

O manipulacji w nanoskali

Szymon Godlewski
Instytut Fizyki UJ

Skonstruowany w 1981 roku przez dwóch pracowników IBM Gerda Binniga i Heinricha Rohrera skaningowy mikroskop tunelowy (STM) otworzył nowy rozdział w badaniach nad strukturą powierzchni. O doniosłości tego wynalazku może świadczyć fakt przyznania autorom Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w 1986 roku. Skaningowy mikroskop tunelowy był pierwszym z serii urządzeń należących do grupy mikroskopów bliskich oddziaływań (kolejnym był mikroskop sił atomowych). Wkrótce po skonstruowaniu mikroskopu tunelowego okazało się, że nowe urządzenie daje nieosiągalną wcześniej możliwość uzyskiwania informacji na temat lokalnej struktury powierzchni materii. Możliwe stało się „obserwowanie” pojedynczych atomów na powierzchniach próbek. Stosowane dziś mikroskopy tunelowe działające w niskich temperaturach (mikroskopy są chłodzone, by poprawić stabilność pracy) osiągają zdolności rozdzielcze około 1 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) w płaszczyźnie próbki oraz około $1 \text{ pm} = 0,01 \text{ \AA}$ w kierunku pionowym. Ta niezwykła zdolność rozdzielcza wynika z zasady działania mikroskopu – wykorzystania kwantowego zjawiska tunelowego.

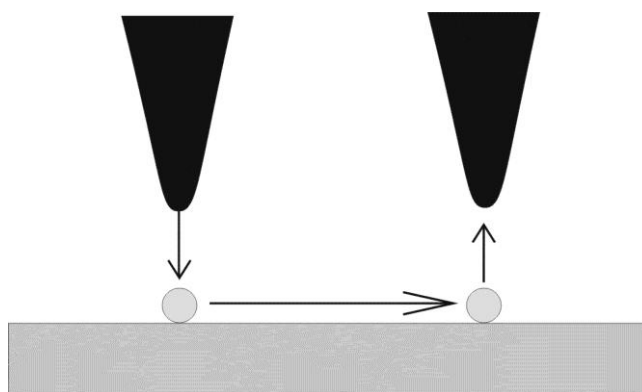
Przyjrzyjmy się więc zasadzie działania skaningowego mikroskopu tunelowego. Ostra igła jest zbliżana do badanej próbki na odległość rzędu kilku \AA . Następnie pomiędzy igłą i próbką przykładana jest różnica potencjałów rzędu 1 V . Brak bezpośredniego kontaktu igły mikroskopu z próbką uniemożliwia klasyczny przepływ prądu, ale bardzo mała odległość ostrza od próbki daje elektronom możliwość tunelowania przez barierę oddzielającą igłę od próbki. Analiza zjawiska tunelowania prowadzi do wniosku, że prawdopodobieństwo tunelowania elektronu przez barierę maleje bardzo szybko wraz ze wzrostem odległości próbka-ostrze (patrz *Foton* 112/2011, *Oglądanie świata w nanoskali – mikroskop STM*). To właśnie bardzo szybki, eksponencjalny zanik prądu tunelowego podczas oddalania ostrza od próbki oraz bardzo mała odległość próbka-ostrze daje możliwości uzyskiwania tak wysokiej rozdzielczości. W mikroskopie STM stwarzane są warunki do „zobaczenia” pojedynczych atomów. Oczywiście, nie można tego traktować w sensie dosłownym, gdyż „obraz” obiektu konstruuje się badając lokalną zdolność obiektu do przewodzenia prądu. Trzeba pamiętać, że na wartość prądu tunelowego wpływa nie tylko odległość ostrza od próbki, ale także liczba miejsc, do których, i z których, elektrony mogą tunelować, czyli tzw. lokalna gęstość stanów elektronowych ostrza i próbki. Interpretacja tak uzyskanego obrazu nie jest więc rzeczą łatwą. Wróćmy jednak na chwilę do samego pomiaru. Polega on na przesuwaniu igły ponad powierzchnią

i rejestracji wartości prądu tunelowego i położenia ostrza. Stosowane są dwa tryby pracy mikroskopu. W pierwszym podczas ruchu igły zmieniana (i rejestrowana) jest pionowa składowa jej położenia tak, by wartość prądu tunelowego pozostawała stała. Drugi tryb opiera się na ruchu ostrza tylko w płaszczyźnie poziomej (nie zmienia się pionowej składowej położenia ostrza) i rejestracji wartości prądu tunelowego. Jest to tryb stałej wysokości. Łatwo wyobrazić sobie, że zbliżenie ostrza na tak małą odległość jak kilka Å i jego ruch może prowadzić do przeskakiwania atomów pomiędzy igłą i próbką. Gdy tworzymy obraz powierzchni sytuacja taka jest oczywiście niekorzystna i prowadzi do zaburzenia procesu pomiaru. Okazało się jednak, że daje to jedną z najbardziej spektakularnych możliwości użycia mikroskopu, a mianowicie przemieszczania pojedynczych atomów i molekuł w sposób kontrolowany (tzw. manipulacja atomami i molekułami). Otworzyło to zupełnie nowe możliwości prowadzenia eksperymentów. Osiągalne okazało się układanie „atom po atomie” zaprojektowanych wcześniej nanostruktur, syntezywanie molekuł poprzez inicjowanie reakcji chemicznych na powierzchniach próbek, czy też szczegółowe badanie chemicznych i fizycznych własności molekuł i atomów. Dzięki temu mikroskop może dziś służyć nie tylko jako narzędzie umożliwiające bierne „podglądanie” świata w nanoskali, ale wprowadza szansę na czynną interakcję z pojedynczymi atomami i cząsteczkami. Używając mikroskopu możemy dziś molekuły „dotykać”, poruszać i zobaczyć jak one na to reagują. A wszystko to z precyzją atomową. Jednakże tego typu eksperymenty wymagają bardzo dokładnego odizolowania igły wraz z próbką od otaczającego je świata i zewsząd czyhających zaburzeń. W tym celu musimy wyeliminować zarówno drgania mechaniczne, zakłócenia elektroniczne (cały układ mikroskopu jest sterowany elektronicznie) i dodatkowo, w przypadkach wielu eksperymentów o najwyższym poziomie dokładności, poprawić stabilność pracy poprzez chłodzenie do niskich temperatur. Z tego względu mikroskopy zawieszają się na tłumiących drgania amortyzatorach pneumatycznych, zaś eksperymenty bardzo często wykonuje się w układach chłodzonych ciekłym azotem lub helem, co pozwala osiągać temperatury rzędu 80 K w pierwszym przypadku i 4–7 K w drugim. Właśnie ze względu na wysokie wymagania i zaawansowany poziom badań związanych z manipulacją eksperymenty takie wykonywane są tylko w niewielu ośrodkach na świecie, dysponujących odpowiednią kadrą naukową i aparaturą. Od kilku lat doświadczenia z przemieszczaniem molekuł wykonuje się również w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Manipulację atomami i cząsteczkami na powierzchniach próbek możemy podzielić na: (i) manipulację poziomą (ang. *lateral manipulation*), (ii) manipulację pionową (ang. *vertical manipulation*). Ich nazwy związane są z rodzajem zjawisk i procesów mających kluczowe znaczenie dla przebiegu manipulacji.

Manipulacja pozioma

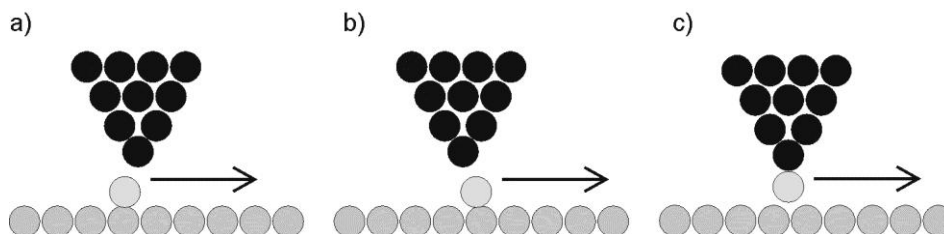
Ten rodzaj manipulacji, zgodnie z nazwą, polega na przesuwaniu obiektów (atomów, cząsteczek) w kierunku poziomym na powierzchni podłoża (rys. 1). Pierwsze eksperymenty demonstrujące możliwości prowadzenia kontrolowanej manipulacji wykonane zostały w ośrodku rozwojowym IBM-Almaden w roku 1990. W eksperymentach tych ostrze mikroskopu STM używane było do układania pojedynczych atomów według wcześniej zaprojektowanego wzoru, co prowadziło do budowy obiektów takich jak np. okrąg składający się z kilkadziesiątu atomów.



Rys. 1. Schematyczna ilustracja procesu manipulacji poziomej

Manipulację poziomą wykonuje się w następujący sposób. Najpierw ostrze mikroskopu przesuwane jest nad badany obiekt w standardowym trybie obrazowania. Następnie igła zbliżana jest do atomu/cząstki na odległość 1–3 Å. Pozwala to zwiększyć na tyle oddziaływanie ostrza z atomem lub cząsteczką (taki obiekt umieszczony na płaskiej powierzchni podłoża nazywamy adsorbatem), że możliwe staje się przesuwanie obiektu. W kolejnym kroku ostrze przesuwane jest zazwyczaj po – z góry zdefiniowanej – ścieżce, adsorbat zaś, wskutek zwiększonego oddziaływania z ostrzem, podąża po powierzchni za ostrzem. Na koniec igła odsuwana jest w górę do położenia wyjściowego i wykonywane jest obrazowanie układu, co pozwala zilustrować efekt poczynionej manipulacji. Z uwagi na rodzaj oddziaływań igły z adsorbatem możliwe są trzy różne sposoby doprowadzenia do przemieszczania obiektu. W pierwszym z nich przyciągające oddziaływanie jest na tyle silne, że w momencie zbliżenia igły do adsorbatu następuje jego przeskok po powierzchni w kierunku igły. Towarzyszy temu nagłe odsunięcie, przez mechanizmy mikroskopu, igły od powierzchni jako efekt pojawienia się obiektu pod igłą. Następnie w miarę poziomego przesuwania igły ponad powierzchnią jej wysokość jest dobierana tak, by zachować stałą wartość prądu tunelowego. Następnie ponownie następuje przeskok adsorbatu

do centrum adsorpcji położonego poniżej igły i cały proces powtarza się (rys. 2a). Tryb ten nazywany jest trybem ciągnięcia (ang. *pulling mode*).

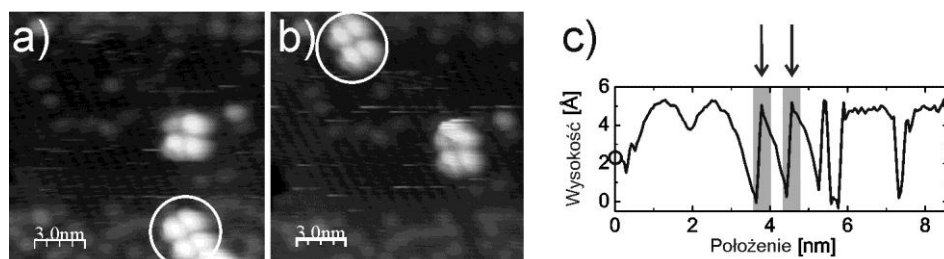


Rys. 2. Manipulacja pozioma, a) tryb ciągnięcia, b) tryb pchania, c) tryb ślizgania

W przypadku, gdy oddziaływanie igły z atomem/cząstką jest odpychające, w miarę zbliżania igły do adsorbatu następuje wzrost wartości siły odpychającej i nagłe odskoczenie obiektu do centrum adsorpcji bardziej oddalonego od igły. W tym momencie igła zostaje gwałtownie przybliżona do próbki wskutek zniknięcia (tj. odsunięcia się) adsorbatu. Następnie igła jest ponownie zbliżana do obiektu i cała sytuacja się powtarza (rys. 2b). W efekcie atom/molekuła jest pchana przed ostrzem (ang. *pushing mode*).

Ostatni tryb – ślizgania (ang. *sliding mode*) – obserwuje się wtedy, gdy oddziaływanie przyciągające jest na tyle silne, że adsorbat wiąże się z ostrzem i przesuwa razem z nim. Tryb ten wymaga jednak większego zbliżenia ostrza i adsorbatu niż w poprzednio omówionych przypadkach i wprowadza niebezpieczeństwo uszkodzenia ostrza bądź adsorbatu (rys. 2c).

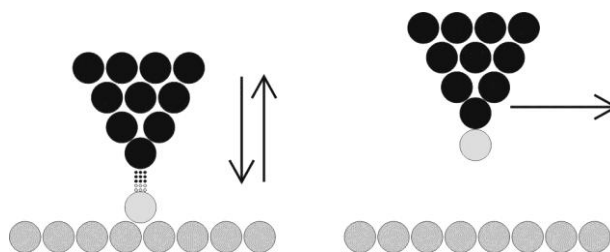
Rysunek 3 przedstawia przykład manipulacji molekułą wykonany w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii UJ, charakterystyczny kształt pionowej składowej położenia igły (rys. 3c) dowodzi, że molekuła była ciągnięta za ostrzem.



Rys. 3. Manipulacja molekułą organiczną oznaczoną okręgiem, a) stan przed manipulacją, b) położenie molekuł po procesie manipulacji, c) sygnał manipulacji

Manipulacja pionowa

Innym rodzajem manipulacji jest tzw. manipulacja pionowa. W trybie tym molekule/atomy, w odróżnieniu od trybu manipulacji poziomej, przemieszczane są w kierunku pionowym przylączając się w sposób odwracalny do igły. Pozwala to „złapać” atom/molekulę na ostrzu i przenieść ją w wybrane miejsce na powierzchni próbki (rys. 4). Manipulacja taka może być indukowana poprzez impuls napięciowy generujący pole elektryczne między igłą i próbką, poprzez wzbudzenie tunelującymi elektronami (zwiększa się w tym przypadku prąd tunelowy) lub poprzez kontakt mechaniczny. Należy jednak pamiętać, że ten ostatni sposób inicjowania procesu manipulacji niesie ze sobą niebezpieczeństwo uszkodzenia igły bądź adsorbatu. Ten rodzaj manipulacji, poza omówionym przemieszczaniem adsorbatów, stosowany jest również do kontrolowanej modyfikacji igły mikroskopu. Uzyskuje się to dzięki możliwości „złapania” na ostrzu konkretnej molekule bądź atomu, co pozwala znacząco zwiększyć rozdzielczość pomiarów.



Rys. 4. Manipulacja pionowa

Podsumowując należy podkreślić, że mikroskopy bliskich oddziaływań umożliwiają prowadzenie obserwacji powierzchni próbek z niespotykaną wcześniej rozdzielczością i czułością. Pozwalają ponadto na prowadzenie aktywnych badań nad zachowaniem cząstek i molekuł oraz na kontrolowaną budowę obiektów w nanoskali, co jest jednym z najbardziej spektakularnych zastosowań osiągnięć współczesnej nauki o powierzchniach.

Publikacja powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (stypendium START 2011).