

POVRŠINSKE MODIFIKACIJE NbSe₂ S TUNELSKIM MIKROSKOPOM

Maja Remškar¹, Albert Prodan¹, Velibor Marinković^{1,2}, Ana Pribaković-Borštnik^{1,3} in Kaj A. Pischow⁴, ¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana; ²Oddelek za montanistiko, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani; ³Slovenski inštitut za kakovost in meroslovje; ⁴Laboratory of Processing and Heat Treatment of Materials, Helsinki University of Technology, Finland

Surface modification of NbSe₂ by using a scanning tunneling microscope

ABSTRACT

The surface of a NbSe₂ crystal was modified by means of scanning tunneling microscopy, where craters between five and a few ten nanometers were produced. A model explaining their production is suggested.

POVZETEK

S tunelskim mikroskopom smo na površini plastnega kristala NbSe₂ delali kraterje s premeri od pet do nekaj deset nanometrov. Predlagan je model za razlago njihovega nastanka.

1 UVOD

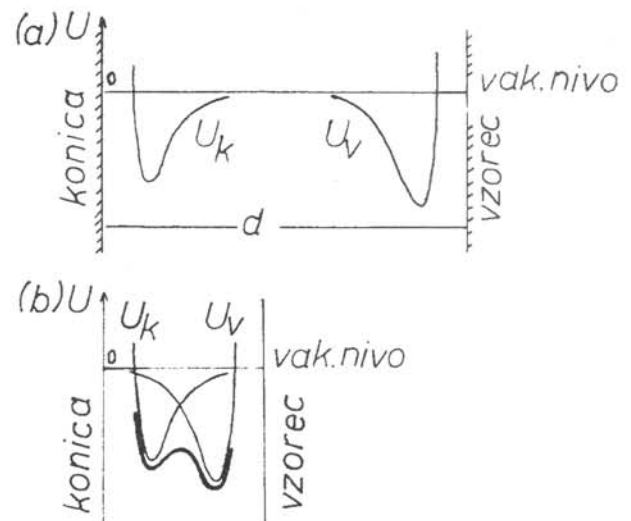
Potreba po povečanju gostote zapisa informacij in nadaljnji miniaturizaciji elektronskih sestavnih delov zahteva vstop v nov svet, v katerem se dimenzije ne merijo več z mikrometri, ampak z razdaljami med atomi. Eno od orodij, s katerim lahko opazujemo in spreminjamo ta mali svet, je tunelski mikroskop. Njegovo delovanje je bilo v Vakuumistu opisano pred kratkim /1/, zato si le z nekaj stavki osvežimo spomin.

Fizikalni pojav, po principu katerega deluje tunelski mikroskop, je tuneliranje elektronov med dvema kovinskima elektrodama, ki ju ločuje ozka vakuumska reža ali zelo tanka plast izolatorja. Elektron kot klasični delec ne more skozi to prepreko. V kvantnomehanski sliki pa elektron opišemo z valvnimi funkcijami. Pri zelo majhni razdalji med elektrodama (nekaj desetink nm) se repa verjetnostnih gostot za lego elektrona z obeh elektrod prekrijeta in elektron lahko preide skozi tak "verjetnostni tunelček", t.j. tunelira iz ene elektrode v drugo. Velikost tunelskega toka eksponentno poje ma z razdaljo med elektrodama, kar omogoča slikanje površine bodisi pri konstantnem tunelskem toku bodisi pri konstantni razdalji med elektrodama. V mikroskopu ima ena elektroda obliko zelo ostre konice, ki potuje nad električno prevodnim vzorcem.

Pri mikroskopiranju navadno ne pride do poškodb opazovane površine vzorca, saj so tunelski tokovi le nekaj nA. Primerna izbira materialov in pogojev tuneliranja (tunelski tok, napetost med konico in vzorcem) pa omogoča spreminjanje površine v nanometrskem merilu. Z močnim električnim poljem med konico in površino je mogoče odstranjevati različno velike gruče atomov, jih premikati po površini ali odlagati atome s konice na površino vzorca /2/.

Preprost model, ki razlaga izmenjavo materiala med konico in vzorcem /2/ temelji na predpostavki, da je vrh konice ploskev, vzporedna s površino vzorca

(model paralelnih nabitih ploskev). Dokler je razdalja d med ploskvama velika, se potenciali atomov konice U_k in vzorca U_v ne prekrivajo (sl.1a). Atomi ne morejo zapustiti niti konice niti površine vzorca brez dodane energije, potrebne za razcep kemijskih vezi in desorpcijo s površine. Pri manjših razdaljah (nekaj desetink nm) pa pride do prekrivanja obeh potencialov, kar povzroči znižanje energijske pregrade za prehod atomov s konice na vzorec in obratno. Smer prehoda je odvisna od izbire materialov in od smeri električnega polja med konico in vzorcem.

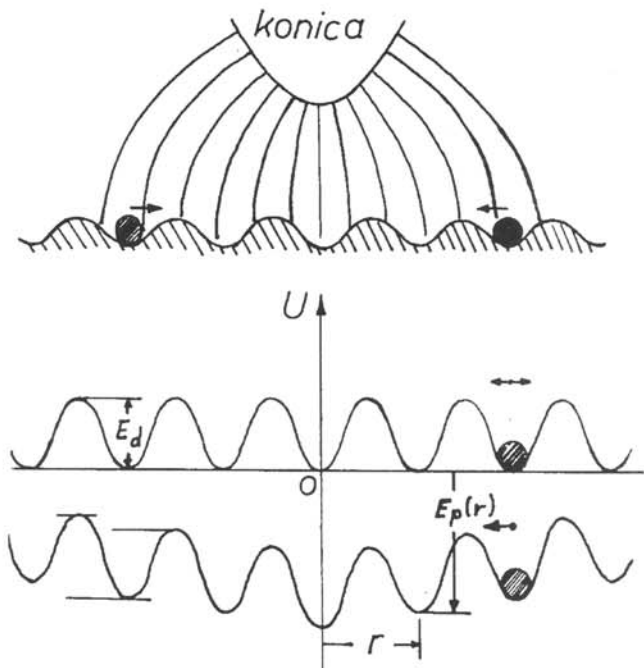


Sl. 1. Pri veliki razdalji d med konico in površino se potenciala atomov konice U_k in vzorca U_v ne prekrivata (a). Ko se konica približa površini vzorca, se potenciala prekrijeta in pod vplivom polja atomi prehajajo preko nizke energijske pregrade s konice na vzorec ali obratno (b).

Model za premikanje atomov po površini vzorca upošteva stožčasto obliko tunelske konice in razlaga pojav površinske difuzije atomov v smeri največje jakosti električnega polja na naslednji način /3/. Pulz električnega polja povzroči tik pod konico največjo spremembo polarizacijske energije. Dipolni moment atoma v električnem polju \vec{E} je v linearnem približku: $\vec{p} = \vec{u} + a\vec{E}$, kjer je u statični in $a\vec{E}$ inducirani dipolni moment. Zaradi specifične oblike konice je potencialna energija atoma v električnem polju radialno odvisna:

$$U_E(r) = -\vec{u} \cdot \vec{E}(r) - \frac{1}{2} \alpha \vec{E}(r) \cdot \vec{E}(r) + \dots$$

Gradient električnega polja povzroči znižanje aktivacijske energije za difuzijo tik pod konico in s tem proti središču električnega polja usmerjeno površinsko difuzijo (sl.2).



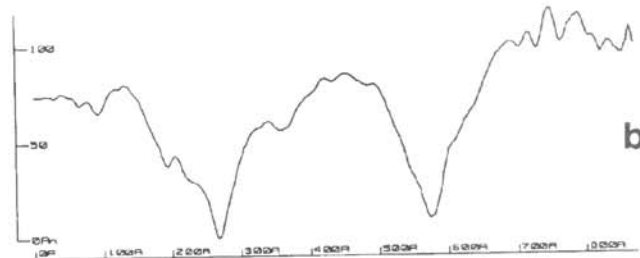
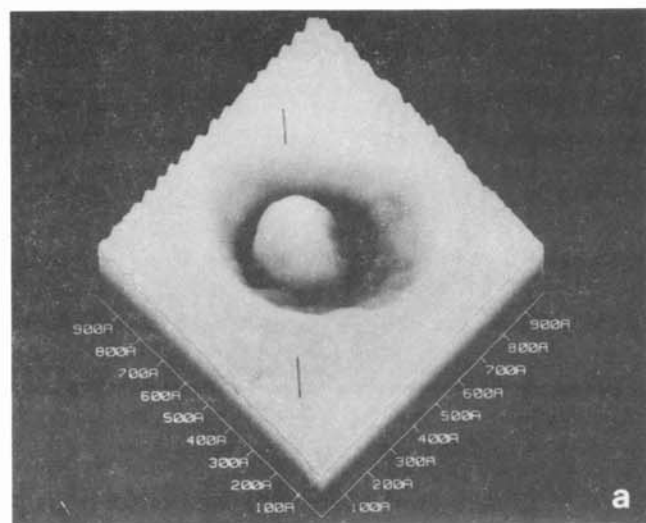
Sl. 2 Adsorbirani atomi potujejo med napetostnim pulzom proti področju največje poljske jakosti [3].

2 EKSPERIMENTALNO DELO IN REZULTATI

Za poskuse modifikacije površin s tunelskim mikroskopom (Omicron) smo uporabili atomsko gladke razkolne ploskve (0001) kristalov NbSe₂. Kristali so plastni in zgrajeni iz sendvičev Se-Nb-Se, ki so med seboj povezani z relativno šibkimi Van der Waalsovimi vezmi. Mrežni parametri so: a = 0,3434 nm, c = 1,2692 nm. Zaradi plastne strukture je specifična upornost anizotropna in je pri sobni temperaturi $\rho_a = 1,6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ vzporedno s plastmi in $\rho_c = 5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ v pravokotni smeri. Opisana sta dva načina modifikacije površine: pri mirujoči konici in pri potujoči.

Mirujoča konica Pt/Ir je bila med napetostnim pulzom zelo blizu površini vzorca, tako da je med njima tekla tunelski tok 45 nA, nakar je bila polariteta napetosti obrnjena z -1V na +1V. Na površini vzorca je nastal krater s premerom od 70 do 90 nm (sl.3a). Iz preseka slike (sl.3b) je razvidno, da je globina kraterja približno 7.5 nm. V njegovi sredini je nakopičen material, čigar višina nekoliko presega raven prvotne površine. Material je nakopičen tudi na robovih kraterja v višini nekaj atomski plasti. Pri enakih pogojih je bil narejen krater

na sl.4a. Premer kraterja je manjši, tudi globina ne presega 4 nm (sl.4b). Material v sredini kraterja in na njegovem obrobju pa je še vedno jasno viden.



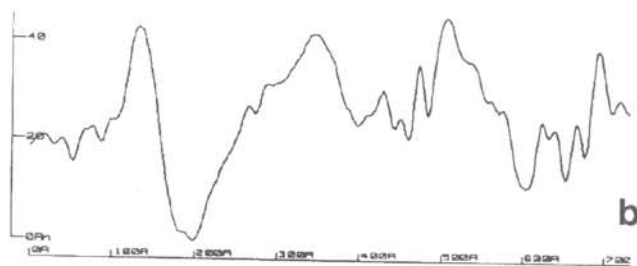
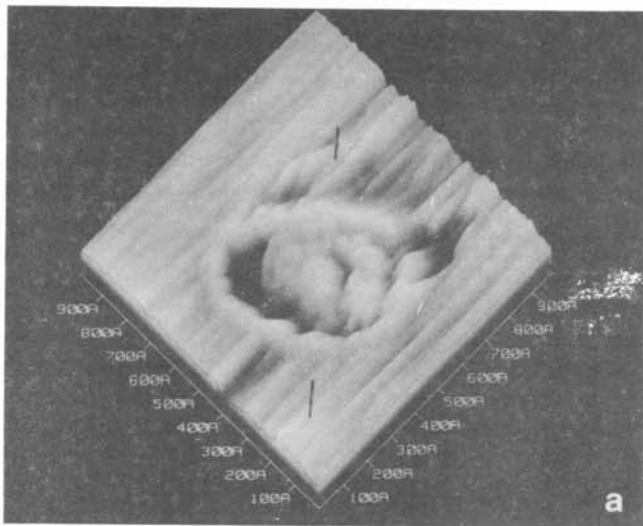
Sl. 3a,b Prvi krater (a) in profil vzdolž linije (b)

Vsak naslednji napetostni pulz je povzročil manjšo spremembo površine. Najmanjša modifikacija je vidna na sl.5a,b, kjer je premer spremenjenega področja manjši od 5 nm, globina pa je samo 0,1 nm.

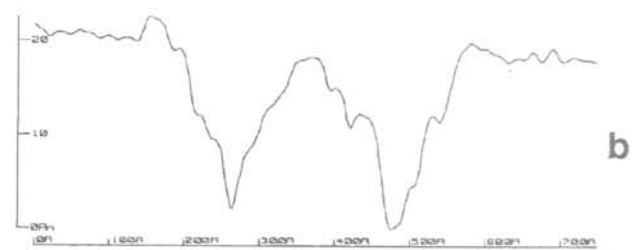
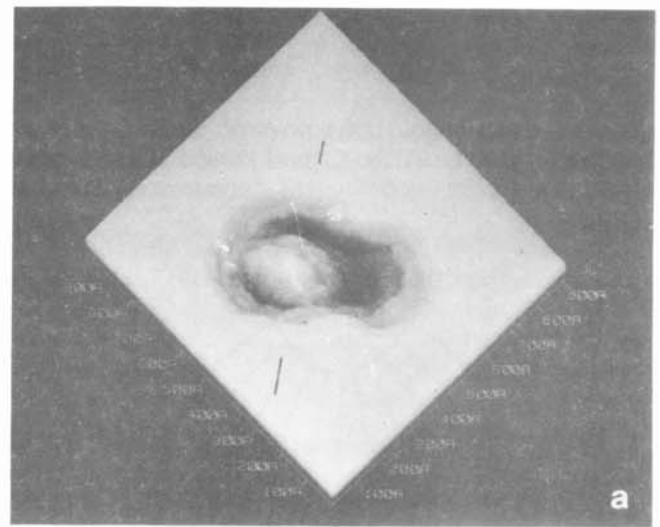
Po preteku 24 ur smo eksperiment ponovili pri enakih pogojih in z isto konico. Krater, ki je nastal (sl.6a), je imel podobno obliko kot na sl.3a, bil pa je nekoliko plitvejši (sl.6b), kar dokazuje, da se konica med napetostnim pulzom ni trajno spremenila.

Modifikacijo površine, prikazano na sl.7a, smo dobili pri enakih pogojih, vendar s konico, ki je imela deformiran vrh. Največja globina kraterja je bila spet okrog 7,5 nm (sl.7b), vendar le-ta zaradi nepravilne oblike konice ni imel krožne simetrije.

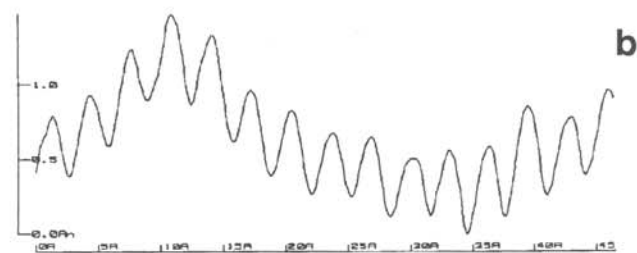
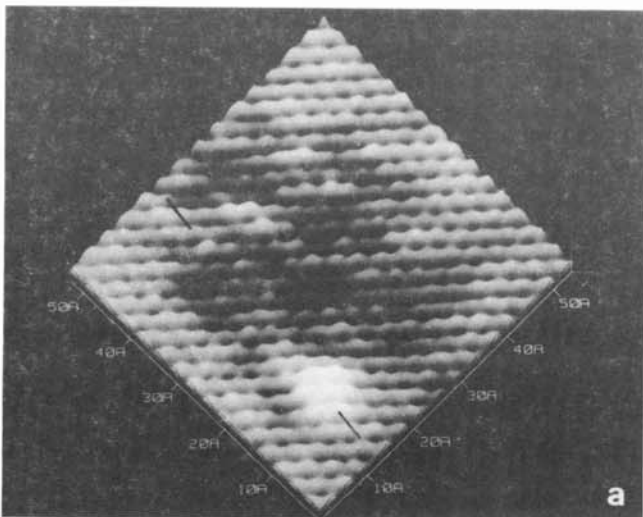
Na sl.8a je prikazana modifikacija, ki je nastala pri enakih pogojih, vendar z novo konico. Največja globina je bila približno 9 nm (sl.8b), v sredini pa je ostalo več kupčkov materiala. V nasprotju z že opisanimi kraterji, ki se med opazovanjem niso spremenili, se je vrhnji sendvič Se-Nb-Se zaradi napetosti, ki so med pulzom nastale v plasti, premaknil proti levi strani slike (sl.8c). Njegovo premikanje je ustavil šele v sredini prvotnega kraterja nakopičeni material, ki je segal nad nivo nepoškodovane površine. Iz presekov (sl.8č) je jasno



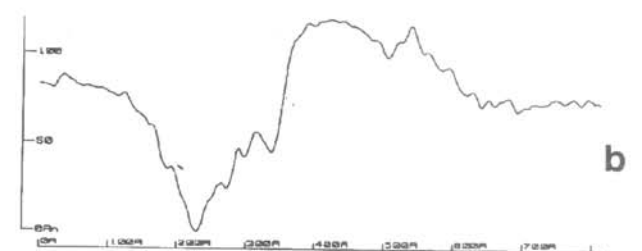
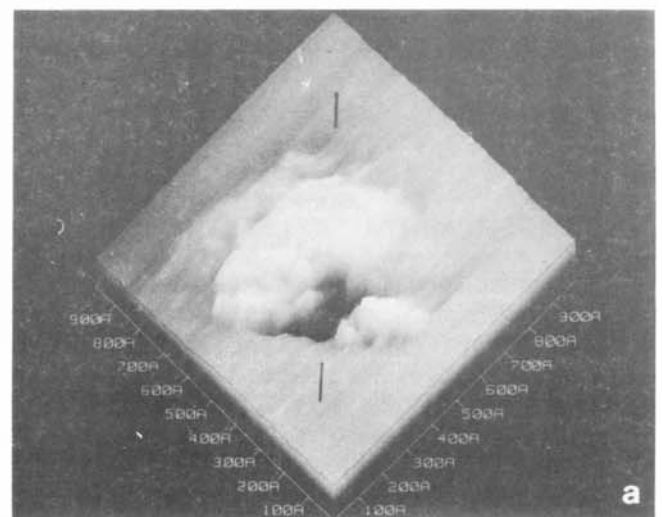
Sl. 4a,b Drugi krater ima premer od 50 do 70 nm.



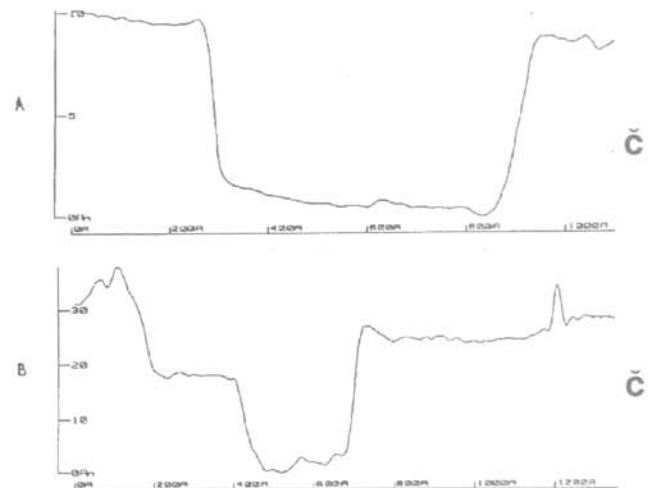
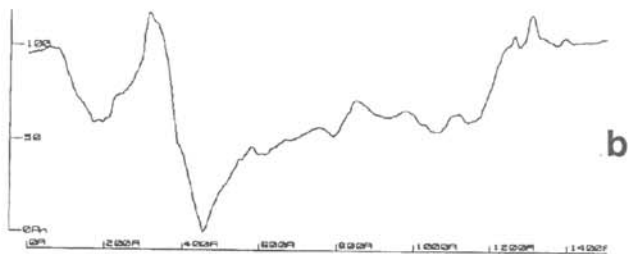
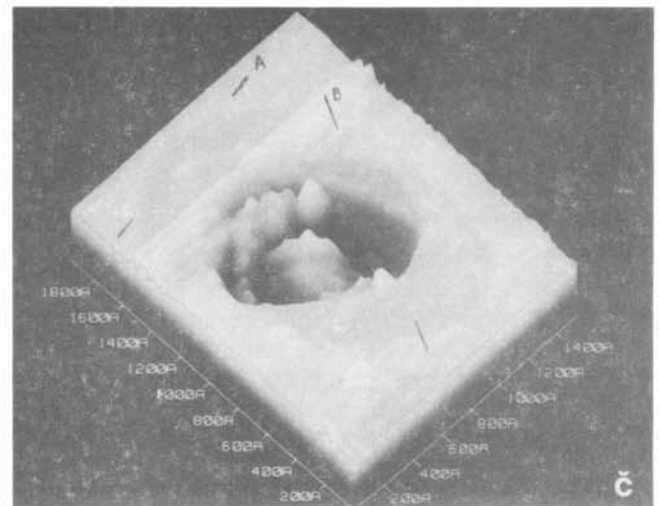
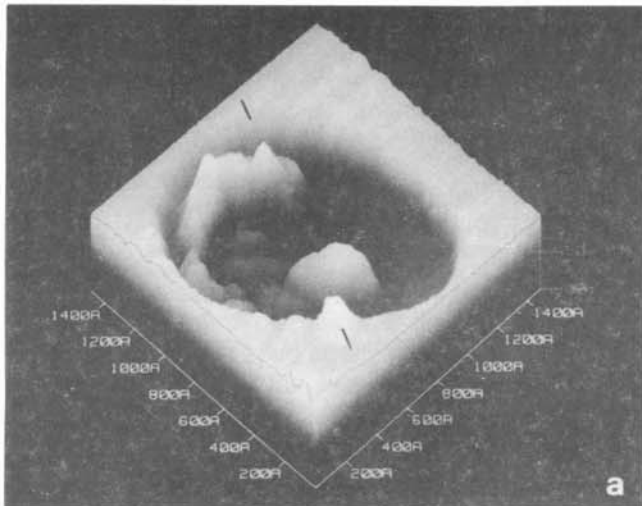
Sl. 6a,b Oblika kraterja, ki je bil narejen po enem dnevu z isto konico in pri enakih delovnih pogojih, je bila zelo podobna prvemu (sl.3a,b).



Sl. 5a,b Najmanjša modifikacija je imela premer manj kot 5 nm in globino komaj 0,1 nm.



Sl. 7a,b Modifikacija površine, povzročena s tunelsko konico z deformiranim vrhom, ni imela krožne simetrije.



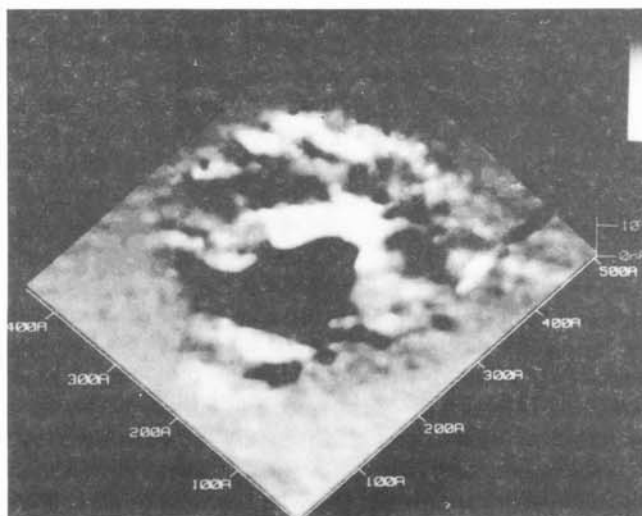
Sl. 8a,b Krater, narejen z novo tunelno konico, je imel globino 9 nm.

razvidno, da gre za premikanje sendvičev Se-Nb-Se, ker se globina teh premikajočih se blokov ujema s c-osjo osnovne celice NbSe₂.

Pri drugem načinu površinske modifikacije smo spreminjali predznak napetosti pri potujoči konici. Na sl.9 je krater, povzročen s spreminjanjem napetosti od

Sl. 8c,č Vrhnji sendvič Se-Nb-Se se je premaknil do kupčka materiala sredi kraterja, ki je segal nad nivo prvotne površine.

-0.1 V na +0.1 V pri tunelskem toku 1 nA, pri čemer je konica potovala na konstantni oddaljenosti od vzorca. Z velikim številom manjših napetostnih pulzov narejen krater je imel premer 10 nm.



Sl. 9 Krater s premerom 10 nm je bil narejen pri potujoči konici z velikim številom majhnih napetostnih pulzov.

3 RAZLAGA

Tunelski tok eksponentno pojema z razdaljo d med konico in vzorcem [5], zato ga določajo predvsem valovne funkcije tistega atoma konice, ki je najbližji vzorcu [6]. K električnemu polju med konico in vzorcem pa prispevajo tudi atomi v okolici zadnjega atoma konice, saj jakost električnega polja upada obratno sorazmerno z razdaljo d . Zmanjševanje premerov in globin kraterjev, povzročenih z zaporednimi pulzi električnega polja, je najverjetneje posledica prehajanja atomov selena s površine vzorca na konico. Zato je prišlo do zmanjšanja izstopnega dela za elektrone, ki so tunelirali iz konice na vzorec, in s tem do povečanja tunelskega toka. Ker so bili kraterji narejeni pri konstantnem tunelskem toku, to pomeni, da je bila

konica pri vsakem naslednjem napetostnem pulzu bolj oddaljena od površine vzorca. Vedno šibkejše električno polje je povzročalo zmanjševanje premerov modifikacij. Po nekaj urah je prišlo do desorpcije atomov selena s konice in do vzpostavitve njene prvotne oblike, zato sta si kraterja, narejena v 24-urnem presledku, tako podobna (sl. 3 in sl. 6). Za zdaj lahko le ugibamo, kaj se dogaja s posameznimi atomi na površini vzorca med pulzom električnega polja. S tunnelskih slik je razvidno, da so kraterji obdani z venčkom izrinjenega materiala in da sredi kraterjev material zastaja, ali se celo kopiči, saj njegova višina večkrat presega raven prvotne površine. Zaradi zelo podobne oblike kraterjev in luknjic, ki nastanejo pri laserskem zapisovanju podatkov, predlagamo kombiniran model za razlago površinskih modifikacij, povzročenih z električnim poljem, ki so dovolj velike za makroskopski opis.

Zaradi zelo visokih električnih poljskih jakosti, ki dosejajo tik pod konico vrednosti nekaj deset milijonov V/cm, so vezi med atomi in s tem vrednosti površinske napetosti zelo motene. Zaradi gradienta električne poljske jakosti nastane tudi gradient v površinski napetosti. Sila, ki na obroček z radijem r deluje zaradi gradienta površinske energije, je $F_{\gamma}(r) = 2\pi r(d\gamma/dr)$, kjer je γ koeficient površinske napetosti. Tik pod konico je gradient poljske jakosti zanemarljiv, zato tam material ostaja, medtem ko z radijem gradient zelo hitro raste in preko gradienta površinske napetosti povzroči difuzijo materiala v radialni smeri ter njegovo nalaganje na robovih luknjice.

4 SKLEP

Dokazali smo vpliv oblikovanosti konice na obliko sorazmerno velikih kraterjev, ki imajo premer nekaj deset nm. Modifikacije se ujemaajo z nedavno objavljenimi tunnelsko-mikroskopskimi slikami na MoS₂ /8/ in potrjujejo teorijo njihovega nastanka /3/.

Poskuse modifikacije površine bomo nadaljevali v smeri čim manjših sprememb površine. Končni cilj je premikanje, odzemanje in dodajanje posameznih atomov ali nekaj atomskih gruč ter povzročanje kemijskih reakcij med njimi. Preprosto kreiranje zelo majhnih jamic s pulzi električnega polja bi bilo uporabno za digitalni zapis podatkov v nanotehnologiji, saj so premeri nastalih kraterjev za več velikostnih redov manjši kot pri laserskem zapisu.

5 LITERATURA

1. V. Marinković, Vakuumist, št. 26 (1992) 3
2. T. T. Tsong, Phys. Rev. B, 44 (1991) 13 703
3. L. J. Whitman, Science, 251 (1991) 1206
4. F. Levy, Intercalated Layered Materials, D. Reidel Publishing Company, The Netherlands, 1979
5. B. Das in J. Mahanty, Phys. Rev. B, 36 (1987) 898
6. C. J. Chen, Phys. Rev. B, 42 (1990) 8841
7. P. Kivits, R. De Bont, B. Jacobs in P. Zalm, Thin Solid Films 87 (1982) 215
8. S. Hosoki, Appl. Surf. Sci. 60/61 (1992) 643

INŽENIRSKA ZBORNICA

Ena najpomembnejših aktivnosti Zveze inženirjev in tehnikov Slovenije (ZITS) so v tem času priprave za ustanovitev Inženirske zbornice.

V končni fazi izdelave sta statut in zakon o pooblaščenih inženirjih. Pripravljalno komisijo ZITS sestavljajo člani vseh inženirskih zvez in društev. Njihov predlog bo objavljen v reviji Nova proizvodnja. Pred sklicem ustanovne skupščine je bil 25.11.93 sklican na Inštitutu za varilstvo informativni sestanek skupine inženirjev različnih strok, ki imajo strokovni izpit; prisotni so se med drugim opredelili do nekaterih vprašanj, ki se v predlogu zakona pojavljajo kot alternativne možnosti.

Jasno je, da bo šele ustanovitev INŽENIRSKÉ ZBOR-NICE popolnoma uveljavila poklic pooblaščenega inženirja in mu uredila poklicni, stanovski in socialni status, tako da mu bo omogočila svobodno, samostojno izvajanje poklica kot posameznika ali pa lastnika inženirskega podjetja. Taka ureditev naj bi uredila sedanje neustrezno stanje, ko se registrirajo tki.

podjetja za "consulting in ingeniring", za katere pa je v mnogih primerih bilo ugotovljeno, da ne zaposlujejo niti tehnika, kaj šele inženirja.

Kot strokovnjaki, ki se ukvarjamo s proizvodnjo, razvojem in raziskavami - torej z dejavnostmi, ki so direktno vezane na ustvarjanje denarja, imamo pogosto občutek, da o usodi naših področij pretežno odločajo drugi. Nič nimamo proti temu, da se sprejemajo zakoni in odločitve, ki so ekonomsko smiselni in utemeljeni, vendar smo pogosto priča neaktivnosti pri stvareh, ki bi jih bilo treba hitro urediti ali pa se celo deluje v napačno smer. Ne bojimo se prevzeti svojega dela odgovornosti; doseči bi želeli, da bi bilo potrebno tehničnega strokovnjaka in znanje nasploh pravno bolj spoštovati kot doslej. Glede na razpravo na omenjenem sestanku bodo to glavne naloge Inženirske zbornice in zato so vsi prisotni izražali močno podporo njeni čimprejšnji ustanovitvi.

A. P.