{ts}}^2. \quad (4.12)$$

Główna trudność tego podejścia polega na znalezieniu odpowiedniego wyrażenia na pojemność jako funkcję odległości, $C(z)$, dla rzeczywistego kształtu ostrza. W pracach [102, 103] rozwinięto metodę analityczną opartą na metodach aproksymacyjnych, która pozwala wyrazić pojemność układu ostrze-próbka jako następującą całkę:

$$C(z) = \frac{1}{V_{\text{ts}}} \int 2\pi \rho_s(z') \sigma_s(z') dz', \quad (4.13)$$

gdzie ρ_s jest analityczną funkcją opisującą kształt ostrza, zaś σ_s jest powierzchniową gęstością ładunku ostrza. W tym przybliżeniu siła ostrze-próbka dla ostrza będącego sferą o promieniu R wynosi

$$F(z) = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \pi R V_{\text{ts}}^2}{z}, \quad (4.14)$$

gdzie ε_0 jest stałą dielektryczną próżni, zaś ε jest stałą dielektryczną ośrodka pomiędzy ostrzem a powierzchnią.

Wielkość wkładu siły „pojemnościowej” opisanej wzorem 4.12 do całkowitej siły ostrze-próbka silnie zależy od właściwości elektrycznych powierzchni i geometrii ostrza. Jeżeli pomiędzy ostrzem a próbką istnieje znacząca różnica potencjałów, wtedy siła pojemnościowa przeważa nad innymi rodzajami sił. Ta różnica potencjałów może pochodzić od dużej różnicy pomiędzy pracami wyjścia materiałów ostrza i próbki, ale może również być napięciem przyłożonym z zewnątrz, jak ma to miejsce w przypadku KPFM. Metodę pojemnościową zastosowano również w pracach [104, 105, 106, 107, 108, 109].

4.2.6 Metoda elementów brzegowych

W pracy [110] rozważono problem elektrostatyczny polegający na obliczeniu siły ostrze-powierzchnia dla nieskończonej płaszczyzny przewodzącej z ostrzem modelowanym przez stożek zakończony dwiema półkulami. Zastosowany formalizm

²Zostało to omówione w rozdziale 2.4

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

polegał na numerycznym rozwiązaniu pewnego równania całkowego opisującego potencjał ostrza z zadanymi warunkami brzegowymi. Metoda ta nazywana jest w literaturze *metodą elementów brzegowych* (ang. *boundary element method*, BEM). Analityczne rozwiązanie tego zagadnienia byłoby tożsame z zastosowaniem metody funkcji Greena.

W modelu uwzględniono warstwę dipolową. Całkowity potencjał elektrostatyczny w półprzestrzeni $z > 0$ był sumą dwóch czynników i wynosił:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_{\text{tip}}(\mathbf{r}) + \phi_{\text{dipol}}(\mathbf{r}), \quad (4.15)$$

gdzie $\phi_{\text{tip}}(\mathbf{r})$ jest potencjałem pochodzącym od ładunków na ostrzu, zaś $\phi_{\text{dipol}}(\mathbf{r})$ jest potencjałem pochodzącym od warstwy dipolowej. Zadając następujący warunek brzegowy:

$$\phi(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r} \in S_{\text{tip}}} = V_{\text{tip}}, \quad (4.16)$$

gdzie S_{tip} jest powierzchnią ostrza, zaś V_{tip} jest potencjałem ostrza, otrzymujemy z rozwinięcia równania 4.15 następujące równanie całkowe na gęstość powierzchniową ładunku ostrza:

$$\begin{aligned} & \int_{S_{\text{tip}}} \left[G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \right] \sigma(\mathbf{r}') ds' \\ &= V_{\text{tip}} - 2\varepsilon_0 \iint \frac{\partial G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\partial z'} \Big|_{z'=0} \phi^s(\mathbf{r}) dxdy. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Lewa strona powyższego równania reprezentuje potencjał elektrostatyczny pochodzący od ładunków ostrza umieszczonych w punktach $\mathbf{r}'$ i obrazów tych ładunków względem powierzchni przewodzącej, umieszczonych w punktach $\mathbf{r}''$, $\sigma(\mathbf{r}')$ jest gęstością powierzchniową ładunku ostrza, $\phi^s(\mathbf{r})$ jest potencjałem elektrostatycznym powierzchni, zaś funkcje G są elektrostatycznymi funkcjami Greena postaci $G(\mathbf{r}) = 1/(4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}|)$. Drugi czynnik prawej strony tego równania jest potencjałem powierzchniowej warstwy dipolowej $\phi_{\text{dipol}}(\mathbf{r})$.

Rozwiązywanie równania całkowego 4.17 ze względu na nieznaną gęstość powierzchniową ładunku $\sigma(\mathbf{r}')$ w ramach metody elementów brzegowych sprowadza się do podziału powierzchni ostrza S_{tip} na zbiór N elementów i zastąpienie tego równania układem równań liniowych.

W pracach [111, 112, 113] zastosowano metodę elementów brzegowych również do układów ostrze-próbka gdy skanowaną powierzchnią jest dielektryk, oraz z uwzględnieniem topograficznej zmienności powierzchni próbki.

4.2.7 Metoda ładunków powierzchniowych

Innym sposobem obliczenia wartości siły elektrostatycznej działającej na ostrze jest zastosowana w pracy [114] *metoda ładunków powierzchniowych* (ang. *sur-*

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

face charge method, SCM). Polega ona na dyskretyzacji problemu oddziaływania dwóch naładowanych ciał i potraktowaniu ich jako złożonych z zadanej liczby płaskich segmentów o stałej wartości powierzchniowej gęstości ładunku. W tym sensie jest to metoda spokrewniona z omówioną powyżej metodą elementów brzegowych.

Formalizm metody SCM

Na rysunku 4.1a) przedstawiono schemat modelowanego układu. Składa się on z dwóch oddzielnych części: próbki i sondy (ostrza). Zakłada się, że każda z tych części jest przewodnikiem elektrycznym, dodatkowo próbka może być wielospójna, czyli złożona z kilku oddzielnych fragmentów. Zatem w ogólnym przypadku powierzchnia składa się z $m + 1$ różnych obszarów, z których każdy posiada ustaloną wartość potencjału elektrostatycznego:

$$\varphi_i \quad (i = 0, 1, 2, \dots, m),$$

gdzie indeks $i = 0$ oznacza elementy ostrza. Zakładając, że wartości potencjałów na powierzchniach przewodników są znane i ustalone, można ściśle wyznaczyć rozkład powierzchniowej gęstości ładunku $\sigma(\mathbf{r})$:

$$\phi(\mathbf{r}_0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_S \frac{\sigma(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} dS \quad (4.18)$$

gdzie $S = S_0 \cup S_1 \cup \dots \cup S_m$, obowiązuje w całej przestrzeni, włączając również wszystkie powierzchnie przewodników, oznaczone jako S , po których wykonywane jest całkowanie.

Każdy z $m + 1$ obszarów S_i ($i = 0, 1, \dots, m$) jest dzielony na n_i pod-obszarów (rys. 4.1a)), na których zakłada się stałość gęstości powierzchniowej ładunku. Wyraża się to poprzez następujące warunki:

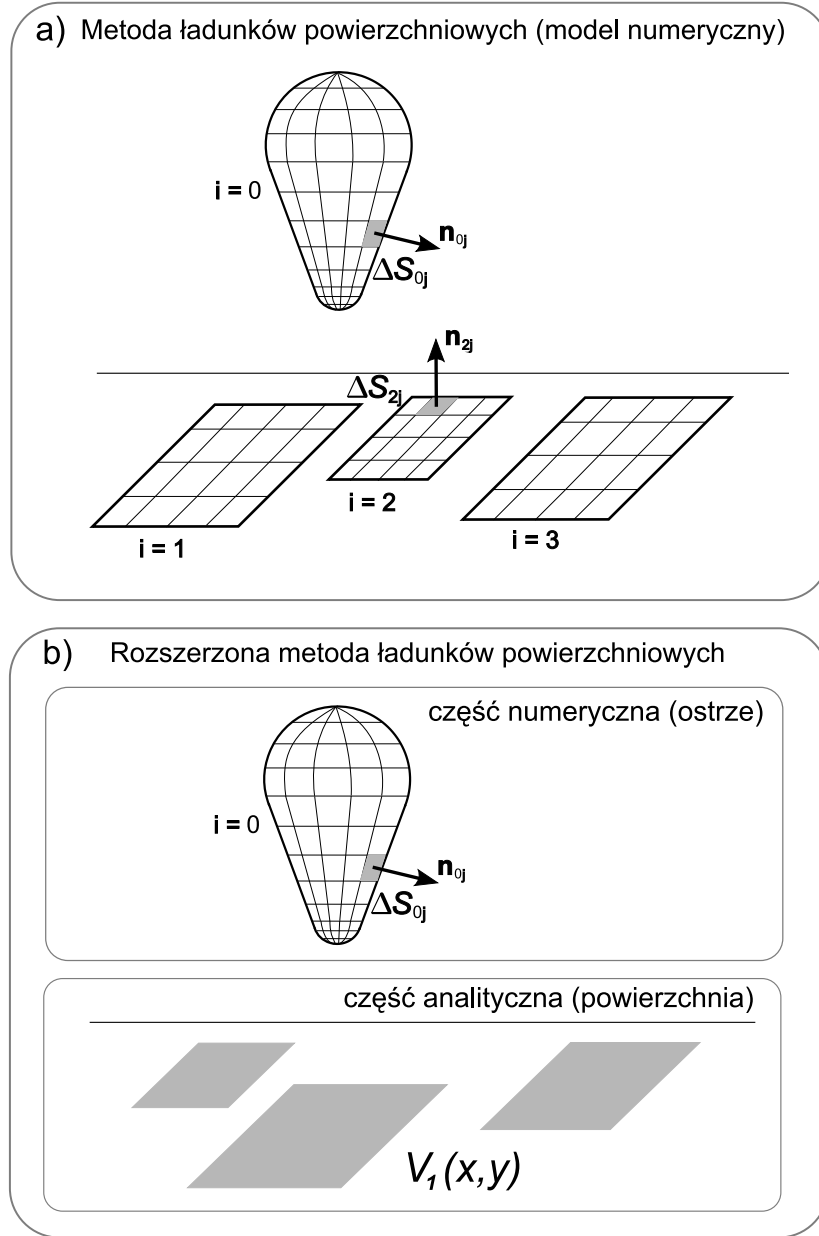
$$S_i = \bigcup_{j=1}^{n_i} \Delta S_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (4.19)$$

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sigma_{ij} = \text{const.}; \quad \mathbf{r} \in \Delta S_{ij}, \quad (4.20)$$

gdzie ΔS_{ij} jest polem powierzchni j -tego podobszaru i -tego elementu, zaś σ_{ij} jest gęstością powierzchniową ładunku tego podobszaru. Zgodnie z powyższymi założeniami, spełnione jest następujące równanie:

$$\begin{aligned} \phi_{i_2k} &= \sum_{i_1=0}^m \sum_{j=1}^{n_{i_1}} \frac{\sigma_{i_1j}}{4\pi\epsilon_0} \int_{\Delta S_{i_1j}} \frac{dS}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_2k}|} \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{i_1=0}^m \sum_{j=1}^{n_{i_1}} R_{i_2k;i_1j} \sigma_{i_1j}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ



Rysunek 4.1: (a) Model układu w obliczeniach metody SCM. Indeks i numeruje fragmenty przewodników, $i = 0$ oznacza elementy ostrza. Indeks j numeruje podobszary-segmenty i -tego przewodnika o stałej gęstości powierzchniowej ładunku. (b) Model układu w rozszerzonej metodzie SCM. Część numeryczna ograniczona jest tylko do modelu ostrza. Nieskończona płaszczyzna ($z = 0$) z dowolnie zadaniem rozkładem potencjału powierzchniowego $V_1(x, y)$, jest w tym modelu reprezentowana w sposób w pełni analityczny.

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

Elementy macierzowe zdefiniowane są następująco:

$$R_{i_2k;i_1j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\Delta S_{i_1j}} \frac{dS}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_2k}|}. \quad (4.22)$$

Jeśli pod-obszary są odpowiednio małe, całkowanie może być łatwo wykonane:

$$R_{i_2k;i_1j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Delta S_{i_1j}}{|\mathbf{r}_{i_1j} - \mathbf{r}_{i_2k}|}; \{i_1j\} \neq \{i_2k\}. \quad (4.23)$$

Dla macierzowych elementów diagonalnych sytuacja staje się problematyczna z uwagi na pojawianie się nieskończoności. Sposobem na ominięcie tego problemu jest założenie, że rozpatrywany pod-obszar powierzchni ma kształt koła. Wówczas całka może być obliczona analitycznie. Wynik takiego całkowania jest następujący:

$$R_{ij,ij} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \sqrt{\pi\Delta S_{ij}}.$$

Mając wyznaczone wszystkie elementy macierzowe, problem redukuje się do rozwiązywania układu równań liniowych:

$$\phi_{i_2k} = \sum_{i_1=0}^m \sum_{j=1}^{n_{i_1}} R_{i_2k;i_1j} \sigma_{i_1j}. \quad (4.24)$$

Wymiar tego układu wynosi

$$n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_m,$$

gdzie n_0 oznacza liczbę elementów ostrza.

Obliczanie siły elektrostatycznej działającej na ostrze

Po wyznaczeniu powierzchniowych gęstości ładunku dla każdego pod-obszaru, σ_{ij} , można następnie wyznaczyć wartość siły elektrostatycznej działającej na ostrze. Pole elektryczne $\mathbf{E}_{ij}$ na powierzchni j-tego segmentu i-tego przewodnika z gęstością powierzchniową ładunku σ_{ij} jest dane wzorem:

$$\mathbf{E}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\epsilon_0} \mathbf{n}_{ij}, \quad (4.25)$$

gdzie $\mathbf{n}_{ij}$ jest jednostkowym wektorem normalnym do płaszczyzny w której leży j-ty segment. Gęstość energii pola jest równa wartości siły elektrostatycznej $\mathbf{f}_{ij}$ działającej na jednostkową powierzchnię, a zatem można napisać:

$$\mathbf{f}_{ij} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_{ij}^2 \mathbf{n}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^2}{2\epsilon_0} \mathbf{n}_{ij}. \quad (4.26)$$

4.2. PRZEGLĄD METOD STOSOWANYCH DO OBLICZANIA SIŁ

Całkowita siła elektrostatyczna działająca na ostrze (obszar opisany indeksem $i = 0$) jest sumą przyczynków od wszystkich segmentów ostrza i wyraża się wzorem:

$$\mathbf{F}_0 = \sum_{j=1}^{n_0} \mathbf{f}_{0j} \Delta S_{0j} = \frac{1}{2\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_0} \sigma_{0j}^2 \Delta S_{0j} \mathbf{n}_{0j}. \quad (4.27)$$

4.2.8 Podsumowanie omówionych metod

Wymienione metody obliczania siły elektrostatycznej w układzie ostrze - powierzchnia można podzielić na dwie grupy. Pierwszą grupę reprezentują metody analityczne, do których zaliczają się metoda ładunków obrazowych, metoda funkcji Greena i metoda pojemnościowa. Pozwalają one obliczyć dokładną wartość siły elektrostatycznej działającej na ostrze w ramach przyjętego modelu. Zwykle model taki jest dość odległą charakterystyką rzeczywistego ostrza i powierzchni, gdyż jego realizacja w konkretnym przypadku jest kompromisem między prostotą modelu a złożonością zastosowanego aparatu matematycznego. Jest to spowodowane trudnościami w znalezieniu funkcji Greena $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ lub funkcji $C(z)$ jakie pojawiają się przy próbach wyjścia poza modele takie jak liniowy rozkład ładunku - płaszczyzna, czy kula - płaszczyzna.

Drugą grupę metod reprezentują metody numeryczne. Należą do nich metoda elementów skończonych, uogólniona metoda ładunków obrazowych, metoda elementów brzegowych i metoda ładunków powierzchniowych. Modele ostrza są w tych metodach bardziej zbliżone do rzeczywistego kształtu w porównaniu do metod analitycznych, zaś dokładność obliczenia siły elektrostatycznej ostrze-próbka zależy jedynie od ilości segmentów ostrza i płaszczyzny modelującej próbkę. Zatem w modelach numerycznych ograniczeniem jest moc obliczeniowa komputera realizującego zadane mu operacje matematyczne.

Często spotykaną sytuacją jest łączenie wyżej wymienionych metod, przy wykorzystaniu mocnych stron każdej z metod składowych. Zwykle takie połączenie polega na opisie analitycznym pewnego podukładu badanego modelu, i zastosowaniu opisu numerycznego pozostałej jego części. Zabieg taki ma na celu zmniejszenie zasobów komputerowych potrzebnych do wykonania operacji numerycznych. Przykładem tego może być zastosowane w pracy [99] połączenie metody ładunków obrazowych i metody elementów skończonych.

4.3 Rozszerzona metoda ładunków powierzchniowych

Metoda zastosowana w obecnej pracy, czyli *rozszerzona metoda SCM* [1], opiera się na wykorzystaniu (omówionego wstępnie w punkcie 4.2.2) formalizmu funkcji Greena w połączeniu z omówioną w punkcie 4.2.7 metodą ładunków powierzchniowych. Dzięki wyrażeniu wkładu od nieskończonej płaszczyzny modelującej próbkę w sposób analityczny, obliczenie siły ostrze-próbka redukuje się do zastosowania metody SCM tylko do powierzchni ostrza, co pokazano na rysunku 4.1b). Pozwala to na zmniejszenie rozmiaru układu równań liniowych 4.24 do wartości równej liczbie elementów ostrza n_0 , a co za tym idzie, na o wiele dokładniejsze obliczenie wartości siły ostrze-próbka, przy tych samych zasobach sprzętowych, co w klasycznej metodzie SCM.

4.3.1 Formalizm rozszerzonej metody SCM

W metodzie tej rozważa się nieskończoną płaszczyznę opisaną równaniem $z = 0$, oraz ostrze umieszczone nad tą płaszczyzną, w obszarze $z > 0$. Na płaszczyźnie zakłada się rozkład (w ogólności niejednorodny) potencjału elektrostatycznego opisany funkcją $V_1(x, y)$, natomiast powierzchnia ostrza ma stały potencjał równy V_0 . Zgodnie z wzorem 4.7, wynikającym z drugiej tożsamości Greena, potencjał elektrostatyczny w półprzestrzeni $z > 0$ może być wyrażony z użyciem funkcji Greena w następujący sposób:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{z>0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d^3r' + \Phi_1(\mathbf{r}), \quad (4.28)$$

gdzie $\rho(\mathbf{r}')$ jest gęstością objętościową ładunku w zadanym obszarze, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ jest funkcją Greena dla nieskończonej płaszczyzny $z = 0$, postaci:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_1|}, \quad (4.29)$$

gdzie punkt $\mathbf{r}'_1 = [x', y', -z']$ jest obrazem punktu $\mathbf{r}' = [x', y', z']$ względem płaszczyzny $z = 0$. Drugi składnik sumy we wzorze 4.28, czyli funkcja $\Phi_1(\mathbf{r})$, opisuje wkład do potencjału pochodzący od nieskończonej płaszczyzny i wyraża się wzorem:

$$\Phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \oint_{z'=0} \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial z'} V_1(x', y') dx' dy', \quad (4.30)$$

gdzie całkowanie odbywa się po całej płaszczyźnie $z' = 0$.

W przypadku gdy w obszarze $z > 0$ nie ma innych ładunków elektrycznych niż te na powierzchni ostrza, wówczas całka objętościowa z równania 4.28 przechodzi

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH

w całkę powierzchniową z nieznaną funkcją rozkładu gęstości powierzchniowej ładunku $\sigma(\mathbf{r})$ na powierzchni ostrza. Jako że równanie to obowiązuje dla każdego punktu należącego do obszaru $z > 0$, obowiązuje również dla każdego punktu powierzchni ostrza. Zatem zgodnie z początkowym założeniem: $\Phi(\mathbf{r}) = V_0$ dla każdego punktu $\mathbf{r}$ powierzchni ostrza, z równania 4.28 otrzymuje się podstawowe równanie rozszerzonej metody SCM (S_{tip} oznacza powierzchnię ostrza):

$$V_0 - \Phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{S_{tip}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sigma(\mathbf{r}') dS'. \quad (4.31)$$

Jest to równanie całkowe z niewiadomą funkcją $\sigma(\mathbf{r})$. Równanie to jest równoważne równaniu 4.18 i do jego numerycznego rozwiązania, a także w celu późniejszego obliczenia składowych siły elektrostatycznej ostrze-próbka stosuje się tę samą procedurę, co w omówionej w poprzednim podrozdziale metodzie SCM.

Zaletą prezentowanej metody jest to, iż w przeciwieństwie do oryginalnej metody SCM, nie jest wymagana reprezentacja numeryczna nieskończonej płaszczyzny razem z ostrzem, a zamiast tego potrzebna jest jedynie numeryczna reprezentacja samej powierzchni ostrza (rysunek 4.1b)). Daje to razem większą dokładność obliczenia siły elektrostatycznej ostrze-próbka przy stałym rozmiarze układu równań liniowych, w porównaniu do klasycznej metody SCM.

Rozszerzona metoda ładunków powierzchniowych pracuje jednakowo efektywnie dla dowolnego rozkładu $V_1(x, y)$ potencjału elektrostatycznego na płaszczyźnie. W niniejszej pracy rozpatrywano rozkłady: skokowy, pas, wyspę prostokątną i kilka wysp prostokątnych. Istnieje też możliwość analitycznego wyrażenia wkładu od kołowej wyspy potencjału o zadanym promieniu.

4.3.1.1 Funkcje $\Phi_1(\mathbf{r})$ dla rozważanych rozkładów potencjału

Zakładając, że rozkład potencjału na płaszczyźnie jest prostokątną wyspą o rozmiarach $a \times b$, potencjale $V_1 \neq 0$ i współrzędnych wierzchołków: $[-a/2, -b/2]$, $[a/2, -b/2]$, $[-a/2, b/2]$, $[a/2, b/2]$, zaś potencjał otoczenia wynosi $V_0 = 0$, funkcja $\Phi_1(\mathbf{r}')$ dana jest poprzez następującą całkę powierzchniową:

$$\Phi_1(\mathbf{r}') = \frac{z'V_1}{2\pi} \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} \frac{dxdy}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}. \quad (4.32)$$

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH

Prostokątna wyspa potencjału

Obliczając powyższą całkę, dostajemy dla funkcji $\Phi_1(\mathbf{r}')$ następujący wzór:

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r}') = \frac{V_1}{2\pi} & \left[f\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \mathbf{r}'\right) - f\left(\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, \mathbf{r}'\right) + \right. \\ & \left. + f\left(-\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, \mathbf{r}'\right) - f\left(-\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \mathbf{r}'\right) \right], \end{aligned} \quad (4.33)$$

gdzie funkcja f ma następującą postać:

$$f(\alpha, \beta, \mathbf{r}') \stackrel{\text{def}}{=} \arctan \frac{(\alpha - x')(\beta - y')}{z' \sqrt{(\alpha - x')^2 + (\beta - y')^2 + z'^2}}. \quad (4.34)$$

Kwadratowa wyspa potencjału odpowiada przypadkowi, gdy $a = b$. Mając obliczoną funkcję $\Phi_1(\mathbf{r})$ dla kwadratowej wyspy potencjału, można następnie znaleźć wyrażenia dla skoku i pasa potencjału, stosując odpowiednie przejścia graniczne.

Pas potencjału

Stosując przejście graniczne: $b \rightarrow \infty$ w funkcji $\Phi_1(\mathbf{r}')$ dla prostokątnej wyspy potencjału, można otrzymać funkcję $\Phi_1(\mathbf{r}')$ dla pasa potencjału o szerokości a . W ogólnym przypadku postać tej funkcji jest następująca:

$$\Phi_1(\mathbf{r}') = \frac{V_1}{\pi} \left[\arctan \left(\frac{x - a_1}{z} \right) - \arctan \left(\frac{x - a_2}{z} \right) \right], \quad (4.35)$$

gdzie parametry a_1 i a_2 to współrzędne brzegów pasa na osi x , zaś $a_2 - a_1 = a$.

Skok potencjału

Stosując przejście graniczne: $a_2 \rightarrow \infty$ we wzorze 4.35, można otrzymać funkcję $\Phi_1(\mathbf{r}')$ dla skoku potencjału. Postać tej funkcji jest następująca:

$$\Phi_1(\mathbf{r}') = V_1 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{x - a}{z} \right) \right], \quad (4.36)$$

gdzie parametr a jest współrzędną krawędzi skoku na osi x .

Kołowa wyspa potencjału

Dla kołowej wyspy potencjału o promieniu a i środka w punkcie $x = 0, y = 0$, funkcja $\Phi_1(\mathbf{r}')$ dana jest przez następującą całkę:

$$\Phi_1(\mathbf{r}') = \frac{z' V_1}{\pi} \int_{-a}^a \int_{-\sqrt{a^2 - x^2}}^{\sqrt{a^2 - x^2}} \frac{dx dy}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}. \quad (4.37)$$

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH

Powyższa całka również może być obliczona analitycznie i wyraża się poprzez całki eliptyczne [112].

4.3.2 Niejednorodne rozkłady potencjału

Przykładem niejednorodnego rozkładu potencjału jest układ złożony z jednej lub kilku wysp potencjału na powierzchni oraz ostrza KPFM, umieszczonego na pewnej wysokości nad powierzchnią. W takim przypadku, energia pola elektrostatycznego układu jest dana wzorem [115]:

$$W_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^N C_{ij} V_i V_j, \quad (4.38)$$

gdzie: C_{ij} jest pojemnością względną pary przewodników i i j a V_i jest potencjałem i -tego przewodnika.

Wówczas składowa F_z siły elektrostatycznej działającej na ostrze jest dana przez następującą formę kwadratową dla zbioru potencjałów V_i :

$$F_z \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial W_{\text{el}}}{\partial z} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^N \frac{\partial C_{ij}}{\partial z} V_i V_j, \quad (4.39)$$

czyli ma postać funkcji kwadratowej ze względu na jeden dowolnie wybrany potencjał, na przykład potencjał ostrza, V_0 . W takim przypadku, składową F_z siły działającej na ostrze można wyrazić ogólną zależnością:

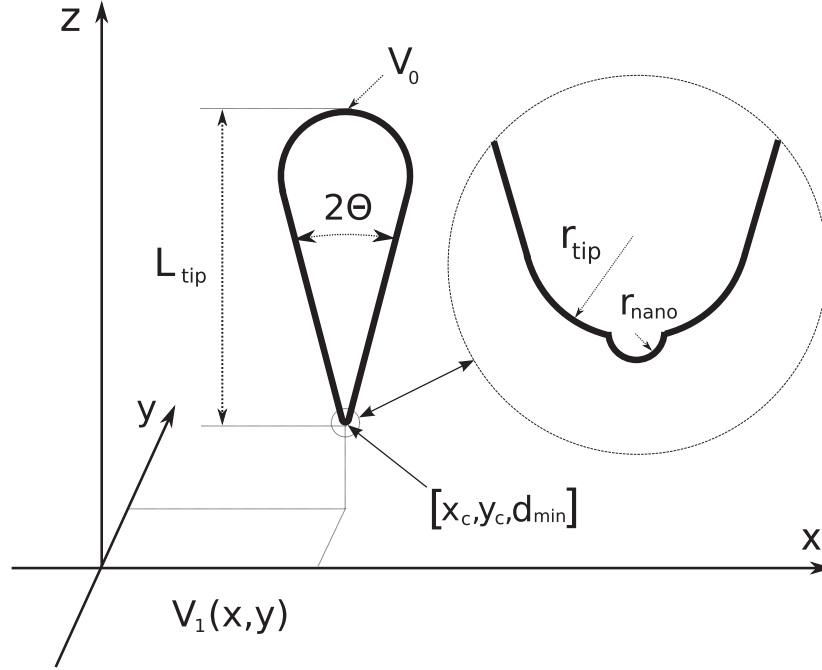
$$F_z = \alpha + \beta V_0 + \gamma V_0^2, \quad (4.40)$$

gdzie α , β i γ są zależnymi od geometrii oraz od potencjałów pozostałych przewodników, współczynnikami o wymiarach odpowiednio: $[N]$, $[N/V]$, $[N/V^2]$.

4.3.3 Model ostrza i powierzchni

Parametry ostrza użytego do symulacji zostały tak dobrane, aby najdokładniej odzwierciedlić rzeczywisty kształt i wymiary ostrza używanego w eksperymentach. W obecnie używanym modelu nie uwzględniono dźwigni, na której zamocowane jest ostrze. Podyktowane to było istniejącymi obliczeniami z których wynika, że jeśli ostrze jest wystarczająco długie (użyte w obliczeniach ma długość $10 \mu\text{m}$) lub odległość d_{min} pomiędzy ostrzem a powierzchnią próbki jest mała w porównaniu z rozmiarami ostrza, można zaniedbać wpływ dźwigni [116].

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH

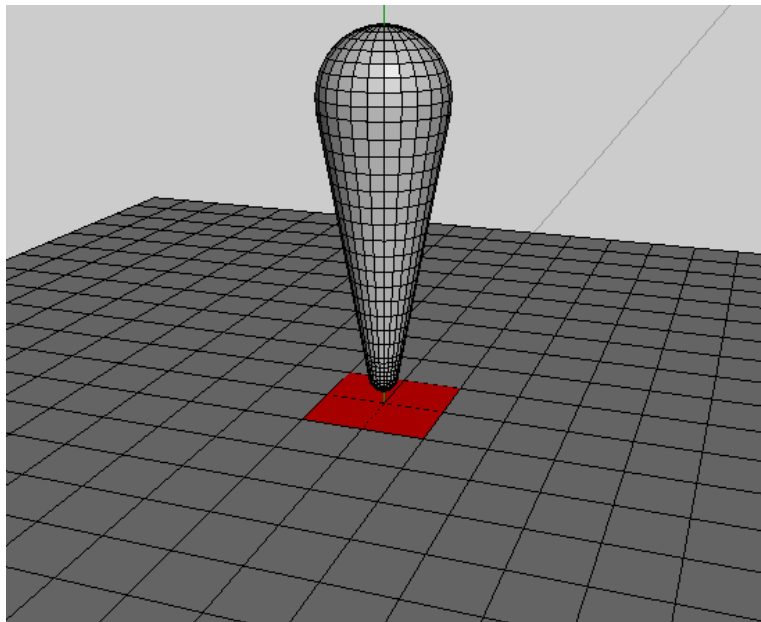


Rysunek 4.2: Schemat ostrza użytego do symulacji: długość ostrza wynosi L_{tip} , rozwartość stożka wynosi 2Θ , promień małej półkuli wynosi r_{tip} . Promień nanoostrza wynosi r_{nano} . Odległość ostrza od skanowanej powierzchni wynosi d_{min} . Potencjał przyłożony do ostrza wynosi V_0 . Rozkład potencjału na powierzchni próbki modelowany jest przez funkcję $V_1(x, y)$.

Powierzchnia ostrza używanego w obliczeniach składa się z górnej półkuli, ściętego stożka i półkuli dolnej z opcjonalnie dołączoną mniejszą półkulą, tzw. *nanoostrzem*, Rys. 4.2. Przyjmując realistyczne wartości parametrów opisujących geometrię modelowanego układu, wysokość całego ostrza, L_{tip} , wynosi $10 \mu\text{m}$, rozwartość stożka modelującego ostrze $2\theta = 20^\circ$, promień dolnej półkuli $r_{\text{tip}} = 10 \text{ nm}$. Promień nanoostrza wynosi $r_{\text{nano}} = 0.5 \text{ nm}$. Parametry układu zostały tak dobrane, aby powstała gładka powierzchnia, bez załamań czy ostrzy (w sensie matematycznym), z wyjątkiem miejsca, gdzie nanoostrze (najmniejsza półkula) łączy się z ostrzem. W zależności od tego, czy w modelu ostrza uwzględniane było nanoostrze czy też ostrze nie posiadało tej dodatkowej części, liczba segmentów zawierała się w przedziale od 6400 do 8400.

Na rysunku 4.3 przedstawiono trójwymiarowe zobrazowanie układu ostrze + powierzchnia, z zaznaczeniem podziału ostrza na segmenty używane w metodzie SCM.

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH



Rysunek 4.3: Trójwymiarowe przedstawienie układu ostrze-powierzchnia. Jest to model poglądowy, rysunek nie zachowuje skali.

4.3.4 Zastosowane przybliżenia do obliczania V_{bias}

W celu znalezienia mapy potencjału korygującego V_{bias} , można skorzystać z kilku rodzajów przybliżeń. W najprostszym przypadku oznacza to potraktowanie układu ostrze-powierzchnia jako statycznego, czyli nie zmieniającego się w czasie (przybliżenie zerowej amplitudy drgań ostrza). Mając wówczas rozkład sił elektrostatycznych działających na ostrze w funkcji przesunięcia względem mierzonej wyspy, oraz porównując ten rozkład dla różnych rozmiarów wysp, można zbadać czułość ostrza na obecność badanych rozkładów potencjału o różnych rozmiarach. Pełne przybliżenie układu KPFM w opisanym powyżej modelu polega na uwzględnieniu skończonej amplitudy drgań ostrza. W przyjętym schemacie teoretycznym przybliżenie to jest najdokładniejsze i umożliwia porównanie otrzymanych map rozkładu potencjału korygującego V_{bias} z danymi eksperymentalnymi. Poniżej opisano zastosowane przybliżenia.

4.3.4.1 Model statyczny

W pierwszym etapie obliczeń zastosowano model, w którym położenie ostrza nie zmienia się w czasie (drgania o zerowej amplitudzie). Dla takiego modelu znaleziono siły elektrostatyczne pomiędzy ostrzem a próbką dla trzech wybranych

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH

potencjałów próbných ostrza. Wówczas, korzystając z metody interpolacji, znaleziono potencjał ostrza, który minimalizuje wartość siły elektrostatycznej ostrze-próbka.

Z równania (4.40), opisującego siłę elektrostatyczną dla niejednorodnego rozkładu w przypadku statycznym, wynika, że istnieje taki potencjał ostrza, V_0 , który minimalizuje wartość bezwzględną zetowej składowej siły elektrostatycznej ostrze-próbka, $|F_z|$ [18]. Potencjał ten wynosi:

$$V_{\text{bias}}^{(\text{force})} = -\frac{\beta}{2\gamma}. \quad (4.41)$$

Wielkość ta przyjmowana jest w niniejszych obliczeniach jako potencjał korygujący dla ostrza w przypadku statycznym, czyli przy braku drgań ostrza.

4.3.4.2 Liniowy model dynamiczny

W drugim etapie obliczeń zastosowano model, w którym ostrze zamocowane na końcu dźwigni o współczynniku sprężystości k i częstotliwości drgań własnych f_0 , drga zadaną amplitudą A . Gdy drgająca dźwignia jest zbliżana do próbki, jej częstotliwość drgań zmienia się o wartość Δf z powodu niezerowej wartości gradientu siły elektrostatycznej pomiędzy ostrzem a próbka. Jeśli przyjąć założenie o stałości gradientu siły w całym zakresie drgań ostrza, wówczas przesunięcie częstotliwości drgań ostrza Δf dane jest wzorem [39]:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{2k} \left[\frac{\partial F_z(z)}{\partial z} \right]_{z=z_c}, \quad (4.42)$$

dla $z = z_c$, gdzie z_c jest położeniem równowagi ostrza, $F_z(z)$ jest z -tą składową siły elektrostatycznej ostrze-próbka, k jest współczynnikiem sprężystości dźwigni, f_0 jest jej częstotliwością drgań własnych.

Po zróżniczkowaniu po zmiennej z równania (4.40) otrzymujemy w dalszym ciągu zależność kwadratową gradientu siły od napięcia V_0 . Umożliwia to znalezienie potencjału korygującego dla małych drgań ostrza, przy pomocy tego samego algorytmu minimalizacji, co w przypadku obliczeń dla modelu statycznego. Oznacza to, że istnieje taki potencjał ostrza, V_0 , który minimalizuje wartość bezwzględną zetowej składowej gradientu siły elektrostatycznej ostrze-próbka:

$$V_{\text{bias}}^{(\text{grad})} = -\frac{\beta'}{2\gamma'}, \quad (4.43)$$

gdzie $x' = \partial x / \partial z|_{z=d_{\min}}$, i $x = \alpha$ lub $x = \gamma$.

Potencjał ten przyjmowany jest w niniejszych obliczeniach jako potencjał korygujący ostrza dla liniowego modelu dynamicznego.

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH

4.3.4.3 Nieliniowy model dynamiczny

W eksperymentach FM-KPFM używane wartości amplitud oscylacji ostrza są bardzo duże w porównaniu do zasięgu oddziaływania ostrze-powierzchnia. Wtedy oba poprzednio wprowadzone przybliżenia przestają obowiązywać. Można jednak stworzyć kolejne przybliżenie, w którym dźwignia może być rozpatrywana jako słabo zaburzony oscylator harmoniczny a przesunięcie częstotliwości drgań ostrza Δf może być obliczone przy pomocy klasycznej teorii zaburzeń pierwszego rzędu [54] (punkt 2.4.5.2 niniejszej pracy). Wówczas względne przesunięcie częstotliwości drgań ostrza dane jest wzorem:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{\pi k A} \int_{-1}^1 F_z[d_{\min} + A(1+u)] \frac{u du}{\sqrt{1-u^2}}, \quad (4.44)$$

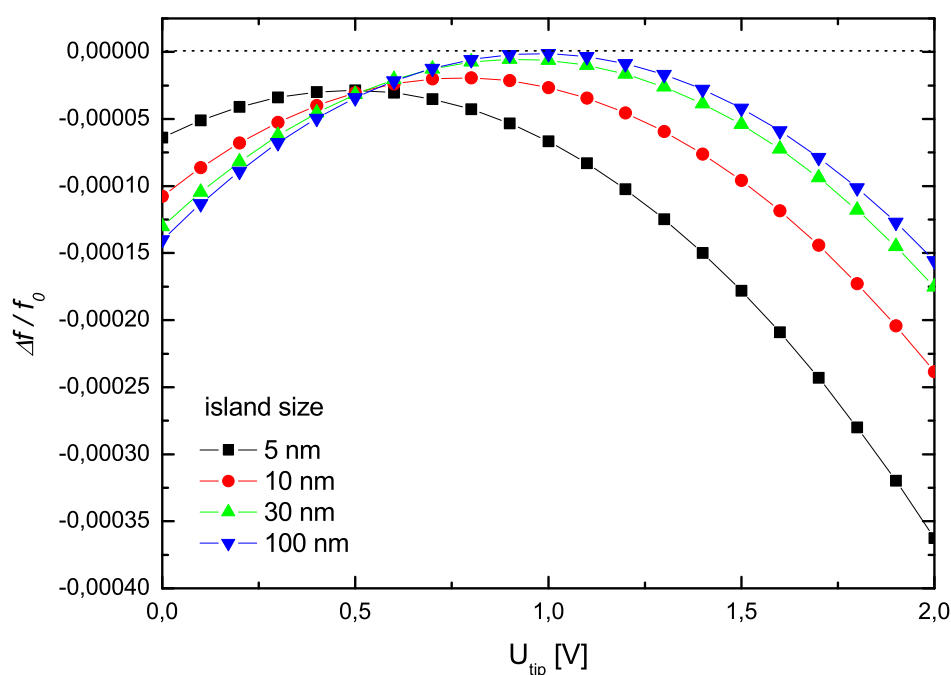
gdzie: F_z jest zetową składową siły elektrostatycznej ostrze-próbka, k jest współczynnikiem sprężystości dźwigni, f_0 jest częstotliwością drgań własnych dźwigni, $d_{\min}$ jest odległością minimalnego zbliżenia ostrza do próbki, A jest amplitudą drgań ostrza, zaś u jest bezwymiarową zmienną, po której przeprowadzane jest całkowanie.

Można zauważyć, że dla małych wartości A , równanie (4.44) sprowadza się do postaci równania (4.42). Z równania (4.40) oraz równania (4.44), wynika, że $\Delta f/f_0$ przyjmuje postać funkcji kwadratowej zmiennej V_0 , ale z innymi współczynnikami α_1 , β_1 i γ_1 , pochodzącymi z całkowania F_z w równaniu (4.44). Zatem dla ogólnego przypadku nieliniowego, potencjał korygujący może być zapisany jako

$$V_{\text{bias}}^{(\text{int})} = -\frac{\beta_1}{2\gamma_1}. \quad (4.45)$$

W niniejszej pracy do obliczenia przesunięcia częstotliwości zastosowano równanie (4.44) oraz stabilizowane siły elektrostatyczne ostrze-powierzchnia, które uzyskano z modelu opisanego w podrozdziale 4.3.3. Otrzymuje się proporcjonalność przesunięcia częstotliwości drgań ostrza do kwadratu napięcia ostrze-próbka. Uwidocznione to zostało na Rys. 4.4. Rysunek przedstawia zależność przesunięcia częstotliwości drgań ostrza od przyłożonego do ostrza napięcia. Widoczna jest zależność kwadratowa. Przy pomocy dopasowania wielomianu sprawdzono zgodność tych krzywych z zależnością paraboliczną. Otrzymano bardzo dobrą zgodność. Wykorzystując metodę interpolacji parabolicznej, można na tej podstawie znaleźć wartość potencjału korygującego V_{bias} dla ostrza w nieliniowym modelu dynamicznym.

4.3. ROZSZERZONA METODA ŁADUNKÓW POWIERZCHNIOWYCH



Rysunek 4.4: Zależność przesunięcia częstotliwości drgań ostrza od napięcia przyłożonego do ostrza dla czterech wysp kwadratowych o rozmiarach: 5, 10, 30 i 100 nm. Zbadano odstępstwo tej zależności od zależności parabolicznej i otrzymano niemal doskonałą zgodność z zależnością kwadratową. Dopasowywano funkcję postaci: $y = A + Bx + Cx^2$. Niepewności współczynników A , B i C były rzędu 10^{-9} , natomiast odchylenie standardowe wyniosło 10^{-11} .

Rozdział 5

Wyniki symulacji i porównanie ich z eksperymentem

W niniejszej pracy rozpatrzono (omówione w poprzednim rozdziale) niejednorodne rozkłady potencjału elektrostatycznego na powierzchni. Do obliczenia siły elektrostatycznej pomiędzy ostrzem a próbką wykorzystano rozszerzoną metodę ładunków powierzchniowych (podrozdział 4.3). Metodę tę można zastosować do dowolnych powierzchniowych rozkładów potencjału. W obliczeniach rozważono kilka różnych funkcji $V_1(x, y)$ powierzchniowych rozkładów potencjału: skoki potencjału od 0 do 1 V, pasy potencjału 1 V otoczone przez potencjał 0 V oraz wyspy kwadratowe o różnych rozmiarach. Większość wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została opublikowana w czasopiśmie Japanese Journal of Applied Physics [4].

5.1 Układ numer 1: skok potencjału

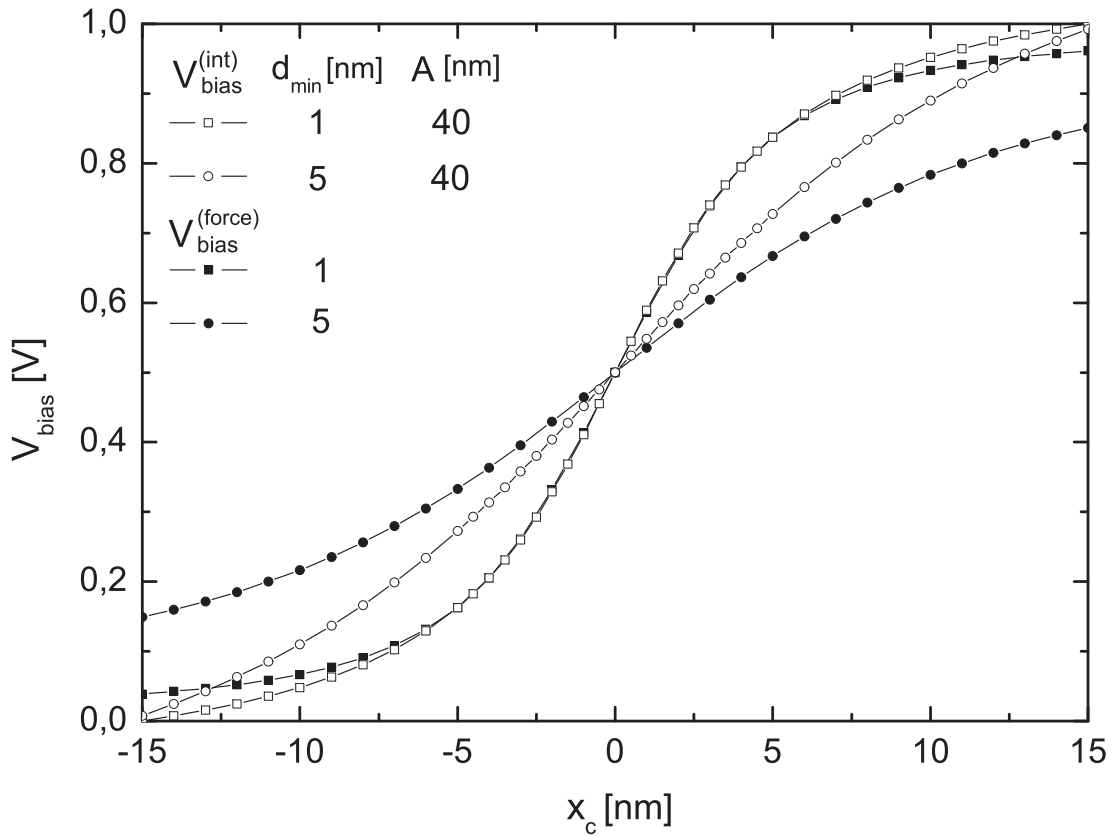
5.1.1 Definicja

Pierwszym rozpatrywanym niejednorodnym rozkładem potencjału był rozkład skokowy. Jest on zdefiniowany następująco:

$$V_1(x, y) = \begin{cases} 0 \text{ V,} & \text{dla } x \leq 0, \\ 1 \text{ V,} & \text{dla } x > 0. \end{cases} \quad (5.1)$$

Funkcja $\Phi_1(\mathbf{r})$ dla rozważanego rozkładu potencjału jest zdefiniowana równaniem 4.36.

5.1. UKŁAD NUMER 1: SKOK POTENCJAŁU



Rysunek 5.1: V_{bias} dla rozkładu skokowego, jako funkcja położenia ostrza x_c . $V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ oznacza potencjał korygujący dla przypadku statycznego, [równanie (4.41)], a $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ oznacza wynik dla przypadku dynamicznego z amplitudą drgań ostrza $A = 40$ nm, [równanie (4.45)].

5.1.2 Uzyskane wyniki

Wyniki symulacji dla potencjału korygującego V_{bias} są przedstawione na rysunku 5.1. Dla mniejszych odległości ostrze-powierzchnia, $d_{\text{min}} = 1$ nm, różnica pomiędzy przypadkiem statycznym a dynamicznym jest pomijalnie mała. Natomiast dla większych odległości ostrza od powierzchni, $d_{\text{min}} = 5$ nm, oba przybliżenia różnią się wartościami V_{bias} już w okolicach $x_c = 0$, prowadząc do różnych wartości uzyskiwanej rozdzielczości.

Definicja rozdzielczości

W wielu pracach, w których oblicza się wartości sił ostrze-próbka lub wartości potencjału korygującego, używa się pojęcia rozdzielczości. Wielkość ta zwykle jest zdefiniowana jako pewna odległość (rozdzielczość przestrzenna). Zakładając, że rozkład potencjału na płaszczyźnie ma kształt skoku w kierunku osi x od wartości 0 V do wartości 1 V, zaś potencjał korygujący $V_{\text{bias}} = V_{\text{bias}}(x)$ jest ciągłą funkcją zmiennej x , rozdzielczość ρ_x można zdefiniować wzorem 5.2. Poniższa definicja używana jest w pracach [112, 97, 51].

$$\rho_x \stackrel{\text{def}}{=} |x_2 - x_1|, \quad (5.2)$$

przy czym wartości współrzędnej ostrza x_1 i x_2 spełniają poniższy warunek:

$$\frac{|V_{\text{bias}}(x_1) - V_{\text{bias}}(-\infty)|}{|V_{\text{bias}}(-\infty) - V_{\text{bias}}(\infty)|} = \frac{1}{4}, \quad \frac{|V_{\text{bias}}(x_2) - V_{\text{bias}}(-\infty)|}{|V_{\text{bias}}(-\infty) - V_{\text{bias}}(\infty)|} = \frac{3}{4}. \quad (5.3)$$

Tak zdefiniowana rozdzielczość przestrzenna jest równa odległości pomiędzy dwoma punktami x_1 i x_2 skanowania skoku potencjału wzdłuż osi x , w których to punktach wartość potencjału korygującego przyjmuje odpowiednio 1/4 i 3/4 swojej maksymalnej wartości. W tym sensie zwrot „polepszenie rozdzielczości” oznacza *zmniejszenie* wartości ρ_x . Niekiedy używa się innej pary wartości granicznych, na przykład 0.1 i 0.9, jak to jest czynione w pracy [51], oraz w niniejszej pracy.

5.1.3 Porównanie z eksperymentem

W pracy [50], jako jeden z jej elementów, dokonano porównania obrazów KPFM uzyskanych ze skanowania brzegu wyspy chlorku potasu (KCl) na powierzchni złota Au(111) przy pomocy dwóch modów pracy, AM i FM. Z uwagi na to, że wielkości tych wysp były rzędu 1 μm , zaś promień krzywizny końcówki użytego w pomiarach ostrza był równy 15 nm, brzeg takiej wyspy mógł być z dobrym przybliżeniem traktowany jako nieskończony skok potencjału. Zarówno eksperyment, jak i obliczenia teoretyczne wykonane we wzmiankowanej pracy, pokazują,

że uzyskiwana rozdzielczość jest znacznie lepsza w przypadku modu FM. Jest to spowodowane tym, że mod ten jest czuły na zmiany gradientu siły elektrostatycznej, podczas gdy mod AM jest czuły na zmiany samej siły elektrostatycznej i może być użyty do pomiarów większych obszarów powierzchni.

Taki sam wniosek wynika z rezultatów obliczeń teoretycznych zamieszczonych w pracy [112]. Rozdzielczość skanowania dla skoku potencjału (zdefiniowana jako odległość między punktami 1/4 i 3/4 maksymalnej wartości potencjału korygującego), jest lepsza w przypadku modu FM. W przypadku obliczeń wykonanych w niniejszej pracy jest to wyraźnie widoczne dla odległości ostrze-próbka równej 5 nm. Przyjmując definicję rozdzielczości jako odległość pomiędzy punktami 0.1 a 0.9 maksymalnej wartości potencjału dla funkcji skoku, dla odległości ostrze-próbka równej 5 nm, rozdzielczość dla $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ (mod FM) jest rzędu 20 nm, podczas gdy dla $V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ (mod AM), jest ponad rząd wielkości większa.

5.2 Układ numer 2: pas potencjału

5.2.1 Definicja

Łącząc dwa rozkłady skokowe o przeciwnych znakach, przesunięte względem siebie o odległość a , otrzymujemy pas potencjału. Jest on zdefiniowany następująco:

$$V_1(x, y) = \begin{cases} 1 \text{ V}, & \text{dla } |x| < a/2, \\ 0 \text{ V}, & \text{dla } |x| \geq a/2. \end{cases} \quad (5.4)$$

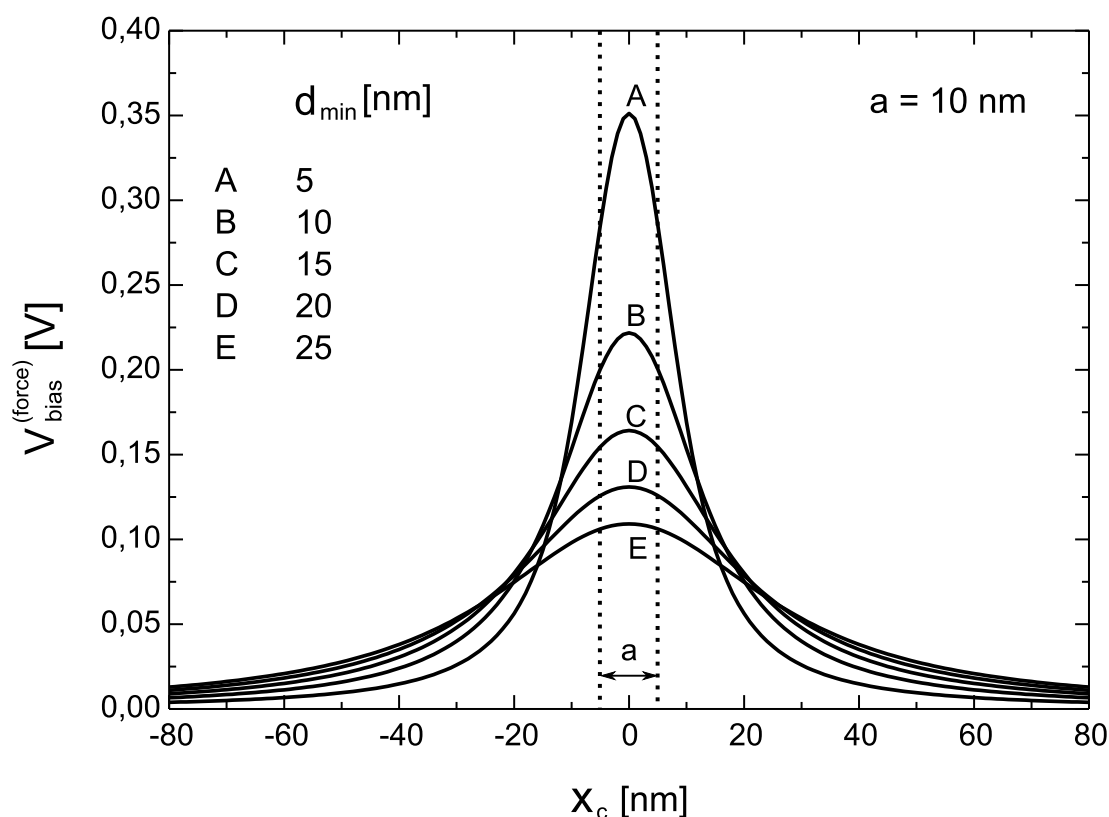
Funkcja $\Phi_1(\mathbf{r})$ dla rozważanego rozkładu potencjału jest zdefiniowana równaniem 4.35, dla $a_1 = -a/2$ i $a_2 = a/2$.

5.2.2 Uzyskane wyniki

Na wykresach pokazano wartości V_{bias} dla modelu nieskończonego pasa potencjału 1 V, otoczonego przez potencjał 0 V o szerokościach 10 nm (rysunek 5.2) i 100 nm (rysunek 5.3) dla pięciu różnych wartości odległości minimalnej ostrze-powierzchnia d_{min} (5, 10, 15, 20, 25 nm). Przy zbliżaniu ostrza do powierzchni następuje stopniowa poprawa odtworzenia potencjału paska. Dla pasa o szerokości 10 nm widać znaczne polepszenie rozdzielczości od odległości 25 nm do odległości 5 nm.

W przypadku wykresu dla pasa o szerokości 100 nm, nie następuje znaczne polepszenie rozdzielczości przy zbliżaniu ostrza do powierzchni; szerokość pasa jest bardziej zbliżona do rozmiarów ostrza i dla odległości $d_{\text{min}} = 5$ nm uzyskiwana jest

5.3. UKŁAD NUMER 3: WYSPA POTENCJAŁU



Rysunek 5.2: Potencjał korygujący dla paska potencjału 1 V (zdefiniowanego równaniem 5.4) o szerokości 10 nm, otoczonego przez potencjał 0 V.

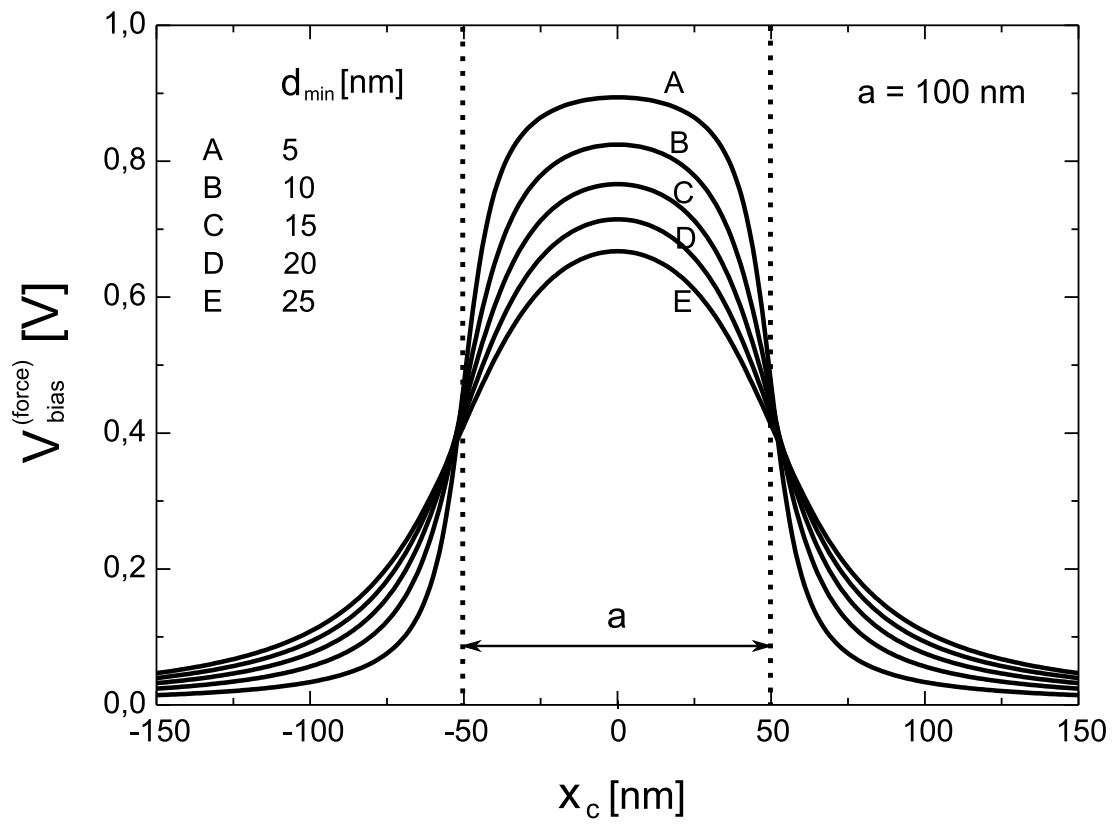
już bardzo dobra rozdzielczość. Ma tu znaczenie stosunek promienia dolnej półkuli modelowego ostrza do szerokości paska. Im ten stosunek jest mniejszy (ostre ostrze) tym rozdzielczość wyznaczenia granic paska potencjału jest lepsza. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w rezultatach obliczeń zawartych w pracy [112]. Zmniejszenie odległości ostrze-próbka lub stosunku promienia ostrza do szerokości paska, polepsza jakość odtworzenia rozkładu potencjału na powierzchni.

5.3 Układ numer 3: wyspa potencjału

5.3.1 Definicja

W następnej kolejności rozważone zostały kwadratowe wyspy potencjału na powierzchni. Definicja tego rozkładu jest następująca:

5.3. UKŁAD NUMER 3: WYSPA POTENCJAŁU



Rysunek 5.3: Potencjał korygujący dla pasa potencjału 1 V (zdefiniowanego równaniem 5.4) o szerokości 100 nm, otoczonego przez potencjał 0 V.

5.3. UKŁAD NUMER 3: WYSPA POTENCJAŁU

$$V_1(x, y) = \begin{cases} 1 \text{ V}, & \text{dla } |x| < a/2 \text{ i } |y| < a/2, \\ 0 \text{ V}, & \text{dla } |x| \geq a/2 \text{ lub } |y| \geq a/2. \end{cases} \quad (5.5)$$

Funkcja $\Phi_1(\mathbf{r})$ dla rozkładu potencjału w kształcie kwadratu jest zdefiniowana równaniem 4.33, dla $a = b$.

5.3.2 Uzyskane wyniki

Na rysunku 5.4 przedstawiono dwuwymiarową mapę V_{bias} dla obliczeń statycznych przy odległości $d_{\text{min}} = 1 \text{ nm}$. Przy tej odległości ostrze-powierzchnia, odwzorowanie CPD jest już bardzo dobre. Na ilustracji zaznaczono granice wyspy potencjału. Wyspa ma kształt kwadratu o boku $a = 10 \text{ nm}$. Liczby na rysunku oznaczają lokalne wartości V_{bias} .

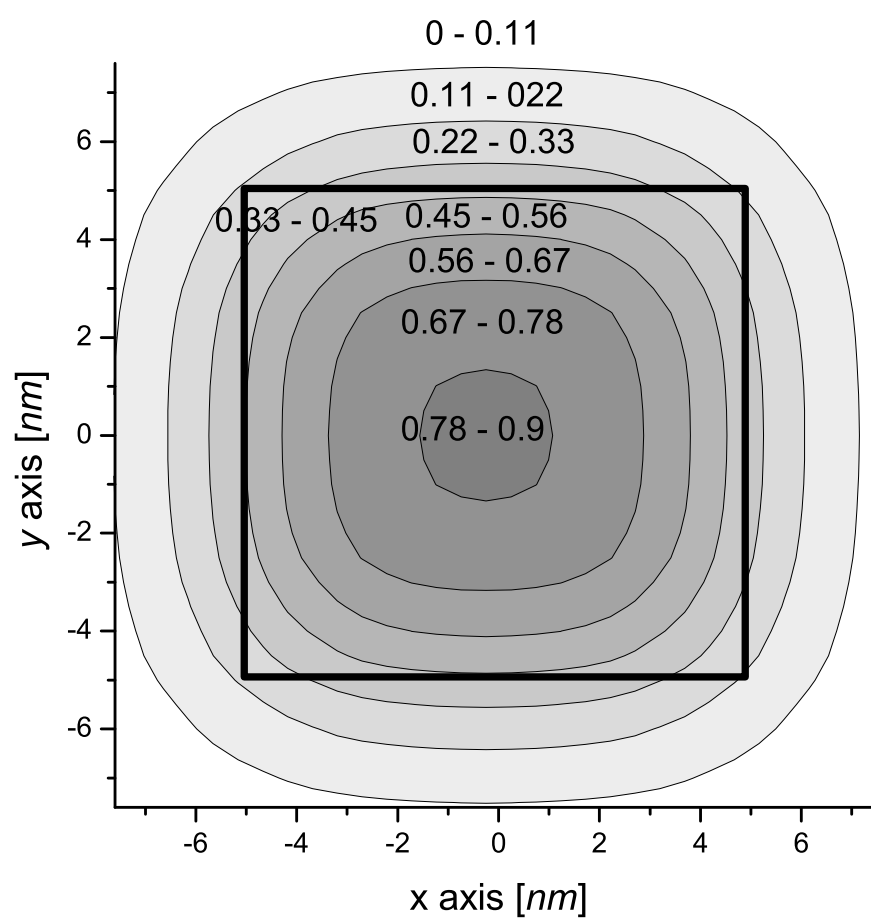
Rysunek 5.5 przedstawia zależność potencjału korygującego $V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ od położenia ostrza x_c (przypadek statyczny). Linia skanowania jest osią symetrii wyspy, opisaną przez prostą o równaniu $y_c = 0$. By zanalizować zależność wspomnianej funkcji od rozmiaru wyspy, zbadano dwie wyspy o różnych rozmiarach: $a = a_1 = 5 \text{ nm}$ i $a = a_2 = 10 \text{ nm}$. Z wykresu widać, że gdy wyspa jest duża w porównaniu z promieniem ostrza, lub gdy odległość ostrze-powierzchnia d_{min} jest mała, obliczone wartości potencjału korygującego są najbardziej zbliżone do rzeczywistych. W rozpatrywanym przypadku jest to około 50-60% wartości potencjału wyspy. Dla mniejszych wysp i większych odległości ostrze-powierzchnia, odtworzenie potencjału wyspy jest gorsze niż w poprzednim przypadku i wynosi około 5% (nad środkiem wyspy). Jest to również widoczne na rysunku 5.6, gdzie pokazano zależność $V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ od rozmiaru wyspy a w przypadku statycznym. Obliczenia zostały wykonane dla czterech różnych wysokości d_{min} ostrza nad środkiem wyspy ($x_c = y_c = 0$). Dla wysp o małym rozmiarze (małe a), obliczony potencjał korygujący jest znacznie mniejszy od rzeczywistego potencjału wysp (wynoszącego 1 V).

Podsumowując, można powiedzieć, że wyniki obliczeń zaprezentowane na rysunkach 5.5 i 5.6 wskazują na lepsze odtwarzanie wartości potencjału dla wysp o dużych rozmiarach i/lub dla mniejszych odległości ostrze-powierzchnia.

5.3.3 Porównanie z eksperymentem

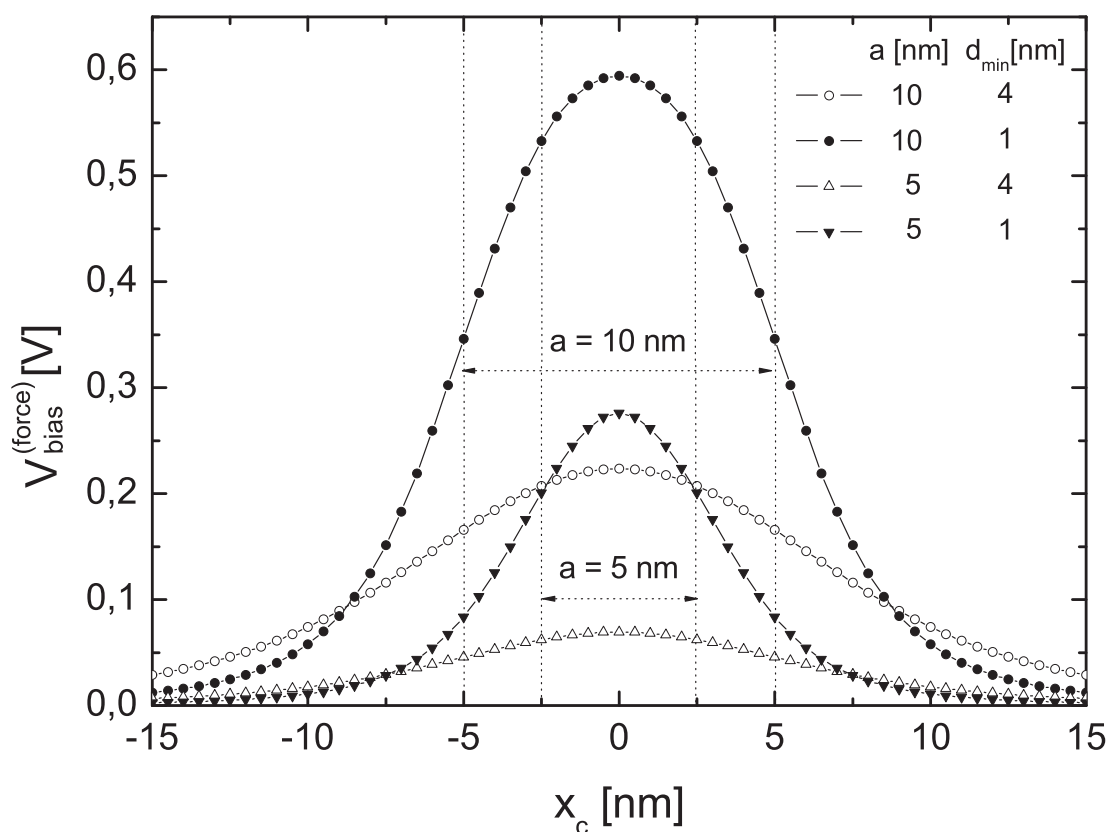
W pracy [5] mierzono wartości prac wyjścia dla szeregu wysp KBr na powierzchniach InSb(001), oraz przeprowadzono analizę zależności mierzonego potencjału korygującego od średniego rozmiaru wyspy a . Rozkład punktów doświadczalnych został porównany z obliczeniami dla wysp o różnych rozmiarach, co zostało uwidocznione na wykresie 5.10. Wyniki obliczeń zgadzają się z eksperymentem

5.3. UKŁAD NUMER 3: WYSPA POTENCJAŁU



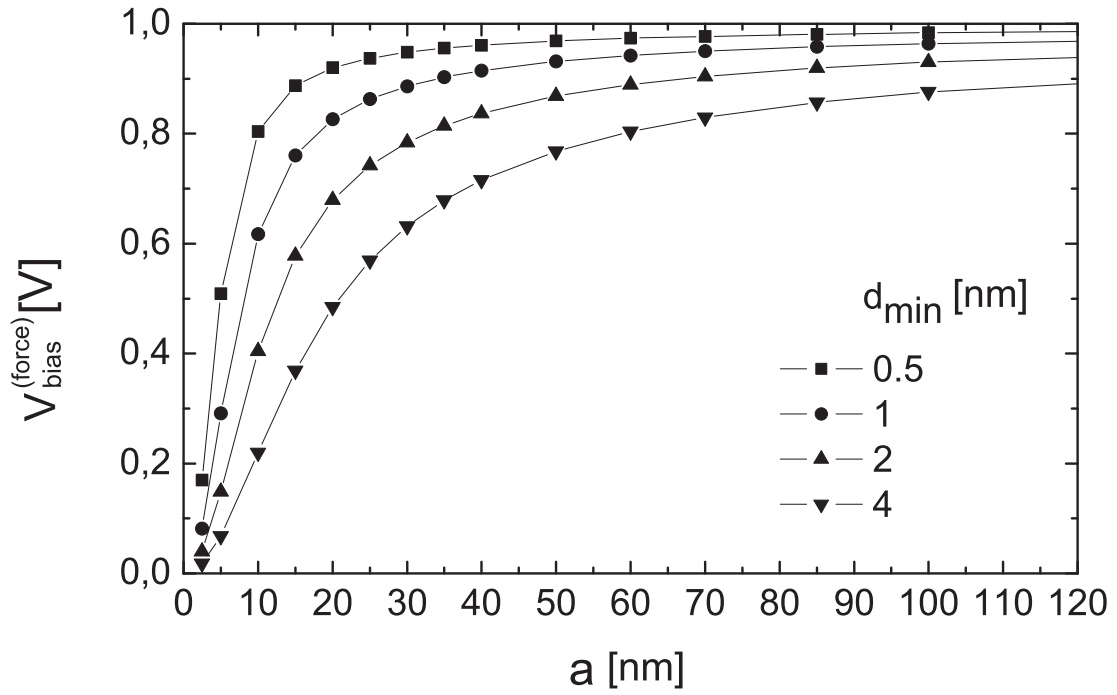
Rysunek 5.4: Dwuwymiarowy skan wyspy 10×10 nm o potencjale 1 V (symulacja).

5.3. UKŁAD NUMER 3: WYSPA POTENCJAŁU



Rysunek 5.5: Potencjał korygujący $V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ dla dwóch wysp kwadratowych, o boku 5 i 10 nm, obliczony dla przypadku statycznego (wzór (4.41)), jako funkcja położenia ostrza x_c . Linia skanowania jest osią symetrii wyspy, określoną równaniem $y_c = 0$. Obliczenia bez nanoostrza.

5.3. UKŁAD NUMER 3: WYSPA POTENCJAŁU



Rysunek 5.6: Potencjał korygujący $V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$ dla wysp kwadratowych, obliczony z równania (4.41) (przypadek statyczny), jako funkcja rozmiaru wyspy a , dla czterech różnych odległości ostrza od powierzchni d_{min} . Krzywe zostały otrzymane dla ostrza nad środkiem wyspy ($x_c = y_c = 0$). Obliczenia bez nanoostrza.

5.4. ZBADANIE WPŁYWU OBECNOŚCI DŹWIGNI NA UZYSKANE WARTOŚCI V_{BIAS}

dla konkretnych wartości parametrów geometrycznych ostrza, co m.in. stanowi podstawę do dalszych badań pod kątem nowego typu algorytmu dekonwolucji.

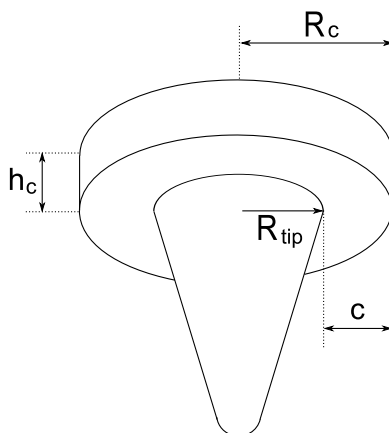
Ponadto, w przypadku obecności nanoostrza, wyniki obliczeń dla wysp, zaprezentowane w dalszej części pracy zgadzają się z tymi przedstawionymi w pracy [51], gdzie dla wyspy potencjału o rozmiarze $a = 5$ nm, użytego ostrza o promieniu $r_{\text{tip}} = 15$ nm i odległości ostrze-próbka równej $d_{\text{min}} = 1$ nm, dodanie nanoostrza powoduje polepszenie odtworzenia potencjału wyspy o kilkanaście procent. Obliczenia w pracy [51] przeprowadzono dla przybliżenia gradientowego.

5.4 Zbadanie wpływu obecności dźwigni na uzyskane wartości V_{bias}

W celu zbadania, czy pominięcie dźwigni w modelu układu ostrze-powierzchnia wpływa znacząco na wartości obliczonych potencjałów korygujących, przeprowadzono obliczenia uwzględniające jej obecność. Wyniki przedstawione w tym podrozdziale nie zostały opublikowane; zastosowany model dźwigni jest (w przeciwieństwie do modelu ostrza) nierealistyczny i stanowi jedynie pomoc w orientacyjnym oszacowaniu rzędu wielkości poprawki, jaką wnosi obecność dźwigni do wyników uzyskanych w badanym modelu. Dźwignia była modelowana przez wałek o wysokości $h_c = 10$ nm, którego promień R_c zmieniał się w granicach od 1-10 μm . Schemat modelu ostrza z dołączoną dźwignią został przedstawiony na rysunku 5.7. Podobny model dźwigni zastosowano w pracy [106].

Dla tak skonstruowanego modelu, przeprowadzono obliczenia V_{bias} w przypadku statycznym, dla kilku kwadratowych wysp potencjału o rozmiarach mieszczących się w granicach od kilkudziesięciu nm do 2 μm . Różnice w wartościach V_{bias} dla ostrza z dźwignią o różnych rozmiarach nie przekraczają 1% maksymalnej wartości V_{bias} . Wynik ten jest zgodny z ustaleniami zawartymi w pracy [100], gdzie stwierdza się, iż można pominąć wpływ dźwigni dla próbek metalicznych. Ponadto w niedawno opublikowanej pracy [117] na temat wpływu dźwigni na obrazy KPFM stwierdza się, że dźwignia wnosi istotny wkład, jednakże dla bardzo długich ostrzy staje się on mniej znaczący, co dotyczy zwłaszcza modu FM. W niniejszej pracy realizowano symulacje tego przypadku. Porównanie ich wyników dla modelu z dźwignią i bez dźwigni pozwala stwierdzić, że dodanie dźwigni nie wpływa znacząco na wartości obliczanych wielkości.

5.5. PORÓWNANIE PRZYBLIŻEŃ: GRADIENTOWEGO I CAŁKOWEGO



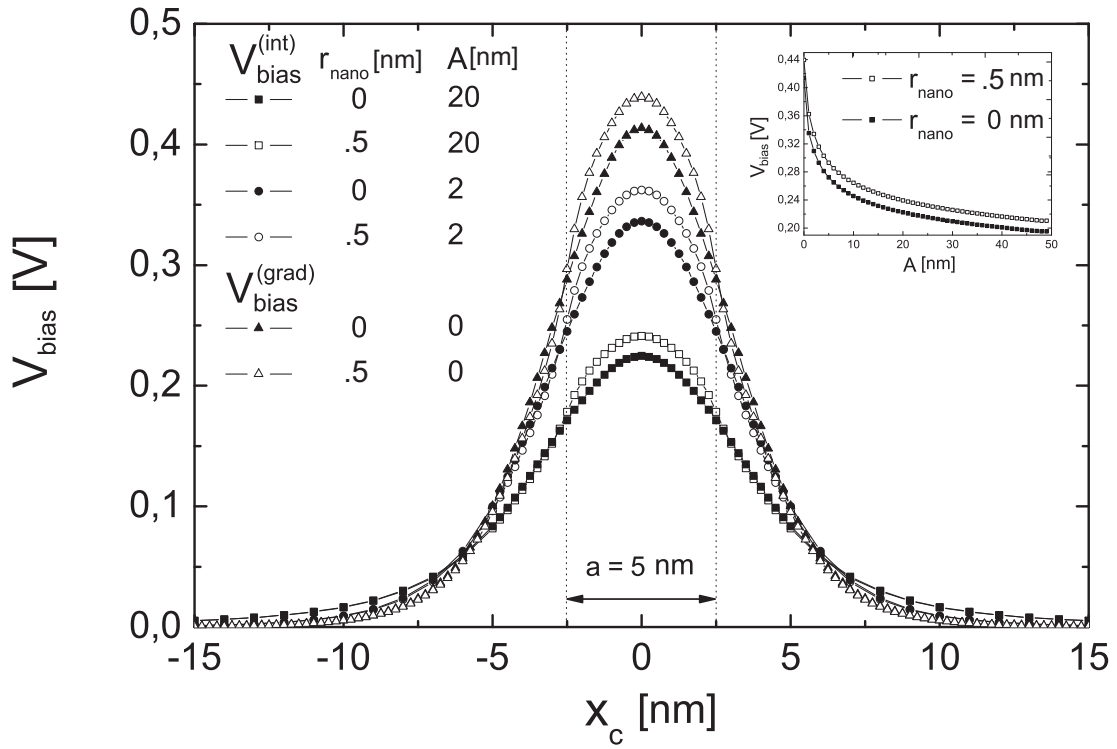
Rysunek 5.7: Schemat ostrza z dołączoną dźwignią użytą w celu obliczeń wpływu dźwigni na wartości V_{bias} . Dźwignia modelowana jest przez wałek o zmiennym promieniu R_c , który umieszczony jest zamiast górnej półkuli w głównym modelu ostrza. Grubość dźwigni wynosi $h_c = 10$ nm. W modelu nie uwzględniono nanoostrza.

5.5 Porównanie przybliżeń: gradientowego i całkowego

W celu porównania dwóch rodzajów przybliżeń dotyczących modelu dynamicznego, wykonano obliczenia, których wyniki uwidocznione są na rysunkach 5.8 i 5.9. Z uwagi na zmienność innych parametrów, dla wygodnej analizy ustalono odległość ostrze-powierzchnia $d_{\text{min}} = 1$ nm (która dla przybliżenia całkowego jest odległością maksymalnego zbliżenia ostrza do powierzchni). Rozpatrzono dwa rozmiary wysp; $a = 5$ nm (rysunek 5.8) oraz $a = 10$ nm (rysunek 5.9). Ponadto, aby zbadać jaki wpływ na odtworzenie potencjału wyspy w danym przybliżeniu ma tzw. „ostre ostrze”, porównano przypadek z obecnością nanoostrza, $r_{\text{nano}} = 0.5$ nm z przypadkiem jego braku, czyli gdy $r_{\text{nano}} = 0$.

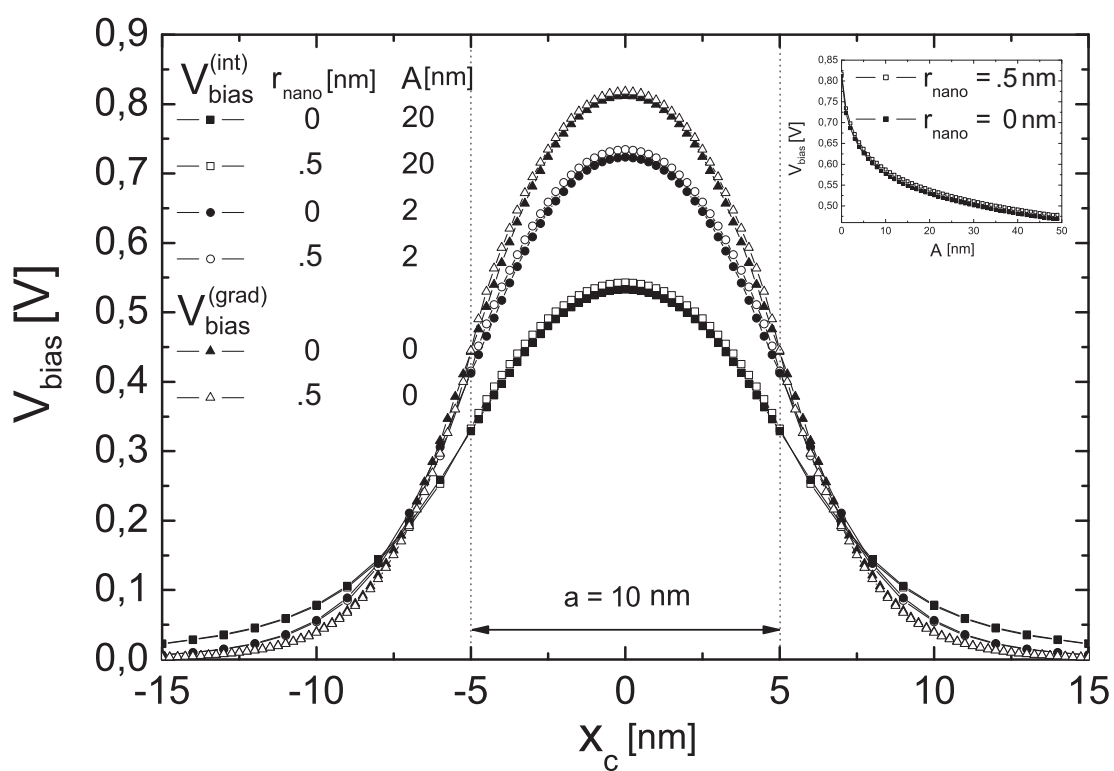
Liniowy model dynamiczny może być rozpatrywany jako granica modelu nieliniowego z bardzo małą amplitudą drgań ostrza, tzn. gdy $A \rightarrow 0$. Porównano dwie wartości amplitud drgań ostrza, czyli $A = 2$ nm i $A = 20$ nm. Z tego porównania wynika, że lepsze odtworzenie potencjału danej wyspy ma miejsce dla małych wartości A , w szczególności przypadek z amplitudą $A = 2$ nm daje znacznie lepsze odtworzenie potencjału wyspy niż przypadek z amplitudą $A = 20$ nm. Wspomniana zależność jest przedstawiona na wstawkach rysunków 5.8 i 5.9, gdzie uwidoczniono jak zmienia się V_{bias} dla szerokiego zakresu amplitud A . Z wykresów można wyciągnąć wniosek, iż obecność nanoostrza bądź jego brak, nie ma

5.5. PORÓWNANIE PRZYBLIŻEŃ: GRADIENTOWEGO I CAŁKOWEGO



Rysunek 5.8: Potencjał korygujący dla kwadratowej wyspy o boku $a = 5$ nm jako funkcja położenia ostrza x_c , obliczona wzdłuż osi symetrii wyspy ($y_c = 0$), dla odległości ostrze-powierzchnia $d_{\text{min}} = 1$ nm. Obliczenia dla przybliżenia gradientowego, [równanie (4.43)] odpowiadają amplitudzie drgań ostrza $A = 0$. Dla przybliżenia całkowitego, [równanie (4.45)], $A \neq 0$. Wszystkie obliczenia przeprowadzono dla dwóch wartości promienia nanoostrza r_{nano} . Wstawka pokazuje zależność potencjału korygującego jako funkcji amplitudy drgań ostrza A , obliczoną dla punktu nad środkiem wyspy: $x_c = y_c = 0$.

5.5. PORÓWNANIE PRZYBLIŻEŃ: GRADIENTOWEGO I CAŁKOWEGO



Rysunek 5.9: Podobnie jak na rysunku 5.8 przy czym rozmiar wyspy wynosi $a = 10 \text{ nm}$.

5.6. DEDUKCJA PARAMETRÓW GEOMETRYCZNYCH OSTRZA Z WYKRESU V_{BIAS}

istotnego wpływu na wspomnianą wyżej zależność.

Istotna rola amplitudy oscylacji ostrza jest wyraźniejsza w przypadku wysp o mniejszym rozmiarze, co widać z porównania wykresów 5.8 oraz 5.9. Na podstawie analizy tych wykresów można wyciągnąć ogólny wniosek, iż zastosowanie dużych amplitud słabiej odtwarza potencjał wyspy niż w przypadku amplitud małych. Wynika też z tego, że powszechnie używane w symulacjach przybliżenie gradientowe daje istotne różnice w wartościach V_{bias} w porównaniu do bliższego rzeczywistej sytuacji (a zarazem bliższego danym eksperymentalnym) przybliżenia całkowego [4].

5.5.1 Wpływ nanoostrza

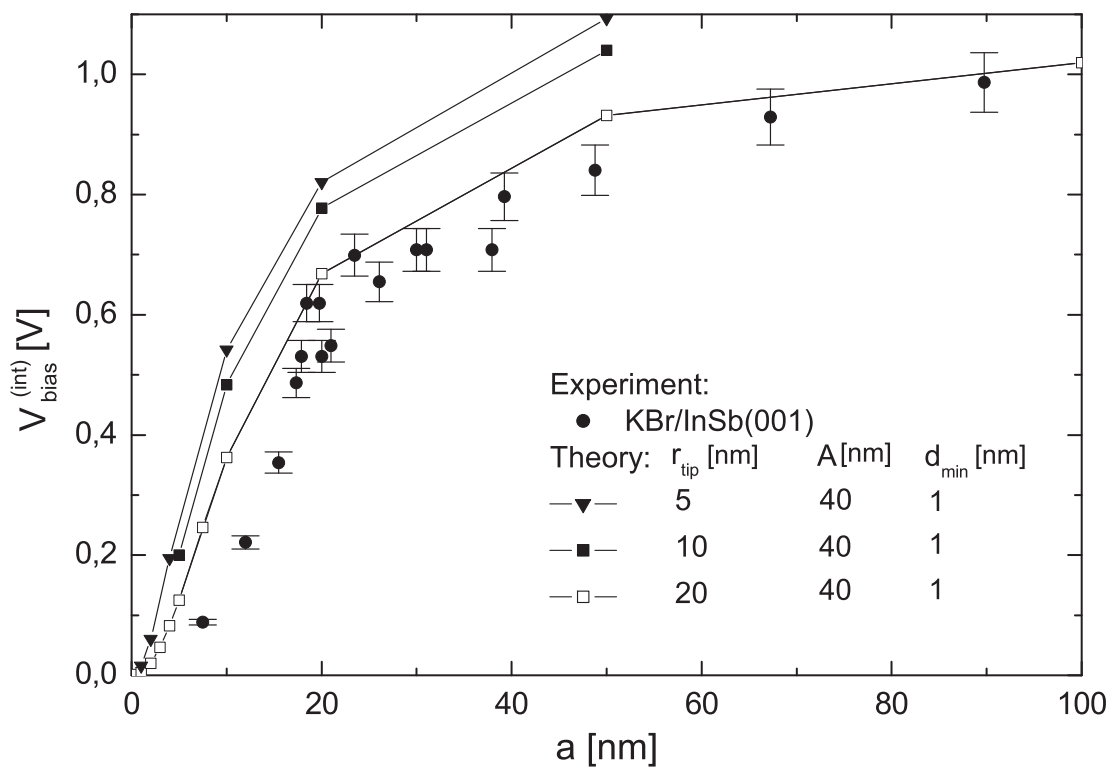
Podobnie jak w modelu statycznym, tak i w modelach liniowym dynamicznym i nieliniowym dynamicznym, dodanie do modelu ostrza nanoostrza pozwala na uzyskanie większej dokładności odtworzenia potencjału wyspy. Dotyczy to wszystkich prezentowanych w niniejszej pracy danych. Obserwacja ta jest zgodna z obliczeniami wykonanymi inną metodą niż SCM; [50, 51]. Wpływ obecności nanoostrza jest mniejszy gdy skanowane są wyspy o większych rozmiarach.

5.6 Dedukcja parametrów geometrycznych ostrza z wykresu V_{bias}

W celu porównania wyników obliczeń V_{bias} z wynikami eksperymentalnymi, zastosowano nieliniowy model dynamiczny. Badanym układem eksperymentalnym były wyspy KBr na podłożu InSb(001), wyniki pomiarów są opublikowane w pracach [2, 3]. Wynik tego porównania pokazany jest na rysunku 5.10. Parametry użyte do symulacji były zgodne z ich wartościami w eksperymencie; amplituda oscylacji ostrza $A = 40$ nm oraz odległość minimalnego zbliżenia ostrza do powierzchni $d_{\text{min}} = 1$ nm. Jedynym zmiennym parametrem użytym w obliczeniach był promień ostrza. Wybrano trzy wartości, $r_{\text{tip}} = 5, 10, \text{ and } 20$ nm. Największą zgodność z wynikami eksperymentalnymi uzyskano dla promienia ostrza $r_{\text{tip}} = 20$ nm. Ostrze o takim promieniu było również wykorzystane w eksperymencie [3, 5].

Wyniki pokazane na rysunku 5.10 mogą być podstawą do efektywnego wyznaczania geometrycznych parametrów ostrza, tylko na podstawie wyników eksperymentu KPFM dla wysp potencjału o pewnym zakresie rozmiarów [118]. Metoda tu opisana jest realizacją pewnego rodzaju *problemu odwrotnego* (szerzej opisanego w rozdziale 6), polegającego na znalezieniu promienia krzywizny ostrza, mając dane wyniki pomiarów KPFM dla wysp o różnych rozmiarach.

5.6. DEDUKCJA PARAMETRÓW GEOMETRYCZNYCH OSTRZA Z WYKRESU V_{BIAS}



Rysunek 5.10: Potencjał korygujący $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ dla dynamicznego przybliżenia nieliniowego, porównany z wynikami eksperymentalnymi dla wysp KBr na powierzchni InSb(001) [2, 3], jako funkcja rozmiaru wyspy a . Ostrze było umieszczone nad środkiem wyspy: $x_c = y_c = 0$. Obliczenia bez nanoostrza.

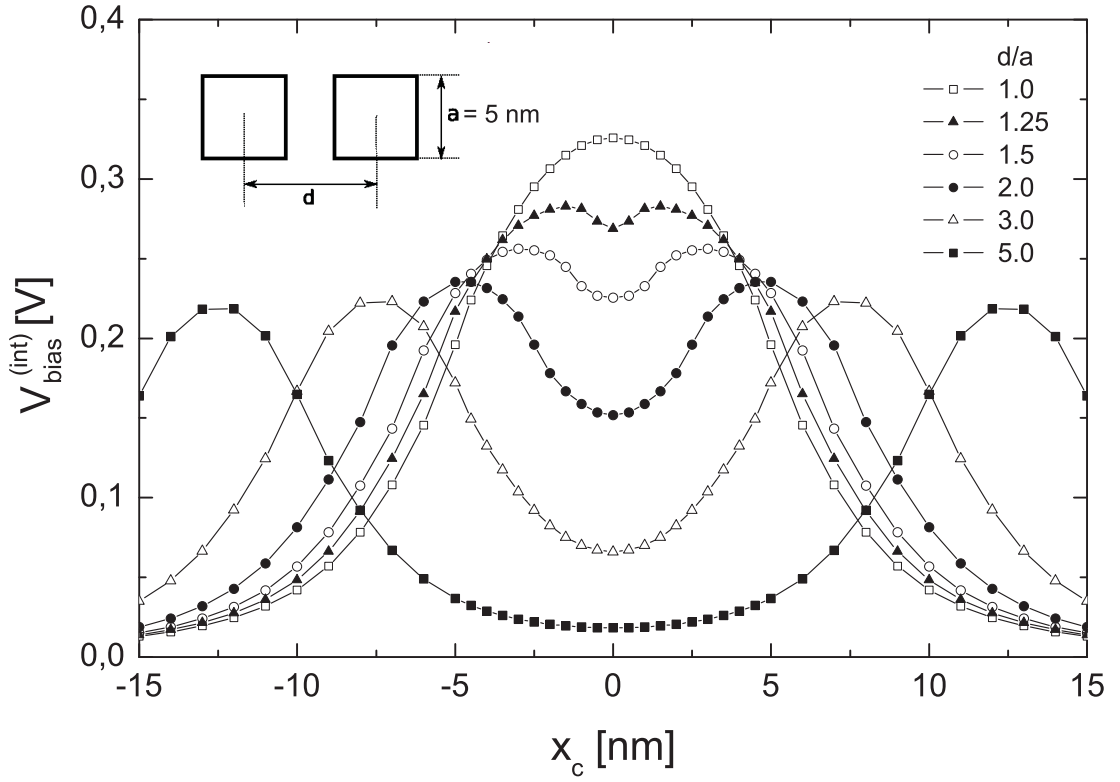
5.7 Analiza rozdzielczości w układzie dwóch wysp

W następnej kolejności rozpatrzono układ dwóch równej wielkości kwadratowych wysp potencjału o boku a , umieszczonych symetrycznie względem początku układu współrzędnych na płaszczyźnie i w zmiennej wzajemnej odległości [4]. Wyniki dla wysp o rozmiarze $a = 5$ nm są przedstawione na rysunku 5.11.

Podstawowe pytanie dotyczące tego układu, to w jakiej odległości od siebie powinny być wyspy, by były rozróżnialne jako osobne. Na wykresach widoczne są dwa maksima, których wzajemna odległość może być traktowana jako pewna funkcja odległości pomiędzy środkami wysp. W szczególności, dla dwóch stykających się wysp odległość maksimów wynosi 0 nm, natomiast odległość pomiędzy środkami wysp wynosi a nm. Do pomiaru odległości pomiędzy wyspami zastosowano bezwymiarowy parametr d/a , gdzie d jest odległością pomiędzy środkami wysp. Przypadek $d/a = 2.0$ odpowiada odległości pomiędzy brzegami wysp równej 5 nm. W przypadku tym dwa maksima na wykresie są bardzo wyraźnie rozróżnialne, co jest zgodne z danymi eksperymentalnymi, gdzie można wyraźnie rozróżnić dwie wyspy KBr których odległość sąsiadujących krawędzi wynosi około 4 nm [119]. Wynik eksperymentalny opublikowany w pracy [3] uzyskany w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii UJ, zamieszczony jest na rysunku 5.12.

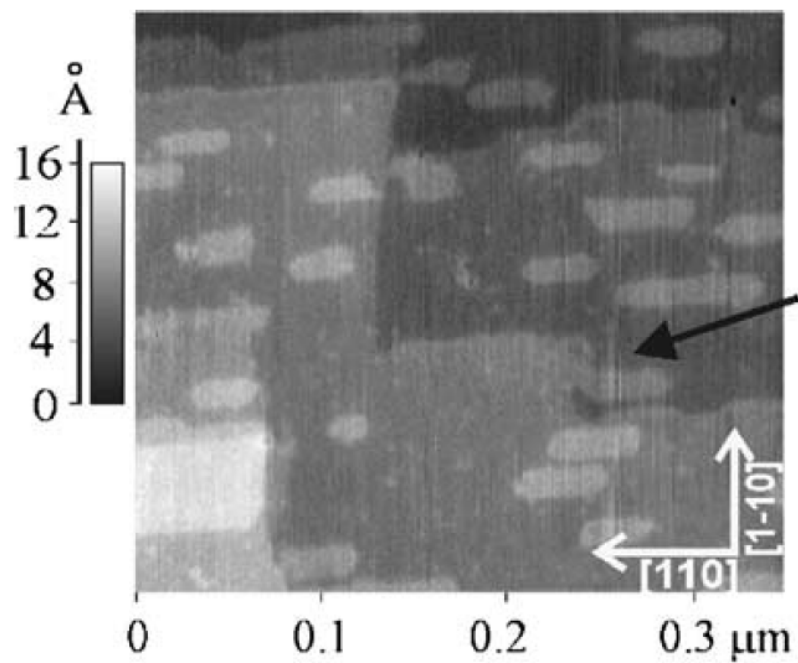
W celu dalszej analizy układu dwóch wysp oraz oszacowania rozdzielczości jaką można uzyskać w metodzie KPFM, dla każdej krzywej z rysunku 5.11 przeprowadzono dopasowanie sumy dwóch funkcji Gaussa, jako aproksymacji tego układu. Przybliżenie tego typu jest często spotykane w literaturze [120, 121], w szczególności rozmiar wyspy przybliżany jest zwykle przez szerokość połówkową krzywej Gaussa. Parametrami charakterystycznymi każdej z otrzymanych krzywych są położenia maksimów oraz względna różnica pomiędzy maksimum i minimum lokalnym (w punkcie $x_c = 0$). Dla każdej z sześciu krzywych z rysunku 5.11 obliczono znormalizowaną wysokość minimum lokalnego; $V_{\text{bias}}\{\text{minimum}\}/V_{\text{bias}}\{\text{maximum}\}$, a następnie dopasowano do tej funkcji ciągłą krzywą, co jest przedstawione na rysunku 5.13. W celu znalezienia optymalnej wartości bezwymiarowego parametru d/a , wykonano różniczkowanie wspomnianej powyżej funkcji względem tego parametru. Minimum tej pochodnej występuje dla wartości $d/a = 2.08$, co jest bardzo bliskie wartości uzyskanej z wcześniej wspomnianych pomiarów eksperymentalnych.

5.7. ANALIZA ROZDZIELCZOŚCI W UKŁADZIE DWÓCH WYSP

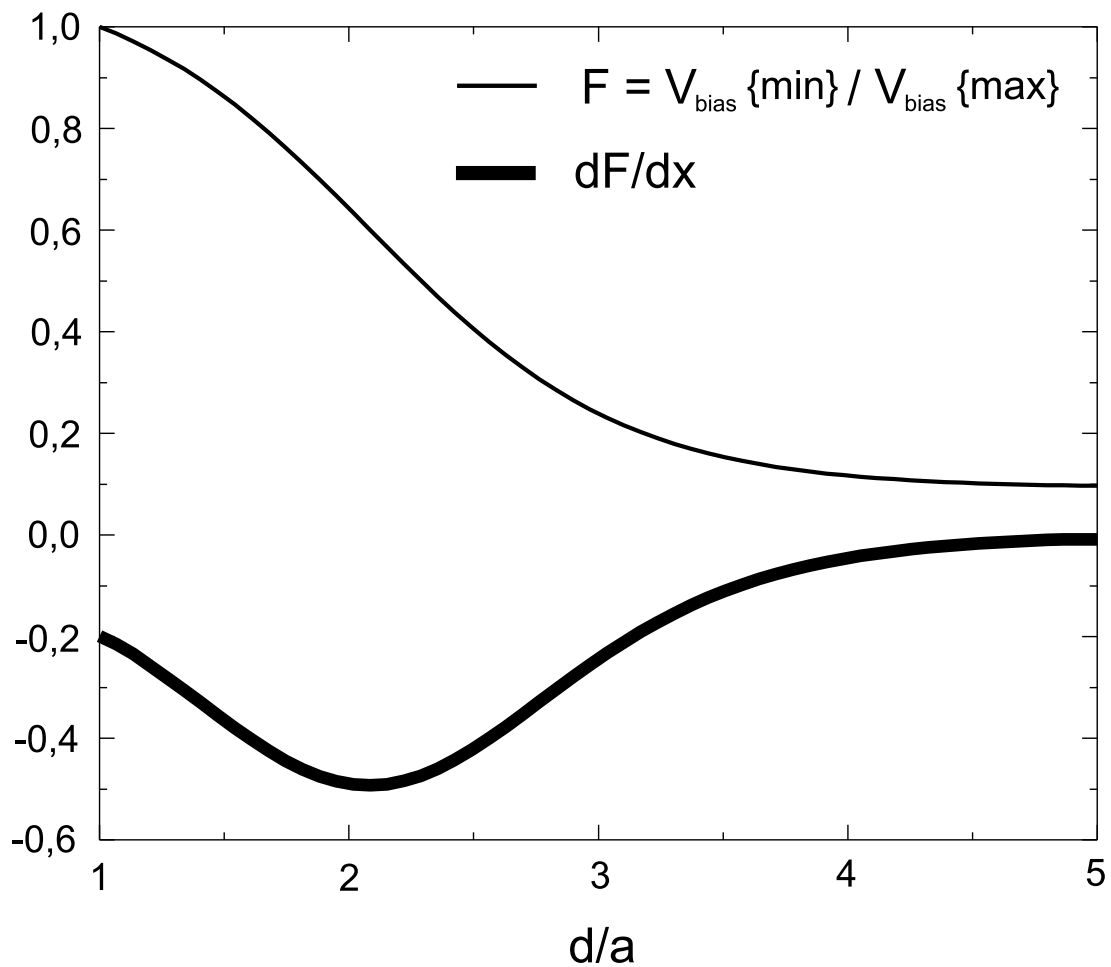


Rysunek 5.11: Potencjał korygujący $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ dla nieliniowego modelu dynamicznego [równanie (4.45)] jako funkcja położenia ostrza x_c , obliczona wzdłuż osi symetrii układu, $y_c = 0$, dla dwóch wysp (wstawka). Obliczenia przeprowadzono dla amplitudy drgań ostrza $A = 40$ nm, odległości ostrze-powierzchnia $d_{\text{min}} = 1$ nm oraz bez nanoostrza ($r_{\text{nano}} = 0$ nm). Wartość $d/a = 1.0$ odpowiada pojedynczej wyspie prostokątnej o rozmiarach $2a \times a$.

5.7. ANALIZA ROZDZIELCZOŚCI W UKŁADZIE DWÓCH WYSP



Rysunek 5.12: Obraz topograficzny wysp KBr na powierzchni InSb(001), wykonany w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii UJ opublikowany w pracy [3]. Widoczne są dwie blisko leżące wyspy, których krawędzie są oddalone od siebie w przybliżeniu o około ≈ 4 nm.



Rysunek 5.13: Wykres $V_{\text{bias}}\{\text{minimum}\}/V_{\text{bias}}\{\text{maximum}\}$ w funkcji bezwymiarowego parametru d/a dla układu dwóch wysp i jego pochodna względem tego parametru. Optymalna wartość d/a wynosi 2.08.

Rozdział 6

Problem odwrotny w mikroskopii kelwinowskiej

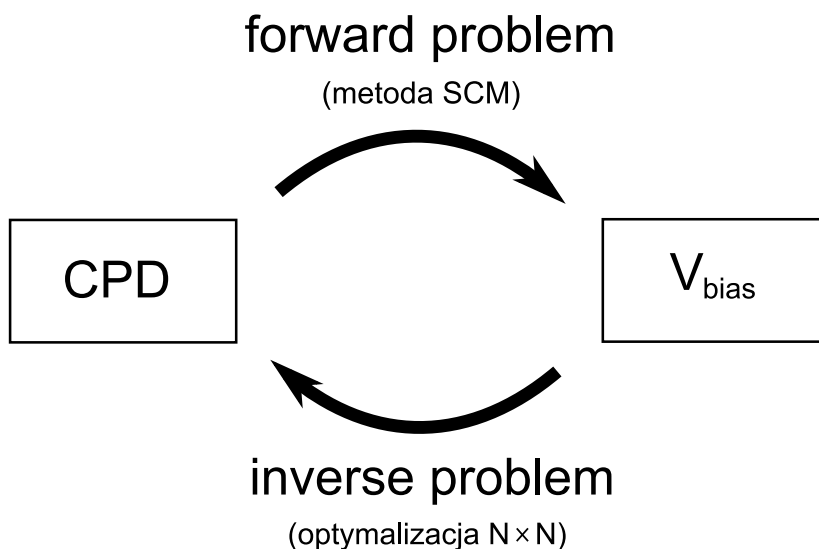
6.1 Sformułowanie problemu odwrotnego

Mając kompletny (w ramach modelu) opis danego układu fizycznego, można przewidzieć pewne właściwości tego układu, które mogą być następnie zweryfikowane przy pomocy eksperymentu. Ten tak zwany problem modelowania układów fizycznych jest w nauce powszechnie stosowany. W literaturze spotyka się czasem nazwę *forward problem*. Natomiast tak zwany *problem odwrotny* (ang. *inverse problem*) polega na tym, aby wychodząc od danych wyników eksperymentalnych, znaleźć wartości parametrów lub funkcji charakteryzujących badany układ.

Większość zagadnień wymagających modelowania odwrotnego prowadzi do modeli o dużej liczbie parametrów, od dziesiątków tysięcy do niekiedy milionów, co wynika z konieczności dokładnego odwzorowania trójwymiarowego środowiska [122]. Powstało wiele metod matematycznych między innymi opartych na modelowaniu stochastycznym [123], które w przypadku dużych modeli wymagają ogromnych mocy obliczeniowych. Wiele różnorodnych problemów fizyki, medycyny, geofizyki itp. zostało opisanych i zbadanych w licznych publikacjach.

W celu obliczenia rozkładu powierzchniowego V_{bias} dla danej próbki, potrzebny jest rozkład różnicy potencjałów kontaktowych CPD próbki i ostrza. Poprzednio prezentowane obliczenia opierały się na tym schemacie. Było to zatem klasyczne modelowanie (*forward problem*). Problem odwrotny w tym przypadku jest natomiast odwróceniem powyższej procedury (Rys. 6.1) i polega na obliczeniu rozkładu CPD na powierzchni badanej próbki na podstawie tzw. odpowiedzi KPFM, czyli mapy potencjału korygującego V_{bias} dla tego rozkładu CPD.

W porównaniu do modelowania wprost, problem odwrotny w ogólnym przypadku nie ma jednoznacznego rozwiązania. W przypadku obliczania powierzch-



Rysunek 6.1: Porównanie forward i inverse problem. W niniejszej pracy zamiast optymalizacji $N \times N$ przeprowadzono optymalizację jednoparametrową, stosując algorytm progowania, który został opisany w dalszej części pracy.

niowego rozkładu ładunku na podstawie odpowiedzi KPFM, nie ma wystarczającej liczby danych by uzyskać jednoznaczny wynik. Spowodowane jest to przez kilka czynników. Próbkę materiałów badane w eksperymentach mogą zawierać oprócz ładunków na powierzchni, ładunki uwiecznione pod powierzchnią na pewnej głębokości, które również dają wkład do całkowitej siły elektrostatycznej pomiędzy ostrzem a próbką. Poza tym, z uwagi na ograniczoną czułość próbnika kelwinowskiego, obrazowany jest jedynie fragment skanowanej powierzchni. Jednak ładunki poza obszarem skanowania również mogą wpływać na całkowite oddziaływanie elektrostatyczne [111]. W celu znalezienia jednoznacznego rozwiązania w ramach danego modelu, należy dokonać niekiedy daleko posuniętych uproszczeń, z zachowaniem jednak istotnych cech badanego układu.

6.2 Najważniejsze uzyskane rezultaty

Istnieje szereg prac, poświęconych rekonstrukcji rozkładu CPD w oparciu o dane eksperymentalne. Jedną z najczęściej cytowanych w literaturze, jest praca [110] gdzie zaprezentowano wydajny algorytm dekonwolucji skanów KPFM dla przypadku jednowymiarowego. Badanym układem była powierzchnia GaP (110) ze stopniem atomowym na którym lokalizowały się powierzchniowe ładunki elektryczne. Zastosowanym modelem ostrza był ścięty stożek dopełniony dwiema

6.2. NAJWAŻNIEJSZE UZYSKANE REZULTATY

półkulami z założonym stałym potencjałem elektrostatycznym. Obliczenia realizowano według formalizmu funkcji Greena.

Zgodnie z przyjętym w pracy modelem teoretycznym, mierzony potencjał korygujący ostrza wyraża się poprzez spłot dwóch funkcji: potencjału elektrostatycznego na powierzchni próbki i tak zwanej funkcji rozkładu punktowego (ang. *point spread function*), która zawiera informacje o geometrii ostrza, takie jak długość ostrza, kąt rozwarcia stożka modelującego powierzchnię ostrza czy promień krzywizny ostrza. Idea dekonwolucji polega w tym przypadku na obliczeniu transformaty Fouriera spłotu, która jest równa iloczynowi transformat Fouriera funkcji składowych spłotu. Zastosowana w cytowanej pracy procedura dekonwolucji rzeczywistego rozkładu powierzchniowego potencjału elektrostatycznego polegała na zastosowaniu powyższego schematu, z uwzględnieniem filtracji szumów przy pomocy filtru Wienera.

Powyżej cytowane wyniki zostały uogólnione w pracy [111], gdzie modelowano nie tylko powierzchnie próbek metalicznych, ale również dielektrycznych i gdzie po raz pierwszy w literaturze przeprowadzono obliczenia dwuwymiarowej dekonwolucji rozkładu powierzchniowej gęstości ładunku. Dalsze uogólnienie tego modelu zawarte jest w pracy [105], w której dzięki obliczeniu funkcji rozkładu punktowego poprzez bezpośrednie scałkowanie specjalnie zdefiniowanej funkcji po kształcie ostrza, możliwa jest dekonwolucja także dla asymetrycznych funkcji rozkładu, które lepiej oddają rzeczywistą geometrię ostrza.

W kolejnej pracy [124] oblicza się potencjał korygujący w oparciu o omówioną w rozdziale 4.2.5 metodę pojemnościową, a zaproponowana metoda dekonwolucji rozkładu potencjału powierzchniowego wykorzystuje specjalnie zdefiniowaną macierz, której elementy zawierają informację o geometrii ostrza. W obliczeniach dodatkowo uwzględniana jest dźwignia i jej wpływ na uzyskiwane rozkłady potencjału korygującego. Obliczenia prowadzono dla pojedynczej prostokątnej wyspy potencjału i porównano je z wynikami pomiarowymi dla takiej wyspy z polifluorenu na podłożu krzemowym. Stwierdzono dobrą zgodność symulacji z eksperymentem, jednak w konkluzji autorzy stwierdzają, iż z uwagi na zastosowane uproszczenia (symetria osiowa wzdłuż osi dźwigni oraz pojedyncza wyspa prostokątna) model wymaga uogólnienia.

W pracy [125] autorzy łączą opisaną w rozdziale 4.2.4 uogólnioną metodę ładunków obrazowych z zastosowaniem wielowarstwowej sieci neuronowej z algorytmem wstecznej propagacji błędu. Dzięki zastosowaniu tej techniki obliczeniowej, możliwe jest nie tylko rozwiązanie problemu odwrotnego, ale również ustalenie wartości stałej dielektrycznej badanej próbki i to przy braku danych na temat geometrii użytego ostrza. Symulowaną techniką eksperymentalną była mikroskopia sił elektrostatycznych EFM, więc obliczano jedynie siłę ostrze-próbka i gradient tej siły.

6.3 Formalizm przeprowadzonych obliczeń

Procedura znajdowania rozkładu CPD przy pomocy opisanego w rozdziale 4.2.7 modelu teoretycznego jest następująca: dany obraz KPFM (mapa potencjału korygującego V_{bias}) dzielony jest na sektory na planie prostokąta o zadanych rozmiarach. Każdy sektor ma przyjętą stałą wartość V_{bias} (dyskretyzacja): $V_{\text{bias}}[i, j]$, $i, j = 1, 2, \dots$. Wartość V_{bias} w punkcie $[i, j]$ wybiera się dla środka prostokątnego sektora: $\rho_{i,j} = [x_i, y_i]$. Dla każdego punktu $\rho_{i,j}$, przyjmowana jest startowa wartość potencjału powierzchniowego (różnicy potencjałów kontaktowych CPD) $V_{i,j}^{(0)}$. Następnie, dla tak zadanego rozkładu CPD obliczane jest V_{bias} w punktach $\mathbf{r}_{i,j} = [x_i, y_j, d_{\min}]$, przy czym obliczone wartości oznaczone są jako $V_{\text{bias}}^{\text{th}}[i, j]$. Definiuje się następującą funkcję błędu:

$$\delta \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{i,j} \left| V_{\text{bias}}^{\text{th}}[i, j] - V_{\text{bias}}^{\text{exp}}[i, j] \right|^2, \quad (6.1)$$

gdzie $V_{\text{bias}}^{\text{exp}}[i, j]$ jest zdyskretyzowanym rozkładem potencjału korygującego pochodzącym z eksperymentu. Funkcja ta podlega minimalizacji ze względu na ij parametrów które są wartościami funkcji $V_{\text{bias}}^{\text{th}}[i, j]$.

Analizowane w niniejszej pracy obrazy-skany KPFM miały (po przeskalowaniu do mniejszego rozmiaru) wymiary 80×80 pikseli. W ogólnym przypadku wymagałoby to minimalizowania funkcji z 6400 parametrami, więc koszt czasowy tych obliczeń byłby zbyt wielki. Aby temu zaradzić, zastosowano algorytm pozwalający na optymalizację funkcji z jednym parametrem, którym jest tzw. *próg odcięcia*. Jest to jeden z algorytmów segmentacji obrazów cyfrowych, zwany *algorytmem prostego progowania* [126].

Algorytm ten, zastosowany do analizy skanów KPFM można opisać następująco: pochodzący z eksperymentu rozkład potencjału korygującego $V_{\text{bias}}^{\text{exp}}[i, j]$, po dyskretyzacji i normalizacji od wartości 0.0 do 1.0, poddawany jest następującej operacji:

$$V_{i,j}^{(k)} = \begin{cases} 0.0, & \text{dla } V_{\text{bias}}^{\text{exp}}[i, j] < T_k, \\ 1.0, & \text{dla } V_{\text{bias}}^{\text{exp}}[i, j] \geq T_k, \end{cases} \quad (6.2)$$

gdzie T_k jest progiem odcięcia przyjmującym wartości od 0.0 do 1.0 co ustaloną wartość, zaś $V_{i,j}^{(k)}$ jest wartością CPD dla danego T_k .

Dla każdej z tak otrzymanych wartości CPD, obliczany jest rozkład $V_{\text{bias}}^{\text{th}}[i, j]$, a następnie obliczana jest zdefiniowana wzorem 6.1 funkcja błędu $\delta = \delta(T_k)$. Szukany rozkład CPD to taki, dla którego funkcja ta przyjmuje minimum.

W opisanym modelu nie zakłada się konwolucji rozkładu CPD z funkcją geometrii ostrza, tak jak czyni się to w pracach [110, 111] gdyż geometria ostrza uwzględniana jest w rachunkach numerycznych, a odtworzone CPD uzyskuje się metodą „obliczeń wprost” zamiast dekonwolucji.

6.3.1 Filtry Wienera

Każdy obraz uzyskany elektronicznie (w tym obrazy z eksperymentów przy użyciu mikroskopów AFM) jest z reguły zaszumiony, co wynika między innymi z pracy urządzeń elektronicznych, w których obecne są drgania cieplne. W niektórych przypadkach szumy te uniemożliwiają identyfikację drobniejszych szczegółów danego obrazu.

Istnieje szereg różnego rodzaju filtrów, przy pomocy których można zredukować szumy. Przy założeniu niezależności sygnału od szumu (czyli braku korelacji), najlepsze rezultaty filtracji można uzyskać stosując filtr Wienera, zwany także filtrem optymalnym. Nazwa wzięła się stąd, że filtr ten minimalizuje średni błąd kwadratowy pomiędzy obrazem $a(x, y)$ a jego estymatorem $\tilde{a}(x, y)$:

$$\left\langle \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |a(x, y) - \tilde{a}(x, y)|^2 dx dy \right\rangle = \text{minimum}. \quad (6.3)$$

Filtr Wienera spełniający powyższe kryterium jest zdefiniowany wzorem [127, 128]:

$$W_{\text{opt}}(u, v) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|A(u, v)|^2}{|A(u, v)|^2 + \langle |N(u, v)|^2 \rangle}, \quad (6.4)$$

gdzie $A(u, v)$ jest transformatą Fouriera $\mathcal{F}$ obrazu $a(x, y)$, zdefiniowaną wzorem 6.5, zaś $N(u, v)$ jest widmem mocy szumu.

$$A(u, v) \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{F}\{a(x, y)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} a(x, y) e^{-i[ux+vy]} dx dy. \quad (6.5)$$

Analizowany w niniejszej pracy skan KPFM pochodzący z eksperymentu został poddany filtracji filtrem Wienera. Filtr ten został dobrany w taki sposób, aby odseparować składowe wysokiego częstotliwości przestrzennych (u, v) . Dzięki temu na obrazie wejściowym nie pojawiają się fluktuacje, i można wyraźnie rozróżnić krawędzie wysp, co jest kluczowe dla operacji progowania. Jeśli przyjąć oznaczenie $V_{\text{bias}}(x, y)$ dla obrazu, wówczas przefiltrowany obraz $\tilde{V}_{\text{bias}}(x, y)$ wyraża się przy pomocy następującego wzoru:

$$\tilde{V}_{\text{bias}}(x, y) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ W_{\text{opt}}(u, v) \mathcal{F}\{V_{\text{bias}}(x, y)\} \right\}, \quad (6.6)$$

gdzie $\mathcal{F}^{-1}\{f(x, y)\}$ jest odwrotną transformatą Fouriera funkcji $f(x, y)$, o następującej własności:

$$\mathcal{F}^{-1} \left\{ \mathcal{F}\{f(x, y)\} \right\} = f(x, y). \quad (6.7)$$

6.4 Uzyskane wyniki

Poniższe wyniki obliczeń dla problemu odwrotnego są wynikami wstępnymi. W kolejnym etapie prac, konieczne jest usprawnienie modelu oraz przetestowanie go na szerszej grupie danych. Dalsze modyfikacje obejmują problem odwrotny dla skończonej amplitudy drgań ostrza, oraz analizę skanów KPFM dla wysp potencjału, leżących bardzo blisko siebie; prezentowany w obecnej pracy model dobrze odtwarza jedynie wyspy, które są wyraźnie odseparowane.

Z uwagi na to, iż pełne rozwiązanie problemu odwrotnego w KPFM jest problemem optymalizacji $N \times N$ wymiarowej (zakładając podział obszaru powierzchni na której ma być odtworzony rozkład CPD na N^2 fragmentów), a co za tym idzie, wymaga dużej mocy obliczeniowej, zredukowano przestrzeń poszukiwań do jednego parametru. Pozwoliło to zaoszczędzić czas obliczeniowy nie redukując rozmiaru skanów, przy jednoczesnym zachowaniu jakości wystarczającej w pierwszym przybliżeniu.

Poniżej przedstawiono obliczenia dla problemu odwrotnego w przypadkach teoretycznym i doświadczalnym. W obu zastosowana była standardowa geometria ostrza używana we wcześniejszych obliczeniach, tzn. promień krzywizny ostrza $r_{\text{tip}} = 10$ nm, długość ostrza $L_{\text{tip}} = 10\mu\text{m}$, odległość ostrze-powierzchnia $d_{\text{min}} = 1$ nm. Obliczenia realizowano bez nanoostrza ($r_{\text{nano}} = 0$ nm).

6.4.1 Obliczenia dla teoretycznej mapy KPFM

W celu przetestowania opisanego wyżej algorytmu, utworzono najpierw pewien teoretyczny rozkład potencjału powierzchniowego. Na jego podstawie obliczono rozkład V_{bias} , który był potraktowany jako dane wejściowe dla problemu odwrotnego. W niniejszych obliczeniach przyjęto rozmiar obszaru poszukiwania równy 200×200 nm, co przy założonym stałym podziale powierzchni równym 80×80 segmentów, daje rozmiar pojedynczego segmentu równy 2.5×2.5 nm.

Na rysunku 6.2a) przedstawiony jest założony teoretyczny rozkład CPD na badanej powierzchni. Na jego podstawie obliczono rozkład odpowiedzi KPFM, czyli potencjał korygujący. Otrzymano wówczas dwuwymiarową funkcję $V_{\text{bias}}^{\text{exp}}$ (rysunek 6.2b)). Funkcja ta posłużyła jako dane wejściowe do problemu odwrotnego.

Próg odcięcia T_k zmieniał się od wartości 0.0 do 1.0 co 0.05. Przyjęto, że wyspy na powierzchni mają potencjał równy 1 V. Dla każdej wartości progu odcięcia, której odpowiadał ściśle określony rozkład CPD, obliczano rozkłady $V_{\text{bias}}^{\text{th}}$, oraz błąd zdefiniowany wzorem 6.1. Następnie wykonano wykres błędu w funkcji progu odcięcia, pokazany na rysunku 6.2f). Widoczne na nim minimum świadczy o istnieniu optymalnego dopasowania rozkładu CPD. Ów optymalny rozkład przedstawiony jest na rysunku 6.2d), a obliczone na jego podstawie $V_{\text{bias}}^{\text{th}}$ na rysunku 6.2c).

W celu porównania profili wejściowego potencjału korygującego ze zrekonstruowanym CPD, na rysunku 6.2e) przedstawiono przekrój mapy $V_{\text{bias}}^{\text{th}}$ i zrekonstruowanego CPD wzdłuż wybranego kierunku, zaznaczonego w punkcie c). Analizowane rozkłady to kołowe wyspy potencjału, o średnicach 80 nm i 10 nm. W przypadku dużej wyspy kołowej, maksimum potencjału korygującego $V_{\text{bias}}^{\text{th}}$ ma wartość większą niż 0.95 wartości CPD, zgodnie z wcześniejszymi obliczeniami przedstawionymi w rozdziale 5 na rysunku 5.6. W przypadku mniejszej wyspy kołowej, o średnicy 10 nm, maksimum potencjału korygującego wynosi około 0.45 wartości CPD, podczas gdy wcześniejsze obliczenia dają wartość ponad 0.6. Wynika to z tego, że procedura progowania dla małych wysp daje większą niepewność, w szczególności pole powierzchni wyspy może ulec zmniejszeniu.

6.4.2 Analiza eksperymentalnego skanu KPFM

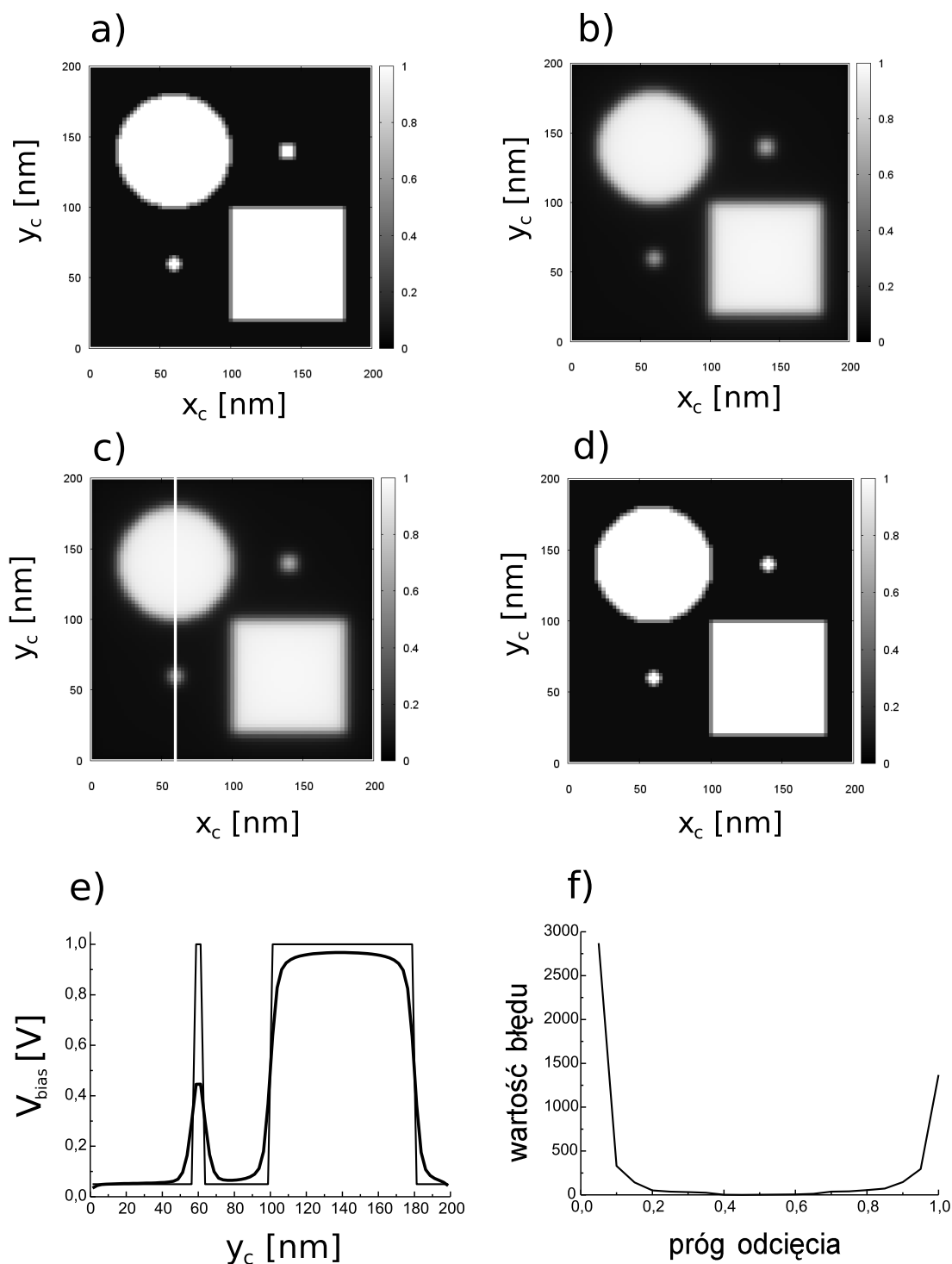
W następnym etapie dokonano obliczeń problemu odwrotnego dla rzeczywistego eksperymentu. Analizowanym obrazem był skan KPFM uzyskany w grupie badawczej prof. Marka Szymońskiego, w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii UJ przez prof. dr hab. Franciszka Kroka. Przedstawia on wyspy bromku potasu (KBr) na powierzchni (001) kryształu antymonku indu (InSb). Skan ten został poddany filtracji wienerowskiej w celu odseparowania szumów w obrazie, a następnie poddany konwersji do obrazu 8-bitowego (256 odcieni szarości).

Z powodów praktycznych, wynikających z rozmiaru analizowanego obrazu (miał on wymiar około 600×600 pikseli), został on przeskalowany do rozmiaru 80×80 pikseli, co umożliwiło znaczące skrócenie czasu obliczeń przy jednoczesnym zachowaniu istotnych szczegółów obrazu. Składał się on zatem z 6400 kwadratowych segmentów.

W prezentowanych obliczeniach odległość ostrze-powierzchnia wynosiła $d_{\text{min}} = 1$ nm, zaś promień krzywizny ostrza wynosił $r_{\text{tip}} = 10$ nm. Przyjęto, że wartości CPD dla wysp na powierzchni są stałe i równe 1 V. Takie założenie ma sens jako pierwsze przybliżenie, a także dlatego, ponieważ badane powierzchnie były pokryte tą samą substancją chemiczną, zmieniała się jedynie ich konfiguracja i wzajemne rozmieszczenie. Konsekwencją powyższego założenia była konieczność znormalizowania mapy V_{bias} , tak aby wartości potencjałów korygujących dla wysp o danej wielkości odpowiadały założonym rozkładowi powierzchniowym CPD o wartości 1 V. Wspomniana normalizacja określona jest przez następujące równanie:

$$V_{\text{bias}}^{\text{norm}}(x, y) = \frac{\tilde{V}_{\text{bias}}(x, y)}{\tilde{V}_{\text{bias}}^{\text{max}}} V_{\text{bias}}(a_{\text{av}}), \quad (6.8)$$

gdzie $V_{\text{bias}}^{\text{norm}}(x, y)$ jest rozkładem potencjału korygującego po normalizacji, $\tilde{V}_{\text{bias}}(x, y)$ jest rozkładem potencjału korygującego przed normalizacją, $\tilde{V}_{\text{bias}}^{\text{max}}$ jest maksy-



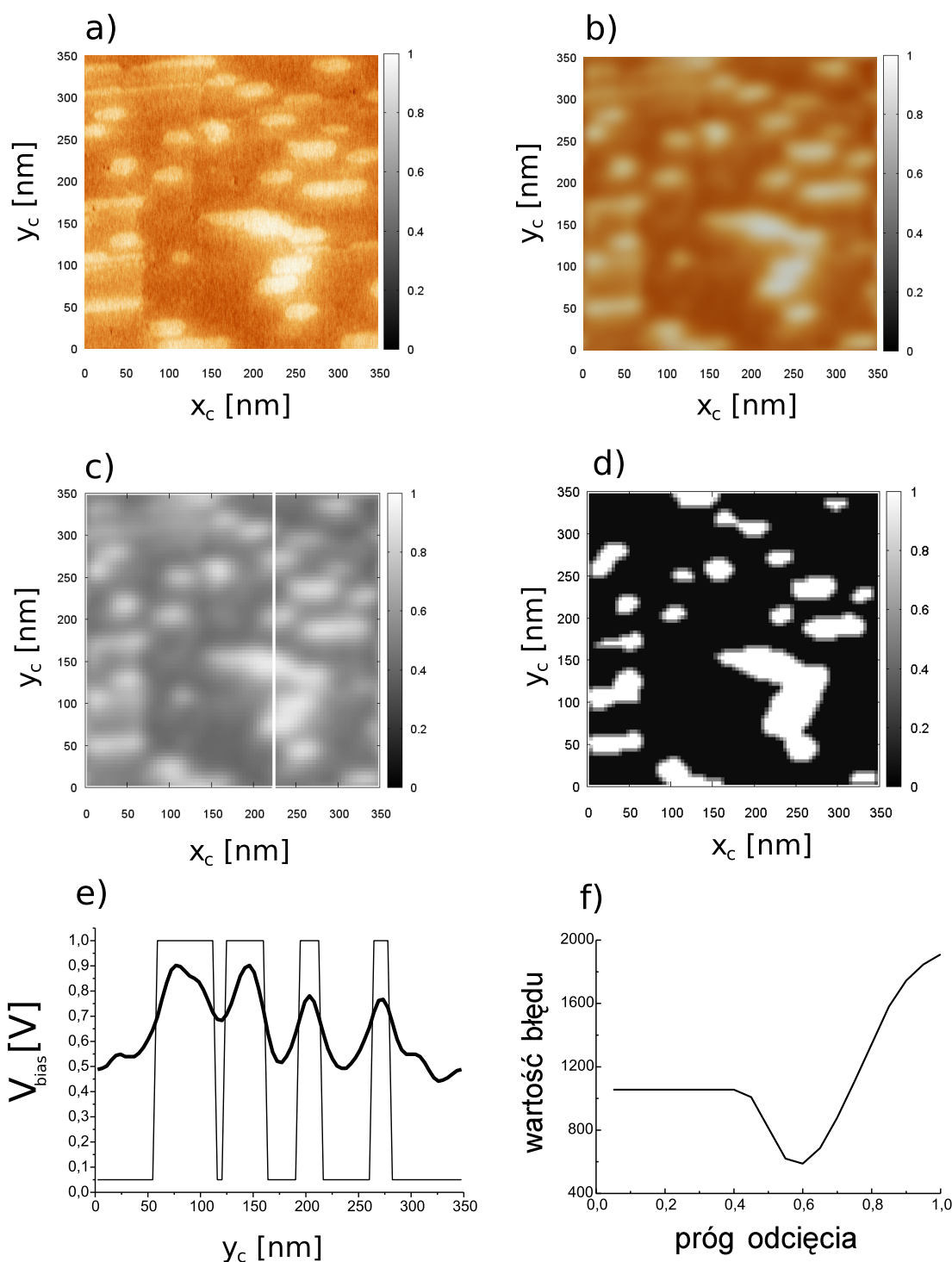
Rysunek 6.2: (a) Zadany rozkład CPD, (b) Obliczony na jego podstawie potencjał korygujący V_{bias}^{exp} , (c) Obliczone V_{bias} na podstawie zrekonstruowanego CPD z rysunku d), (d) Rekonstrukcja CPD, (e) Przekrój mapy V_{bias}^{th} i CPD w funkcji zadanej współrzędnej, (f) Zależność błędu dopasowania V_{bias} od przyjętego progu odcięcia.

malną wartością potencjału korygującego dla aktualnego skanu, zaś $V_{\text{bias}}(a_{\text{av}})$ jest teoretyczną wartością potencjału korygującego odczytaną z wykresu 5.6 dla jednowoltowej wyspy o średnim rozmiarze a_{av} , oszacowanym na podstawie analizy aktualnego skanu.

Na rysunku 6.3 został przedstawiony wynik obliczeń dla problemu odwrotnego. Podobnie jak w przypadku teoretycznym, również skan doświadczalny poddano cyfrowej segmentacji obrazu. Próg odcięcia T_k przyjmował wartości od 0.0 do 1.0 co 0.05. Dla każdej mapy CPD odpowiadającej konkretnej wartości progu odcięcia obliczano rozkłady $V_{\text{bias}}^{\text{th}}$, oraz błąd zdefiniowany wzorem 6.1. W tym przypadku jednak algorytm progowania został zastosowany dwukrotnie. W pierwszym etapie zastosowano klasyczne progowanie, jak w opisanym powyżej algorytmie dla obrazu teoretycznego. W drugim etapie algorytm ten został wzbogacony o tzw. maskę bitową, tzn. zerowanie pikseli oryginalnego obrazu, które znalazły się poza obszarem wyspy. Jako maski dla rozkładu $V_{\text{bias}}^{\text{exp}}$ użyto optymalnego rozkładu CPD z pierwszego etapu. Uzyskany w ten sposób „nowy” rozkład $V_{\text{bias}}^{\text{exp}}$ został poddany standardowej operacji progowania, wcześniej opisanej. Dzięki temu możliwe było pozbycie się wpływu pikseli leżących pomiędzy wyspami i dających istotny wkład do wartości błędu.

Analizowany skan KPFM przedstawiony jest na rysunku 6.3a). Punkt b) przedstawia rezultat filtracji Wienera tego skanu, zaś punkt c) przedstawia prze-filtrowany skan po przeskalowaniu. Rekonstrukcja CPD w problemie odwrotnym przedstawiona została w punkcie d). Na rozkładzie tym dobrze widoczne są wyraźnie odseparowane wyspy. Niektóre z nich leżą na tyle blisko siebie, że na zrekonstruowanej mapie CPD zlewają się w pojedynczy kształt, co jest spowodowane zastosowaną jednoparametrową optymalizacją. Zależność błędu dopasowania V_{bias} od przyjętego progu odcięcia przedstawiona jest w punkcie f). Płaska część krzywej błędu w funkcji progu odcięcia jest konsekwencją tego, że prawie wszystkie piksele na oryginalnym obrazie mają wartość równą lub większą od pewnej wartości granicznej, co sprawia, że dla wartości progu odcięcia od 0.0 do 0.4 (w pierwszym etapie operacji progowania) wartość błędu ma stałą wartość.

Na rysunku 6.3e) przedstawiono przekrój mapy $V_{\text{bias}}^{\text{th}}$ i CPD w funkcji odległości y_c . Widać na nim wyraźnie, że potencjał powierzchniowy rozciąga się poza granice wysp i nigdy nie przyjmuje wartości 0 V. Wynika z tego potrzeba kolejnego, dokładniejszego przybliżenia, czyli optymalizacji wielowymiarowej. Na podstawie analizy przekroju mapy $V_{\text{bias}}^{\text{th}}$ i CPD pokazanego w punkcie e), oraz mapy zrekonstruowanego CPD w punkcie d) widać, że pomimo zastosowania najprostszego algorytmu optymalizacji, istnieje pewna minimalna odległość pomiędzy dwiema wyspami, dla której można je rozróżnić jako osobne.



Rysunek 6.3: (a) Oryginalny skan KPFM wysp KBr na InSb(001) (b) Skan KPFM poddany gruboziarnistej filtracji filtrem Wienera, (c) Przetworzony skan po przeskalowaniu do rozmiaru 80×80 pikseli, (d) Rekonstrukcja mapy CPD dla skanu KPFM, (e) Przekrój mapy $V_{\text{bias}}^{\text{exp}}$ i CPD w funkcji zadanej współrzędnej, (f) Zależność błędu dopasowania V_{bias} od przyjętego progu odcięcia.

6.5 Podsumowanie wykonanych badań i dalsze perspektywy

Podsumowując, pomimo zastosowania gruboziarnistego podziału 80×80 pikseli, oraz prostego algorytmu optymalizacyjnego jako pierwszego przybliżenia, wyspy potencjału na odtworzonych obrazach CPD są w większości rozróżnialne, jednak zastosowany algorytm nadaje się bardziej do rekonstrukcji granic wysp CPD niż dokładnej wartości potencjału. Zwiększenie liczby elementów ostrza, liczby segmentów na analizowanych obrazach, oraz przejście do pełnego przybliżenia – obliczeń dla skończonej amplitudy drgań ostrza – wymaga większej mocy obliczeniowej niż dostępna dla komputera Surface. Algorytm realizujący problem odwrotny zastosowany w przedstawionych powyżej obliczeniach nadaje się do stosunkowo prostego zrównoleglenia.

Dalsze udoskonalenie zaprezentowanej metody (w celu przeszukiwania nie tylko wartości potencjału wysp, ale również potencjału jako funkcji położenia) wymagałoby użycia procesorów równoległych i innych, wydajniejszych algorytmów. Jednym z takich algorytmów mogłyby być sieci neuronowe. Pomyślne ich zastosowanie do rozwiązywania problemu odwrotnego w przypadku analizy skanów EFM [125], sugeruje taką możliwość również w przypadku analizy skanów KPFM.

Rozdział 7

Podsumowanie pracy i wnioski

7.1 Rezultaty poszczególnych części pracy

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obliczeń oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ostrzem a próbką w kelwinowskiej mikroskopii sił, KPFM, będącej bezkontaktową odmianą mikroskopii sił atomowych, AFM. Zaprezentowane w pracy wyniki, z wyjątkiem obliczeń dla problemu odwrotnego i wpływu dźwigni, zostały opublikowane [5, 4]. Skoncentrowanie się na oddziaływaniach elektrostatycznych wynika z ich charakteru długozasięgowego (w porównaniu na przykład do krótkozasięgowych sił chemicznych), oraz z tego, że wartość sił elektrostatycznych przekracza o rzędy wielkości wartość pozostałych rodzajów sił występujących w modzie bezkontaktowym (chemicznych i magnetycznych).

Do obliczeń wykorzystano rozszerzoną metodę ładunków powierzchniowych [1], (opisaną w podrozdziale 4.3). Łączy ona w sobie formalizm funkcji Greena jako metodę analityczną, oraz klasyczną metodę SCM (opisaną w punkcie 4.2.7) jako metodę numeryczną. Rozszerzona metoda ładunków powierzchniowych może być wykorzystana do analizy układu: ostrze o dowolnym kształcie i powierzchnia o dowolnym rozkładzie elektrostatycznego potencjału powierzchniowego. Przy wykorzystaniu formalizmu funkcji Greena, część układu związaną z powierzchnią można opisać analitycznie, a co za tym idzie, rozmiar układu równań liniowych związany jest jedynie z liczbą podobszarów na jakie podzielono ostrze, więc uzyskuje się dzięki temu większą dokładność przy tej samej co w klasycznej metodzie SCM wielkości mocy obliczeniowej. Znając wartości potencjałów elektrostatycznych ostrza i powierzchni, dostaje się układ równań liniowych o wymiarze zależnym jedynie od gęstości podziału powierzchni ostrza na podobszary.

W celu analizy oddziaływania elektrostatycznego ostrza z powierzchnią, zastosowano model ostrza, odpowiadający realnym układom pomiarowym, stosowanym w kelwinowskiej mikroskopii sił (KPFM). Kształt i rozmiary tego ostrza dobrane zostały tak, by jak najdokładniej oddawały one rzeczywiste parametry

7.1. REZULTATY POSZCZEGÓLNYCH CZĘŚCI PRACY

występujące w badaniach.

W obliczeniach zaprezentowanych w niniejszej pracy zastosowano trzy przybliżenia: statyczne, liniowe dynamiczne (zwane także gradientowym), oraz nieliniowe dynamiczne. W przybliżeniu statycznym obliczano siłę elektrostatyczną działającą na nieruchome ostrze, a następnie, wykorzystując fakt, że wartość tej siły jest kwadratową funkcją napięcia przyłożonego pomiędzy ostrze a próbkę, obliczano potencjał korygujący, $V_{\text{bias}}^{(\text{force})}$, jako wartość minimalizującą tę funkcję. Przybliżenie liniowe dynamiczne polegało na obliczeniu przesunięcia częstotliwości drgań ostrza przy pomocy równania 4.42, przy założeniu stałości gradientu siły elektrostatycznej w całym zakresie drgań ostrza. Przybliżenie to jest słuszne dla małych amplitud. Obliczanie potencjału korygującego w liniowym modelu dynamicznym, oznaczonego jako $V_{\text{bias}}^{(\text{grad})}$, jest analogiczne jak w przypadku statycznym. Przybliżenie nieliniowe dynamiczne jest najdokładniejsze ze wszystkich trzech rozpatrywanych, gdyż uwzględnia zależność siły elektrostatycznej od odległości ostrze–próbka dla dowolnej amplitudy drgań ostrza. Przypadek ten opisywany jest przy pomocy równania 4.44. Jako że zależność przesunięcia częstotliwości od wartości napięcia pomiędzy ostrzem a próbką jest zależnością kwadratową, analogicznie jak w poprzednich dwóch przybliżeniach, istnieje taka wartość potencjału elektrostatycznego ostrza, która minimalizuje wartość przesunięcia częstotliwości jego drgań.

W pracy zastosowano trzy różne kształty niejednorodnych rozkładów potencjału elektrostatycznego na powierzchni próbki; skok potencjału od wartości 0 V do 1 V, pas potencjału będący złożeniem dwóch rozkładów skokowych o przeciwnych zwrotach, pojedyncze kwadratowe wyspy potencjału oraz układ dwóch kwadratowych wysp. Zastosowany model ostrza umożliwia uwzględnienie tzw. nanoostrza, czyli półsferycznej końcówki o średnicy 1 nm, która ma symulować pojedynczy zaadsorbowany atom. Zgodnie z innymi tego typu obliczeniami, obecność nanoostrza polepsza odwzorowanie CPD, lecz nieznacząco, zwłaszcza dla dużych wysp. Nanoostrze wpływa znacząco na uzyskiwane obrazy KPFM jedynie dla wysp potencjału o rozmiarach porównywalnych z jego średnicą.

Porównanie wyników dla trzech zastosowanych przybliżeń pozwala stwierdzić, że przybliżenie gradientowe (często stosowane w pracach teoretycznych dotyczących symulacji KPFM) może prowadzić do dużych błędów gdy zastosowane amplitudy są duże (czyli w obszarze, w którym założenie o stałości gradientu siły w całym zakresie drgań ostrza przestaje obowiązywać). Oznacza to, że przy rozpatrywaniu drgań ostrza o dużej amplitudzie należy stosować przybliżenie całkowite.

Obliczenia dla kilku wysp kwadratowych o rozmiarach zmieniających się w szerokim zakresie (opisane w rozdziale 5), implikują możliwość znajdowania geometrycznych charakterystyk ostrzy użytych w eksperymentach KPFM, a co za tym idzie, ich geometryczną dekonwolucję z obrazu KPFM. Wskazuje na to porównanie wyników eksperymentalnych z obliczeniami [5]. Godny podkreślenia jest

7.2. PROBLEMY NIE ROZWIĄZANE I PLAN DALSZYCH BADAŃ

fakt, że w celu „odwikłania” kształtu ostrza z danych eksperymentalnych, w zaprezentowanej w niniejszej pracy metodzie nie ma potrzeby stosowania splotu nieznannej funkcji CPD z funkcją geometrii ostrza, jak czyni się to w pracach [110, 111].

Symulacje układu dwóch wysp kwadratowych o zmieniającej się wzajemnej odległości na powierzchni, umożliwiają (po aproksymacji uzyskanych krzywych potencjału korygującego $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ przy pomocy sumy dwóch funkcji Gaussa) określić nie jak blisko siebie mogą leżeć badane wyspy, by były rozróżnialne jako osobne. Uzyskana w ten sposób rozdzielczość teoretyczna zgadza się w przybliżeniu z wynikami eksperymentalnymi [119].

W pracy podjęto również próbę zastosowania udoskonalonej metody SCM do rozwiązania tzw. problemu odwrotnego (*inverse problem*), który polega na obliczeniu na podstawie odpowiedzi KPFM oraz danych dotyczących geometrycznych parametrów ostrza, rozkładu CPD na powierzchni. W ogólnym przypadku problem taki jest problemem niedookreślonym, w wyniku zbyt małej ilości informacji potrzebnych do otrzymania oryginalnego rozkładu CPD (problem ten zasygnalizowano w pracy [111], w rozdziale IV). Jednak po zastosowaniu przybliżeń i uproszczeń, można uzyskać jednoznaczny wynik. Uproszczenie w tym przypadku polegało na zastosowaniu gruboziarnistego podziału powierzchni próbki jako obszaru poszukiwania. W wyniku minimalizacji funkcji określonej wzorem 6.1, otrzymano poszukiwany rozkład CPD.

7.2 Problemy nie rozwiązane i plan dalszych badań

W przyjętym w niniejszej pracy modelu układu KPFM wszystkie wyspy były na poziomie powierzchni. W rzeczywistości jednak, wyspy potencjału na powierzchni są zawsze strukturami trójwymiarowymi. Jednym z zagadnień nie rozwiązanych w niniejszej pracy jest uwzględnienie wysp o różnej wysokości względem płaszczyzny odniesienia $z = 0$. W takim przypadku należy m.in. uwzględnić efekty związane z gromadzeniem się ładunku na brzegach wysp o różnej wysokości.

Kolejny problem do rozwiązania w tym przypadku to obliczenia dla skończonej amplitudy drgań ostrza. Uzyskanie obrazów zbliżonych jakością do uzyskiwanych w eksperymencie jest możliwe, jednak wymaga zwiększenia mocy obliczeniowej co najmniej o rząd wielkości. Naturalnym rozwiązaniem są obliczenia równoległe i przeniesienie programu na maszynę wieloprocessorową.

Zastosowany w obecnej pracy model ostrza nie uwzględnia dźwigni, na której ostrze jest umocowane. Jakkolwiek wstępne obliczenia wpływu obecności dźwigni były przeprowadzone (dla prostego i symetrycznego modelu dźwigni), to pełny model wymaga zastosowania realistycznego modelu dźwigni, z uwzględnieniem

7.2. PROBLEMY NIE ROZWIĄZANE I PLAN DAJSZYCH BADAŃ

jej odkształceń w czasie drgań. Niektóre aspekty tego problemu zostały pokrótce przedyskutowane w podrozdziale 5.4.

Istotnym brakiem eksploatowanego w niniejszej pracy modelu jest nieuwzględnienie kwantowej natury powierzchni i ziarnistości ładunku elektrycznego. Zastosowany model matematyczny jest modelem ciągłym i jako taki dobrze opisuje makroskopowe ciała naładowane i działające między nimi siły. Jednak aby móc dokładnie opisać oddziaływania występujące między końcówką ostrza a atomami na powierzchni, należałoby uwzględnić siły chemiczne i lokalne potencjały elektrostacyjne, podobnie jak zostało to zrobione w pracach [129, 108, 90].

Podejście do problemu odwrotnego zaprezentowane w niniejszej pracy umożliwia zastosowanie tej metody także dla gęstszej siatki punktów na powierzchni, jednak wymaga to odpowiednio większej mocy obliczeniowej. Takie obliczenia zostały przeprowadzone dla rzeczywistych skanów KPFM, uzyskanych w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii. Choć obrazy zostały przeskalowane do mniejszej rozdzielczości, daje się na nich rozróżnić pojedyncze wyspy. Dotyczy to jednak tylko tych wysp, które są wyraźnie odseparowane od wysp sąsiednich. Dla układów z blisko leżącymi wyspami aktualny program nie działa zadowalająco, zaś zastosowany algorytm realizujący jednoparametrowy problem odwrotny wymaga zwiększenia wymiaru przestrzeni poszukiwań. Niemniej w przyjętym modelu udaje się zminimalizować wcześniej zdefiniowaną funkcję błędu, co daje pewne przybliżenie rozkładu CPD dla rzeczywistych skanów KPFM.

Dodatek A

Opis metody obliczeniowej

Wyniki zaprezentowane w niniejszej pracy uzyskano przy pomocy uczelnianego serwera obliczeniowego, należącego do Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Serwer ten jest maszyną posiadającą dwa dwurdzeniowe procesory Intel Xeon, oraz pamięć operacyjną 4 GB. Na serwerze został zainstalowany oraz skonfigurowany system operacyjny Linux Suse 10.1.

W niniejszym dodatku opisano oprogramowanie, które zostało użyte do obliczeń zaprezentowanych w pracy. Główny program obliczający siły elektrostatyczne ostrze-próbka, potencjały korygujące i mapy KPFM a także kilka mniejszych programów pomocniczych zostało napisanych w języku C. Programy te korzystają z biblioteki Lapack¹ do obliczeń algebry liniowej o wysokiej dokładności.

A.1 Sposoby przygotowania i modyfikacji danych

Wspomniane wyżej oprogramowanie umożliwia obliczenia potencjału korygującego ostrza dla trzech przybliżeń, omówionych w Rozdziale 4: *przybliżenia statycznego* (gdy ostrze KPFM utrzymywane jest na stałej wysokości nad próbką), *przybliżenia gradientowego* (uwzględniającego drgania ostrza, ale zakładającego liniową zależność między siłą ostrze-próbka a wychyleniem ostrza), oraz *przybliżenia całkowego* (uwzględniającego cały zakres drgań ostrza). Ponadto można prowadzić obliczenia odpowiedzi KPFM (czyli obliczenia rozkładu V_{CPD} przy danym z eksperymentu rozkładzie powierzchniowym V_{bias}) w ramach *problemu odwrotnego*. Poniżej zostały omówione wszystkie wspomniane przypadki, oraz pliki używane w obliczeniach.

¹<http://www.netlib.org/lapack/>

A.1. SPOSOBY PRZYGOTOWANIA I MODYFIKACJI DANYCH

A.1.1 Obliczenia w przybliżeniu statycznym

Przybliżenie statyczne polega na obliczaniu siły elektrostatycznej ostrze–próbka dla nieruchomego ostrza umieszczonego na wysokości z_c nad punktem o współrzędnych x_c, y_c skanowanej powierzchni. Poniżej zostały wyliczone pliki potrzebne do tych obliczeń.

- `input.dat`

Jest to plik wejściowy zawierający dane dotyczące kształtu ostrza, jego położenia w przestrzeni oraz liczby segmentów z jakich ostrze składa się w metodzie SCM. W pliku zawarte są również informacje o kształcie i położeniu wysp potencjału na powierzchni. Aby zmienić któryś z parametrów, należy wyedytować ten plik przy pomocy jakiegoś edytora tekstu, np. `vi`.

- `scm.c`

Jest to plik źródłowy metody scm. Plik ten jest wejściem skryptu `kompilacja.sh`. Działanie programu jest następujące. Zostaje otwarty do odczytu plik `input.dat`, z którego pobierane są dane dotyczące rozkładu potencjału na powierzchni oraz geometrii ostrza. Na podstawie tych danych obliczana jest funkcja $\Phi_1(\mathbf{r})$, wartości pól segmentów ostrza oraz wektorów normalnych do tych segmentów. Następnie, gdy wszystkie dane znajdują się w odpowiednich tablicach, rozwiązywane jest równanie 4.31. Wynikiem jest macierz z wartościami gęstości powierzchniowych ładunku dla każdego segmentu ostrza. Na podstawie tych danych, dla każdego położenia ostrza wzdłuż zadanej ścieżki skanowania obliczana jest z równania 4.27 wartość siły elektrostatycznej ostrze–powierzchnia. Dla trzech wartości napięć próbnych ostrze–powierzchnia obliczana jest wartość siły, a następnie, przy pomocy metody minimalizacji, znajdowana wartość V_{bias} dla aktualnego położenia ostrza. Wyniki obliczeń zapisywane są do plików `output.dat` (geometria ostrza dla każdego kroku) i `wyspa.dat` (wyniki obliczeń gęstości powierzchniowej ładunku, wartości trzech składowych siły ostrze–powierzchnia oraz wartości V_{bias} dla każdego kroku).

- `kompilacja.sh`

Plik ten jest skryptem powłoki linuxowej², służącym do kompilacji pliku źródłowego `scm.c`. Jako kompilator używany jest program `gcc`. Plik `kompilacja.sh` zawiera ścieżki do bibliotek `lapack`, wcześniej zainstalowanych w systemie. W niniejszych obliczeniach wykorzystano bibliotekę numeryczną Intel MKL.

²domyślną powłoką jest powłoka `bash`; jeśli w systemie występuje inna, należy zmienić powłokę komendą `chsh bash`

A.1. SPOSOBY PRZYGOTOWANIA I MODYFIKACJI DANYCH

- `output.dat`

W pliku tym zawarte są wszystkie informacje dotyczące geometrycznej struktury ostrza, a także współrzędne ostrza dla wszystkich punktów obliczeniowych zadanych jako dane wejściowe w pliku `input.dat`. Oprócz tego, w pliku `output.dat` zawarte są wartości składowych F_x, F_y, F_z siły elektrostatycznej ostrze-próbka dla wszystkich punktów, dla jakich przeprowadzono obliczenie, oraz odpowiednie wartości V_{bias} dla tych punktów.

- `wyspa.dat`

Plik ten zawiera wyniki obliczeń wszystkich składowych sił elektrostatycznych, całkowitego ładunku ostrza oraz potencjału korygującego V_{bias} dla każdego punktu obliczenia. Liczba wierszy tego pliku jest równa liczbie punktów obliczeniowych.

A.1.2 Obliczenia w przybliżeniu gradientowym

Obliczenia w przybliżeniu gradientowym wymagają tych samych plików wejściowych co w przybliżeniu statycznym, tworzone są również takie same co do struktury pliki wyjściowe. Jedyną różnicą pomiędzy tymi dwoma typami obliczeń jest zawartość pliku źródłowego `scm.c`, w którym zamiast minimalizacji siły elektrostatycznej, przeprowadzana jest minimalizacja różnicy tej siły dla dwóch położań ostrza we współrzędnej z w zależności od położenia ostrza we współrzędnych x_c, y_c .

A.1.3 Obliczenia w przybliżeniu całkowym

Przybliżenie całkowite różni się od pozostałych dwóch przybliżeń liczbą punktów, dla których program oblicza siłę elektrostatyczną ostrze-próbka. Wynika to z konieczności obliczenia siły elektrostatycznej dla wielu wysokości ostrza nad punktem powierzchni o współrzędnych x_c, y_c . Wartości tych sił są wykorzystywane w programie obliczającym numerycznie całkę 4.44. Zatem czas obliczeń dla przybliżenia całkowego jest kilkudziesięciokrotnie dłuższy niż dla pozostałych dwóch przybliżeń³.

- `input.dat`

Plik ten jest co do struktury niemal taki sam jak dla pozostałych dwóch przybliżeń. Jedyną różnicą jest dodatkowa linia zawierająca informację o liczbie punktów obliczenia siły wzdłuż zmiennej z .

³W praktyce czas ten można znacznie zredukować jeśli program zostanie uruchomiony na maszynie wieloprocessorowej, takiej jak Surface.

A.1. SPOSOBY PRZYGOTOWANIA I MODYFIKACJI DANYCH

- `calka.c`

Program, który oblicza wartość całki 4.44. Na wejściu czyta plik `force.dat`, produkowany przez główny program metody scm, natomiast na wyjściu produkuje plik `delta_omega.dat`, który zawiera przesunięcia częstotliwości drgań ostrza w zależności od położenia w granicach zadanych w pliku `input.dat`. Plik `delta_omega.dat` jest wejściem dla programu `vbias.c`.

- `vbias.c`

Program ten pobiera na wejściu dane z pliku `delta_omega.dat` i dokonuje minimalizacji funkcji przesunięcia częstotliwości drgań ostrza w zależności od potencjału ostrza (jest to funkcja kwadratowa, więc ma ściśle określone minimum). W wyniku tej minimalizacji, powstaje plik `vbias.dat`, który zawiera końcowe obliczenie potencjału korygującego w przybliżeniu całkowym, czyli $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$.

- `output.dat`

Plik wyjściowy produkowany przez główny program metody scm. Jego struktura jest taka sama jak dla pozostałych dwóch przybliżeń.

- `force.dat`

Plik wyjściowy zawierający wartości sił elektrostatycznych ostrze-próbka dla wielu wysokości ostrza nad punktem powierzchni o współrzędnych x_c, y_c . Dane z tego pliku służą do obliczenia całki określającej przesunięcie częstotliwości drgań ostrza Δf .

- `delta_omega.dat`

Plik ten zawiera wartości przesunięć częstotliwości drgań ostrza w zależności od położenia nad punktem x_c, y_c , w granicach zadanych w pliku `input.dat`. Plik `delta_omega.dat` jest wejściem programu `vbias.c`.

- `vbias.dat`

Plik zawiera obliczone wartości $V_{\text{bias}}^{(\text{int})}$ dla wszystkich punktów x_c, y_c, d_{min} położenia ostrza.

A.1.4 Obliczenia inverse problem

W obliczeniach realizujących problem odwrotny wykorzystywane jest na obecnym etapie jedynie przybliżenie statyczne. Wynika to z konieczności wielokrotnego obliczania dwuwymiarowych map CPD w celu optymalizacji V_{bias} . Dla takiego przybliżenia czas obliczeń jest bardzo długi pomimo używania wszystkich procesorów

A.1. SPOSOBY PRZYGOTOWANIA I MODYFIKACJI DANYCH

dostępnych w systemie i wynosi zwykle około doby dla używanej w niniejszej pracy rozdzielczości wynoszącej 80×80 pikseli.

- `input.dat`

Plik zawiera jedynie informacje o geometrycznych parametrach ostrza oraz o wartości jego potencjału elektrostatycznego. Informacje dotyczące rozkładu potencjału na powierzchni zawarte są w osobnym pliku, `vcorr_exp.dat`.

- `scm_inverse.c`

Główny plik źródłowy metody inverse. Zawiera algorytm przeszukiwania optymalnego rozkładu CPD. Ogólny zarys działania programu jest następujący. Z pliku `input.dat` pobierane są dane dotyczące geometrii ostrza. Z pliku `vcorr_exp.dat` pobierane są dane dotyczące rozkładu potencjału powierzchniowego. Następnie, przy pomocy algorytmu opisanego w rozdziale 6, obliczany jest optymalny powierzchniowy rozkład CPD, który zapisywany jest do pliku `cpd_opt.dat`. Powierzchniowy rozkład $V_{\text{bias}}(x, y)$ dla optymalnego rozkładu CPD zapisywany jest do pliku `vc_opt.dat`. Dla każdego kroku optymalizacji obliczany jest błąd dopasowania zdefiniowany wzorem 6.1. Wartości tego błędu zapisywane są do pliku `blad.dat`.

- `vcorr_exp.dat`

Plik zawiera mapę $V_{\text{bias}}(x, y)$ potencjału korygującego. Dane te mogą pochodzić z eksperymentu lub być wygenerowane sztucznie. W przypadku danych z eksperymentu zwykle konieczna jest redukcja rozdzielczości.

- `output.dat`

Plik wyjściowy, identyczny co do struktury i zawartych w nim informacji z plikiem używanym we wcześniej omówionych przybliżeniach.

- `vc_opt.dat`

Plik zawiera mapę powierzchniowego rozkładu $V_{\text{bias}}(x, y)$, obliczonego dla optymalnego rozkładu CPD.

- `cpd_opt.dat`

Optymalny powierzchniowy rozkład CPD, będący rozwiązaniem problemu odwrotnego.

- `blad.dat`

Plik zawiera przebieg funkcji błędu zdefiniowanej wzorem 6.1 podczas optymalizacji. Minimum tej funkcji określa jednoznacznie optymalny rozkład CPD, zawarty w pliku `cpd_opt.dat`.

Literatura

- [1] J. Konior. Vertical and lateral electrostatic forces in a tip-plane system studied with a green function plus surface charge method. *Journal of Applied Physics*, 101(084907), 2007.
- [2] J.J. Kolodziej, B. Such, P. Czuba, F. Krok, P. Piatkowski, and M. Szymonski. Scanning-tunnelling/atomic-force microscopy study of the growth of KBr films on InSb(001). *Surface Science*, 506:12–22, 2002.
- [3] F. Krok, P. Piatkowski, J.J. Kolodziej, B. Such, P. Struski, P. Czuba, and M. Szymonski. Dynamic force microscopy and kelvin probe force microscopy of KBr film on InSb(001) surface at submonolayer coverage. *Surface Science*, 566:63–67, 2004.
- [4] K. Sajewicz, F. Krok, and J. Konior. Bias potential for tip-plane systems in kelvin probe force microscopy imaging of non-uniform surface potential distributions. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49(025201), 2010.
- [5] F. Krok, K. Sajewicz, J. Konior, M. Goryl, P. Piatkowski, and M. Szymonski. Lateral resolution and potential sensitivity in Kelvin probe force microscopy: Towards understanding of the sub-nanometer resolution. *Phys. Rev. B*, 77(235427), 2008.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40(2):178–181, 1982.
- [7] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56, 1986.
- [8] W.A. Hofer, A.S. Foster, and A.L. Shluger. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Reviews of Modern Physics*, 75, 2003.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–, 1982.

- [10] D.M. Eigler and E.K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 344:524–526, 1990.
- [11] D.J. Muller. AFM: A Nanotool in Membrane Biology. *Biochemistry*, 47(31):7986–7998, 2008.
- [12] N.A. Burnham, D.D. Domiguez, R.L. Mowery, and R.J. Colton. Probing the surface forces of monolayer films with an atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1931–1934, 1990.
- [13] O. Marti, B. Drake, and P.K. Hansma. Atomic force microscopy of liquid covered surfaces: atomic resolution images. *Appl. Phys. Lett.*, 51:484–486, 1987.
- [14] G. Meyer and N.M. Amer. Novel optical approach to atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 53:1045–1047, 1988.
- [15] M.D. Kirk, T. Albrecht, and C.F. Quate. Low-temperature atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 59:833–835, 1988.
- [16] C. Basire and D.A. Ivanov. Evolution of the lamellar structure during crystallization of a semicrystalline/amorphous polymer blend: Time-resolved hotstage SPM study. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5587–5590, 2000.
- [17] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1942–1945, 1987.
- [18] M. Nonnenmacher, M.P. O’Boyle, and H.K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 58(2921), 1991.
- [19] S. Xu and M.F. Arnsdorf. Electrostatic force microscope for probing surface charges in aqueous solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 92(22):10384–10388, 1995.
- [20] Y. Martin and H.K. Wickramasinghe. Magnetic imaging by force microscopy with 1000 Å resolution. *Appl. Phys. Lett.*, 50:1455–1457, 1987.
- [21] E. Betzig, J.K. Troutman, T.D. Harris, J.S. Weiner, and R.L. Kostelak. Breaking the diffraction barrier - optical microscopy on a nanometric scale. *Science*, 251:1468–1470, 1991.
- [22] V. Scherer, W. Arnold, and B. Bhushan. Lateral force microscopy using acoustic friction force microscopy. *Surf. Interface Anal.*, 27:578–587, 1999.

- [23] A. Majumdar. Scanning thermal microscopy. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29:505–585, 1999.
- [24] P.K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S.A.C. Gould, and C.B. Prater. The scanning ion–conductance microscope. *Science*, 243:641–643, 1989.
- [25] E. Abbe. Beiträge zur theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Schultzes Archiv für mikroskopische Anatomie*, 9:413–668, 1873.
- [26] Bharat Bhushan. *Handbook of Nanotechnology*. Springer, 2004.
- [27] L. Bartels, G. Meyer, and K.H. Rieder. Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1997.
- [28] G. Meyer and N.M. Amer. Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 57(20):2089–2092, 1990.
- [29] D. Rugar, H.J. Mamin, and P. Guethner. Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 55(25):2588–2591, 1989.
- [30] M. Tortonese, R.C. Barrett, and C.F. Quate. Atomic resolution with an atomic force microscope using piezoresistive detection. *Appl. Phys. Lett.*, 62(8):834–837, 1993.
- [31] S. Akamine, R.C. Barrett, and C.F. Quate. Improved atomic force microscope images using microcantilevers with sharp tips. *Appl. Phys. Lett.*, 57(3):316–318, 1990.
- [32] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver, and C.F. Quate. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8:3386–, 1990.
- [33] Y. Seo and W. Jhe. Atomic force microscopy and spectroscopy. *Rep. Prog. Phys.*, 71(016101), 2008.
- [34] Y. Martin, C.C. Williams, and H.K. Wickramasinghe. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *J. Appl. Phys.*, 61:4723–4730, 1987.
- [35] F.J. Giessibl. Atomic resolution of the silicon (111)-(7×7) surface by atomic force microscopy. *Science*, 267:68–71, 1995.

- [36] S. Kitamura and M. Iwatsuki. Observation of silicon surfaces using ultrahigh-vacuum noncontact atomic force microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35(L145):668–671, 1995.
- [37] G.Binning and H.Rohrer. Surface studies by scanning tunnelling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55(726), 1982.
- [38] Q. Zhong, D. Imniss, K. Kjoller, and V.B. Elings. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surf. Sci.*, 290:688–692, 1993.
- [39] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscopy sensitivity. *J. Appl. Phys.*, 69(2):668–673, 1991.
- [40] D. Anselmetti, R. Luthi, E. Meyer, T. Richmond, M. Dreier, J.E. Frommer, and H.J. Guntherodt. Attractive-mode imaging of biological materials with dynamic force microscopy. *Nanotechnology*, 5(2), 1994.
- [41] C. Bustamante and D. Keller. Scanning force microscopy in biology. *Phys. Today*, 48:32–38, 1995.
- [42] C. Möller, M. Allen, V. Elings, A. Engel, and D. Müller. Tapping-mode atomic force microscopy produces faithful high-resolution images of protein surfaces. *Biophys. J.*, 77:1150–1158, 1999.
- [43] A. San Paulo and R. Garcia. High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes. *Biophys J.*, 78:1599–1605, 2000.
- [44] G. Reiter, G. Castelein, P. Hoerner, G. Riess, J.U. Sommer, and G. Floudas. Morphologies of diblock copolymer thin films before and after crystallization. *Eur. Phys. J. E*, 2:319–334, 2000.
- [45] Y. Sugawara, M. Otha, H. Ueyama, and S. Morita. Defect motion on an InP(110) surface observed with noncontact atomic force microscopy. *Science*, 270:1646–1648, 1995.
- [46] J.J. Kolodziej, B. Such, M. Szymonski, and F. Krok. Atomic Structure of InSb(001) and GaAs(001) Surfaces Imaged with Noncontact Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 90:226101, 2003.
- [47] R. Garcia, M. Calleja, and F. Pérez-Murano. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation. *Appl. Phys. Lett.*, 72(18):2295–2298, 1998.

- [48] R. Merkel, R. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie, and E. Evans. Energy landscapes of receptor-ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy. *Nature*, 397:50–53, 1999.
- [49] M. Targosz-Korecka, W. Sulowicz, P. Czuba, M. Szymoński, M. Miklaszewska, J.A. Pietrzyk, R. Rumian, and L. Krawentek. Zastosowanie mikroskopii sił atomowych do badań zmian w błonie erytrocytów wywołanych czynnikami chemicznymi. *Przegląd Lekarski*, 66(12):1031–1035, 2009.
- [50] U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, and L.M. Eng. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 71(125424), 2005.
- [51] U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, and L.M. Eng. Kelvin probe force microscopy of C₆₀ on metal substrates: towards molecular resolution. *Nanotechnology*, 18(084006), 2007.
- [52] A. Alessandrini and U. Valdre. Work function dependence on the thickness and substrate of carbon contamination layers by kelvin probe force microscopy. *Philosophical Magazine Letters*, 83(7):441–451, 2003.
- [53] Lord Kelvin. Contact electrification of metals. *Philos. Mag.*, 46(82), 1898.
- [54] Franz J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24), 1997.
- [55] A. Kitamura, K. Suzuki, and M. Iwatsuki. High resolution imaging of contact potential difference using a novel ultrahigh vacuum non-contact atomic force microscope technique. *Appl. Surf. Sci.*, 140:265–270, 1999.
- [56] K. Okamoto, Y. Sugawara, and S. Morita. KPFM imaging of Si(111)-Sb surface for atom distinction using nc-AFM. *Appl. Surf. Sci.*, 188(381), 2002.
- [57] T. Shiota and K. Nakayama. Atom-resolved imaging of the potential distribution at Si(111) 7×7 surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41(L1178), 2002.
- [58] A. Chavez-Pirson, O. Vatel, M. Tanimoto, H. Ando, H. Iwamura, and H. Kanbe. Nanometer-scale imaging of potential profiles in optically excited *n-i-p-i* heterostructure using kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 67(21):3069–3072, 1995.
- [59] M. Arakawa, S. Kishimoto, and T. Mizutani. Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of cleaved surface of GaAs devices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36:1826–1829, 1997.

- [60] M. Fujihira and H. Kawate. Structural study of Langmuir–Blodgett films by scanning surface potential microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12:1604, 1994.
- [61] S. Yamashina and M. Shigeno. Application of atomic force microscopy to ultrastructural and histochemical studies of fixed and embedded cells. *J. Electron. Microsc.*, 44:462–466, 1995.
- [62] Ch. Sommerhalter, S. Sadewasser, Th. Glatzel, Th.W. Matthes, A. Jäger-Waldau, and M.Ch. Lux-Steiner. Kelvin probe force microscopy for the characterization of semiconductor surfaces in chalcopyrite solar cells. *Surface Science*, 482:1362–1367, 2001.
- [63] U. Zerweck, C. Loppacher, and L.M. Eng. Ordered growth and local work-function measurements of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium on ultrathin KBr films. *Nanotechnology*, 17:107–111, 2006.
- [64] L. Bürgi, H. Sirringhaus, and R.H. Friend. Noncontact potentiometry of polymer field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 80:2913–2915, 2002.
- [65] S. Sadewasser, T. Glatzel, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Kaigawa, and M.C. Lux-Steiner. Kelvin probe force microscopy for the nano scale characterization of chalcopyrite solar cell materials and devices. *Thin Solid Films*, 431:257–261, 2003.
- [66] C. Loppacher, U. Zerweck, L.M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz, and M. Schreiber. Adsorption of PTCDA on a partially KBr covered Ag(111) substrate. *Nanotechnology*, 17:1568–1573, 2006.
- [67] J. Cao, J.Z. Sun, J. Hong, X.G. Yang, H.Z. Chen, and M. Wang. Direct observation of microscopic photoinduced charge redistribution on TiO₂ film sensitized by chloroaluminum phthalocyanine and perylenediimide. *Appl. Phys. Lett.*, 83:1896–1898, 2003.
- [68] M. Ikeda, N. Koide, L.Y. Han, A. Sasahara, and H. Onishi. Work function on dye-adsorbed TiO₂ surfaces measured by using a Kelvin probe force microscope. *J. Phys. Chem. C*, 112:6961–6967, 2008.
- [69] V. Palermo, M. Palma, and P. Samori. Electronic characterization of organic thin films by Kelvin probe force microscopy. *Adv. Mater.*, 18:145–164, 2006.
- [70] S.A. Burke, J.M. LeDue, J.M. Topple, S. Fostner, and P. Grütter. Relating the functional properties of an organic semiconductor to molecular structure by nc-AFM. *Adv. Mater.*, 2009.

- [71] J.B. Marion. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. New York: Academic, 1970.
- [72] J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid, and V.B. Elings. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 72(20):2613–2616, 1998.
- [73] F.J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75:949–983, 2003.
- [74] R. Garcia and R. Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47:197–301, 2002.
- [75] U. Dürig. Interaction sensing in dynamic force microscopy. *New J. Phys.*, 2(5), 2000.
- [76] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy*. New York: Oxford University Press, 1994.
- [77] L. Olsson, N. Lin, V. Yakimov, and R. Erlandsson. A method for *in situ* characterization of tip shape in ac-mode atomic force microscopy using electrostatic interaction. *J. Appl. Phys.*, 84(8):4060–4064, 1998.
- [78] B.M. Law and F. Rieutord. Electrostatic forces in atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 66(3):035402, 2002.
- [79] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley, 1986.
- [80] H.C. Hamaker. The London – van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4:1058–1072, 1937.
- [81] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. New York: Academic, 1992.
- [82] W. Allers, A. Schwarz, U.D. Schwarz, and R. Wiesendanger. A scanning force microscope with atomic resolution in ultrahigh vacuum and at low temperatures. *Rev. Sci. Instrum.*, 69:221–226, 1998.
- [83] A. Fert. The origin, development and future of spintronics. Nobel Lecture, 12 2007.
- [84] S. Sadewasser and M.C. Lux-Steiner. Correct height measurement in non-contact atomic force microscopy. *Phys. Rev. Letter.*, 91(26):266101–266104, 2003.

- [85] C. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, E. Beyreuther, T. Otto, S. Grafström, and M. Eng. FM demodulated Kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Nanotechnology*, 16, 2005.
- [86] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [87] J. Hu, X.D. Xiao, D.F. Ogletree, and M. Salmerón. Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution. *Science*, pages 267–269, 1995.
- [88] H.W. Hao, A.M. Baró, and J.J. Sáenz. Electrostatic and contact forces in force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9:1323–1328, 1991.
- [89] L.N. Kantorovich, A.S. Foster, A.S. Shluger, and A.M. Stoneham. Role of image forces in non-contact scanning force microscope images of ionic surfaces. *Surface Science*, 445:283–299, 2000.
- [90] L. Nony, A.S. Foster, F. Bocquet, and C. Loppacher. Understanding the atomic-scale contrast in Kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103(036802), 2009.
- [91] W.R. Smythe. *Static and Dynamic Electricity*. McGraw-Hill, New York, 1968.
- [92] M.J. Hagmann. Effects of the finite duration of quantum tunneling in laser-assisted scanning tunneling microscopy. *Int. J. Quant. Chem.*, 28(271), 1994.
- [93] J.G. Simmons. Potential barriers and emission limited current flow between closely spaced parallel metal electrodes. *J. Appl. Phys.*, 35:2472, 1964.
- [94] H.Q. Nguyen, P.H. Cutler, T.E. Feutchwang, N.M. Miskovsky, and A.A. Lucas. Investigation of a new numerical method for the exact calculation of one-dimensional transmission coefficients: Application to the study of limitations of the WKB approximation. *Surface Science*, 160(1):331–352, 1985.
- [95] L.H. Pan, T.E. Sullivan, V.J. Peridier, P.H. Cutler, and N.M. Miskovsky. Three dimensional electrostatic potential and potential energy barrier near a tip base junction. *Appl. Phys. Lett.*, 65:2151, 1994.
- [96] H. Morawitz, I.P. Batra, R. Reinisch, and G.R. Henry. Multiple image potential effects in a simple model of the Scanning Tunnelling Microscope (STM). *Surface Science*, 180(1):333–352, 1987.

- [97] S. Belaidi, F. Lebon, P. Girard, G. Leveque, and S. Pagano. Finite element simulations of the resolution in electrostatic force microscopy. *Appl. Phys. A*, 66:239–243, 1998.
- [98] Y. Rosenwaks, R. Shikler, Th. Glatzel, and S. Sadewasser. Kelvin probe force microscopy of semiconductor surface defects. *Phys. Rev. B*, 70, 2004.
- [99] G. Mesa and J.J. Sáenz. Three dimensional image interaction for nonsmooth emitters. *Appl. Phys. Lett.*, 69(8):1169, 1996.
- [100] G.M. Sacha and J.J. Sáenz. Cantilever effects on electrostatic force gradient microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 85(13):2610–2612, 2004.
- [101] G.M. Sacha, E. Sahagún, and J.J. Sáenz. A method for calculating capacitances and electrostatic forces in atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 101, 2007.
- [102] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, and J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J. B*, 2(1):5–10, 1998.
- [103] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, and J. Berger. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies. *J. Appl. Phys.*, 86:5245, 1999.
- [104] A. Gil, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baró. Electrostatic force gradient signal: resolution enhancement in electrostatic force microscopy and improved Kelvin probe microscopy. *Nanotechnology*, 14:332–340, 2003.
- [105] T. Machleidt, E. Sparrer, D. Kapusi, and K.H. Franke. Deconvolution of Kelvin probe force microscopy measurements – methodology and application. *Meas. Sci. Technol.*, 20, 2009.
- [106] H.O. Jacobs, P. Leuchtman, O.J. Homan, and A. Stemmer. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 84(3):1168–1173, 1998.
- [107] E. Bonaccorso, F. Schönfeld, and H.J. Butt. Electrostatic forces acting on tip and cantilever in atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 74(085413), 2006.
- [108] L. Nony, F. Bocquet, C. Loppacher, and T. Glatzel. On the relevance of the atomic-scale contact potential difference by amplitude-modulation and frequency-modulation Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology*, 20(264014), 2009.

- [109] G. Koley, M.G. Spencer, and H.R. Bhangale. Cantilever effects on the measurement of electrostatic potentials by scanning Kelvin probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 79(4):545–547, 2001.
- [110] E. Strassburg, A. Boag, and Y. Rosenwaks. Reconstruction of electrostatic force microscopy images. *Rev. Sci. Instr.*, 76(083705), 2005.
- [111] Y. Shen, D. Barnett, and P.M. Pinsky. Simulating and interpreting Kelvin probe force microscopy images on dielectrics with boundary integral equations. *Rev. Sci. Instr.*, 79(023711), 2008.
- [112] Y. Shen, M.Lee, W.Lee, D.M. Barnett, P.M. Pinsky, and F.B. Prinz. A resolution study for electrostatic force microscopy on bimetallic samples using the boundary element method. *Nanotechnology*, 19(035710), 2008.
- [113] Y. Shen, D. Barnett, and P.M. Pinsky. Modeling electrostatic force microscopy for conductive and dielectric samples using the boundary element method. *Eng. Anal. Boundary Elem.*, 32:682–691, 2008.
- [114] S. Watanabe, K. Hane, T. Ohye, M. Ito, and T. Goto. Electrostatic force microscope imaging analyzed by the surface charge method. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11(1774), 1993.
- [115] E.M. Purcell. *Elektryczność i magnetyzm*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1971.
- [116] S. Belaidi, P. Girard, and G. Leveque. Effect of tip shape in the design of long distance electrostatic force microscopy. *Microel. Reliab.*, 37(10):1627–1630, 1997.
- [117] G. Elias, Th. Glatzel, E. Meyer, A. Schwarzman, A. Boag, and Y. Rosenwaks. The role of the cantilever in Kelvin probe force microscopy measurements. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2:252–260, 2011.
- [118] Th. Glatzel, L. Zimmerli, S. Koch, B. Such, S. Kawai, and E. Meyer. Determination of effective tip geometries in kelvin probe force microscopy on thin insulating films on metals. *Nanotechnology*, 20(264016), 2009.
- [119] B. Such, F. Krok, and M. Szymonski. *Nanotechnology for Electronic Materials and Devices*. Springer, 2007.
- [120] A. Liscio, V. Palermo, and P. Samori. Probing local surface potential of quasi-one-dimensional systems: A KPFM study of P3HT nanofibers. *Adv. Funct. Mater.*, 18:907–914, 2008.

- [121] S.V. Kalinin, S. Jesse, B.J. Rodriguez, J. Shin, A.P. Baddorf, H.N. Lee, A. Borisevich, and S.J. Pennycook. Spatial resolution, information limit, and contrast transfer in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, 17(14), 2006.
- [122] E. Haber, L. Horesh, and L. Tenorio. Numerical methods for experimental design of large-scale linear ill-posed inverse problems. *Inverse Problems*, 24, 2008.
- [123] Albert Tarantola. *Inverse Problem Theory and methods for model parameter estimation*. Society for Industrial and Applied Mathematics Philadelphia, 2004.
- [124] A. Blümel, H. Plank, A. Klug, E. Fisslthaler, M. Sezen, W. Grogger, and E.J.W. List. On the deconvolution of Kelvin probe force microscopy data. *Rev. Sci. Instr.*, 81(056107), 2010.
- [125] G.M. Sacha, F.B. Rodriguez, and P. Varona. An inverse problem solution for undetermined electrostatic force microscopy setups using neural networks. *Nanotechnology*, 20(085702), 2009.
- [126] Donat-Peter Häder. *Image analysis: methods and applications*. CRC Press, 2001.
- [127] A. Khireddine, K. Benmahammed, and W. Puech. Digital image restoration by Wiener filter in 2D case. *Adv. Eng. Soft.*, 38:513–516, 2007.
- [128] A.K. Jain. *Fundamentals of Digital Image Processing*. Prentice-Hall, 1989.
- [129] F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, and T. Glatzel. Analytical approach to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces: Implications for Kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. B*, 78(035410), 2008.