

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO  
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS INSTITUTAS

Virginijus Bukauskas

DUJOMS JAUTRIŲ HIBRIDINIŲ DARINIŲ IR NANOSISTEMŲ  
INTEGRUOTŲ METALO OKSIDO PLĖVELĖSE KŪRIMAS IR TYRIMAI  
SKENUOJANČIO ZONDO MIKROSKOPIJOS METODAIS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2010

Disertacija rengta 2005-2010 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro  
Puslaidininkių fizikos institute.

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Arūnas Šetkus (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių  
fizikos institutas, technologiniai mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

## Anotacija

Kryptingas kietojo kūno darinių, naudojamų išorinio dujų poveikio detekcijai, savybių keitimas yra vienas iš aktualiausių uždavinių, sprendžiamų kuriant lakiųjų cheminių junginių poveikio atpažinimo ir matavimo sistemas. Šias savybes lemia darinių medžiaga, jų struktūra bei sąveikos su dujine aplinka ypatumai, kurie hibridiniuose dariniuose iš kietojo kūno ir biomolekulių gali būti lemiami dar ir biocheminiu atpažinimu.

Šiame darbe tiriami dujoms jautrūs hibridiniai dariniai ir nanosistemos, integruotos metalo oksido plėvelėse, Skenuojančio zondo mikroskopijos (SZM) metodais. Disertacijoje susieti itin plonų ( $< 30\text{-}50\text{ nm}$ )  $\text{SnO}_x$  sluoksnių varžos atsako į dujas bei elektrinių savybių ypatumai su sluoksnių morfologija, priklausančia nuo auginimo sąlygų ir trukmės. Eksperimentiškai įrodyta, jog SZM lokalinių srovių tyrimai, priklausomai nuo matavimo parametrų, leidžia atskirai aprašyti technologiškai keičiamas dujoms jautrių darinių charakteristikas ir tik nanosistemose vykstančius procesus, kurie, kai kuriais atvejais, gali būti stebimi ir tipiškuose dujoms jautrių darinių taikymuose. Sukurtas originalus metodas, tinkantis nanostruktūroms metalo oksidų paviršiuje formuoti bei tų struktūrų elektrinėms savybėms keisti. Skirtingai nuo literatūroje žinomo paviršiaus nanooksidavimo, pritaikyto formuoti cheminiam poveikiui atsparias dangas, mūsų metodas leidžia formuoti įvairaus elektrinio laidumo nanostruktūras metalo oksidų paviršiuje.

## **Abstract**

Modification of the properties of solid state structures, used for gas sensing is important task in making detection and measurement systems of volatile chemical compounds. These properties depend on material, inner structure and interaction with gas atmosphere. In hybrid materials (solid-biomolecular) biochemical recognition plays important role in gas sensing mechanism. In this work the methodologies of the SPM was applied for characterization of the local point and local area properties in the gas sensitive MO films with the nanoscaled thickness that can be used for nanosystems and hybrid materials in novel types of chemical detectors. In this dissertation morphology and physical properties of metal oxide films with thickness from a few to about 50 nm was investigated and described a relationship between the gas response and film thickness. It was experimentally shown that effects of external influence on the properties of the surface nanostructures can be described by the specific characteristics of the scanning probe spectroscopy displaying the dependences of the probe contact electric current on both the probe potential and the probe pressing force. An original method based on the SPM probe controlled electrical current was proposed for the formation of nanosystems with various electrical properties on the surfaces of thin MO films.

## Turinys

<b>Anotacija</b> .....	3
<b>Abstract</b> .....	4
<b>Turinys</b> .....	5
<b>Įvadas</b> .....	8

### **1. Plonųjų plėvelių taikymai dujų detekcijai ir nanostruktūrų formavimas jų paviršiuje**

1.1 MO sluoksniai – medžiaga dujų jutikliams .....	14
1.2 Hibridiniai sluoksniai .....	19
1.3 Paviršiaus modifikavimas ir nanostruktūrų kūrimas SZM metodais ...	20

### **2. Bandiniai ir metodikos**

2.1 SnO <sub>x</sub> sluoksnių formavimas .....	24
2.2 Skenuojančio zondo mikroskopo matavimų metodikos .....	25
2.2.1 Skenuojantis tunelinių srovių mikroskopas.....	27
2.2.2 Kontaktiniai metodai .....	29
2.2.3 Tunelinė atominių jėgų mikroskopija .....	31
2.2.4 Virpančiojo zondo metodai.....	32
2.2.5 Elektrinių jėgų mikroskopija .....	35
2.3 Spektroskopiniai SZM metodai .....	36
2.3.1 Tunelinių srovių spektroskopija .....	36
2.3.2 Atominių jėgų spektroskopija.....	37
2.3.3 Paviršiaus taškinių elektros srovių spektroskopija .....	38
2.4 Paviršiaus modifikavimas SZM metodais. Elektrinio lauko poveikio paviršiui tyrimai.....	39
2.5 Programinė įranga .....	40
2.6 Dujų įvedimas į atmosferą .....	40
2.7 Hibridinių darinių formavimas .....	40

### **3. Nanometrinių metalo oksido sluoksnių savybių ryšys su jų atsaku į dujas**

Įvadas .....	42
3.1 MO sluoksnių auginimas .....	42
3.2 SnO <sub>x</sub> sluoksnių morfologijos priklausomybė nuo sluoksnio storio.....	43
3.3 Cheminės SnO <sub>x</sub> sluoksnių sudėties XPS analizė.....	49
3.4 SnO <sub>x</sub> sluoksnių varžos priklausomybė nuo storio ore .....	52
3.5 Tunelinių srovių priklausomybė nuo sluoksnio storio.....	54
3.6 Elektrinis SnO <sub>x</sub> atsakas į dujas.....	56
3.7 Charakteringosios atsako trukmės plonuosiuose SnO <sub>x</sub> sluoksniuose ...	59
3.8 Specialios paskirties dujų jutiklis.....	64
3 skyriaus santrauka .....	66

### **4. Paviršiaus taškinių elektros srovių spektroskopija**

Įvadas .....	68
4.1 Tunelinių ir taškinio kontakto srovių spektroskopijų modeliai.....	69
4.2 Taškinio kontakto srovių priklausomybė nuo potencialo itin plonuosiuose SnO <sub>x</sub> sluoksniuose.....	72
4.3 Taškinio kontakto srovės priklausomybė nuo kontaktinį barjerą lemiančių sąlygų: dujų aplinkos ir prispaudimo jėgos .....	77
4.4 Lokalinės paviršinės elektros srovės hibridiniame darinyje iš fermento ir metalo plėvelės.....	81
4 skyriaus santrauka .....	85

### **5. Tunelinių srovių stimuliuota struktūrų savitvarka ant nanometrinių storių metalo oksido plėvelių**

Įvadas .....	87
5.1 Nanodarinių formavimasis SnO <sub>x</sub> sluoksnio, veikiamo taškine elektros srove .....	89
5.2 Nanodarinių formavimosi savitumai skirtingose dujinėse aplinkose ...	94
5.3 SnO <sub>x</sub> nanodarinių formavimosi kokybinis modelis .....	95

5.4 Elektrinio lauko įtaka SnO <sub>x</sub> nanodarinių formavimuisi .....	97
5.5 Mechaninės ir elektrinės paviršinių nanodarinių savybės .....	99
5.6 Nanodarinių formavimosi savitumai kituose metalų oksiduose .....	104
5.7 Galimi MO paviršiaus nanodarinių taikymai .....	106
5 skyriaus santrauka .....	106
<b>6. Hibridinių darinių tyrimas skenuojančio zondo mikroskopijos metodais</b>	
Įvadas.....	108
<i>Hibridiniai paviršiai</i>	
6.1 Smulkioji hibridinės dangos iš daugiamolekulinių β-amiloidų darinių struktūra .....	109
6.2 Daugiamolekuliniai agregatai hibridinėse medžiagose .....	113
6.3 Periodinės sandaros hibridiniai paviršiai .....	117
<i>Hibridiniai sluoksniai</i>	
6.4 Savybės ir giluminė sandara hibridiniuose sluoksniuose iš DNR ir sidabro nanodalelių .....	121
6.5 Daugiasluoksnės fermentų ADH struktūros .....	126
6 skyriaus santrauka .....	129
<b>7. Bendrosios išvados .....</b>	<b>132</b>
<b>Autoriaus publikacijos disertacijos tema.....</b>	<b>133</b>
<b>Literatūros sąrašas.....</b>	<b>136</b>

## Įvadas

### **Darbo aktualumas ir problemos formulavimas**

Elektroninės sistemos skirtos kvapo detekcijai ir atpažinimui (dar vadinamos elektroninėmis nosimis) paprastai yra pagrįstos neselektyviais jutikliais, kurie, vis tik, charakterizuojami individualiais parametru rinkiniais. Tokių sistemų pritaikomumas praktikoje, efektyvumas, patikimumas ir atsako trukmė ženkliai priklauso nuo jutiklių, atrinktų į atpažinimo modulio masyvą, įvairovės. Kadangi šių sistemų praktinio pritaikymo sritys sparčiai plečiasi, tai vis dažniau reikia metodų ir technologijų, leidžiančių kurti naujo tipo cheminius jutiklius bei modifikuoti jų parametrus. Šiuo metu metalų oksidai (MO), pvz. alavo ir indžio oksidai, yra dažniausiai dujų jutikliams, tinkantiems praktinėms elektroninėms nosims, gaminti naudojamos medžiagos. Pagrindiniai MO populiarumą lemiantys privalumai yra: greitas atsako laikas, didelis jautrumas, atkartojamumas, stabilumas, pigi gamyba. Pastarųjų metų tyrimų rezultatai rodo, kad MO išlieka perspektyvia medžiaga ateities jutiklių gamyboje, MO mažinant iki nanometrinių matmenų arba kombinuojant, pvz. su biomolekulėmis turinčiomis unikalų cheminės sąveikos keitimo į fizinį atsaką mechanizmą. Cheminė sąveika paviršiuje paprastai sukelia elektrinių MO jutiklio savybių pokyčius. Elektrinį atsaką galima paaiškinti remiantis modeliu taikomu polikristaliniuose MO sluoksniuose. Polikristaliniame MO sluoksnyje susiformavęs dvigubas Šotki barjeras lemia elektronų pernašą per kontaktą tarp granulių. Kadangi barjeras priklauso nuo paviršinio krūvio, o pastarasis nuo paviršiuje chemisorbuotų dujų, tai sluoksnio elektrinis laidumas priklauso nuo atmosferos sudėties. Ore, kuriame yra daug deguonies (~21%), deguonis dominuoja MO paviršiuje užimtose chemisorbuotose būsenose ir lemia paviršines chemines reakcijas su dujomis. Dominuojantis chemisorbuotas deguonis lemia fundamentines MO jutiklių selektyvumo ribas. MO nanosistemų ir kombinuotų darinių kūrimas atveria naujas galimybes, sprendžiant kvapo atpažinimo problemas.



Remiantis dujų difuzijos tyrimais tikimasi, kad atsako trukmė turėtų būti mažesnė plonesniuose sluoksniuose lyginant su storesniais. Atsako trukmė nanometriniuose sluoksniuose gali daug ryškiau priklausyti nuo procesų vykstančių nanosistemose, negu nuo klasikinių efektų. Faktoriai lemiantys atsako selektyvumą gali būti itin specifiniai nanosistemose ir ypač kombinuotuose dariniuose. Šių atsako ypatybių supratimas yra svarbus kuriant naujas dujoms jautrias sistemas.

Nanometrinių darinių charakterizavimas: struktūros, elektrinių savybių, atsako į išorinį poveikį, fizikinių savybių kitimo, taip pat paviršiaus-tūrio sistemos ypatybių nustatymas yra svarbus vystant nanodarinių technologiją ir jų taikymo metodus. Skenuojančio zondo mikroskopas (SZM) yra instrumentas įgalinantis vienu metu matuoti keletą fizikinių parametrų pasirinktuose bandinio paviršiaus taškuose arba plotuose su nanometriniu (subnanometriniu) skiriamąja geba. Specialiai parenkant SZM valdymo parametrus, galima sukelti taškinius paviršiaus fizikinių savybių pakitimus, o tai leidžia pritaikyti SZM įvairiuose nanotechnologijos procesuose. Įvairius fundamentinius SZM taikymo, dujoms jautrių darinių technologijoje bei jų charakterizavime, aspektus vis dar reikia suprasti ir iširti.

### **Tyrimų objektas**

Darbo tyrimų objektas – ultraplonieji (sluoksnio storis iki 30 nm) dujoms jautrūs metalų (Sn, In) oksidų sluoksniai, metalų oksidų nanosistemos bei hibridiniai (organiniai/neorganiniai) dariniai integruoti su metalų oksidų sluoksniais.

### **Darbo tikslas**

Pritaikyti SZM metodus ultraplonųjų dujoms jautrių metalų oksidų (MO) sluoksnių, kurie gali būti panaudoti nanosistemoms bei hibridinėms medžiagoms konstruoti naujo tipo cheminiuose jutikliuose, taškinių ir paviršiaus savybių charakterizavimui.

### **Darbo uždaviniai:**

- Ištirti įvairaus storio MO sluoksnių morfologijos dėsningumus ir nustatyti jų sąryšį su elektriniu atsaku į dujas ir jo kinetika;
- Nustatyti fizikinius procesus lemiančius SZM metodais kontroliuojamą nanodarinių formavimą MO paviršiuje;
- Ištirti technologinių faktorių (elektrinio lauko, dujinės aplinkos, jėgos) įtaką MO plėvelių nanosistemų fizikinėms savybėms;
- Pritaikyti SZM metodus hibridinių darinių, sudarytų iš bio-molekulinių medžiagų, morfologijos, elektrinių ir mechaninių savybių tyrimui.

### **Tyrimų metodika**

Metalo oksidų (MO) sluoksniai buvo auginami DC magnetroninio garinimo metodu. Elektrinės MO savybės ir atsakas į dujas buvo tiriamas dc-varžos matavimais. Atmosfera su pasirenkamomis dujų koncentracijomis buvo sukuriama specialioje srauto kontrolės sistemoje, sumaišant fiksuotą deguonies arba azoto kiekį su tam tikru kiekiu gryną lakiųjų komponentų iš kalibruotų konteinerių, specialioje dujų jutiklių testavimo kameroje. Paviršiaus tyrimai ir modifikavimas buvo atliekami naudojant įvairius Skenuojančio zondo mikroskopijos (SZM) metodus. Hibridiniai sluoksniai formuoti savitvarkio formavimosi ant kietojo paviršiaus iš koloidinių tirpalų metodais.

### **Darbo rezultatų naujumas**

Rengiant disertaciją buvo gauti nauji moksliniu požiūriu rezultatai dujoms jautrių medžiagų ir medžiagų mokslo srityse:

Ultraplonųjų MO sluoksnių fizikinių savybių tyrimams pritaikytas Veeco SZM TUNA metodas.

Pasiūlytas originalus metodas SZM suformuoti, įvairiomis elektrinėmis savybėmis pasižyminčias, nanosistemas plonųjų MO plėvelių paviršiuje.

Įrodyta, kad specifinė deguonies pernaša MO nanosistemose lemia nanoobjektų augimą MO plėvelių paviršiuje, o šių objektų formavimasis priklauso nuo atmosferos sudėties.

Įrodyta, kad atsako į dujas amplitudės ir kinetikos priklausomybę nuo plėvelės storio labiau įtakoja struktūriniai pasikeitimai MO sluoksnyje negu dujų difuzija į sluoksnį.

Parodyta, kad paviršiaus savybes nanometriniuose MO paviršiaus plotuose galima individualiai ir tikslingai modifikuoti tiek SZM nanoobjektų auginimu, tiek daugiamolekulinių 3D objektų, su/be biochemiškai aktyviais centrais, nusodinimu.

### **Praktinė tyrimų vertė**

Remiantis šių tyrimų rezultatais, ilgalaikis MO dujų jutiklių parametru dreifas iš dalies gali būti paaiškinamas deguonies persiskirstymu plonosiose MO plėvelėse veikiant išoriniam elektriniam laukui. Darbe aprašomi fundamentalūs aspektai, vertingi siekiant pagerinti jutiklių stabilumą. Aprašomas originalus MO plėvelių, pasirinktose paviršiaus vietose, nanomodifikavimo metodas bei daugiakomponenčių nanojutiklių iš kietojo kūno ir hibridinių medžiagų formavimo principai. Remiantis tyrimų rezultatais pagaminti MO dujų jutikliai propioninės rūgšties lakiųjų komponentų detekcijai (iki 1 ppm).

### **Ginamieji teiginiai**

#### 1. Ginamasis teiginys:

Nanometrinių alavo oksido plėvelių elektrinis atsakas į dujas priklauso nuo sluoksnio struktūros ir jos lemiamo krūvininkų pernašos mechanizmo.

#### 2. Ginamasis teiginys:

Išorinio poveikio įtaka paviršinių nanostruktūrų savybėms eksperimentiškai gali būti aprašomi specialiomis Skenuojančio zondo spektroskopijos charakteristikomis, pagrįstomis kontaktinių elektros srovių priklausomybe nuo zondo potencialo ir jo prispaudimo jėgos.

#### 3. Ginamasis teiginys:

Plonosiose metalo oksido plėvelėse išorinis elektrinis laukas gali nulemti tūrinio deguonies judėjimą į paviršių ir su tuo susijusį metalo oksido

nanoobjektų formavimąsi, jei charakteringųjų parametrų pokyčiai viršija tam tikrą slenkstinę vertę. Vientisosios medžiagos nanoobjekto ir pagrindo sluoksnio mechaninės savybės sutampa, kai tuo tarpu elektrinės savybės priklauso nuo medžiagos, išorinio poveikio bei formavimosi sąlygų ir gali būti nevienodos darinio tūryje.

#### 4. Ginamasis teiginys

Skenuojančiojo zondo mikroskopijos metodai leidžia aprašyti santykinai vientisų hibridinių medžiagų apibendrintąsias elektrines ir mechanines savybes, o komponentų charakteristikos gali būti įvertintos tik santykinai mažo tankio, trūkiuose hibridiniuose dariniuose ant kietojo paviršiaus.

#### **Darbo rezultatų aprobavimas**

Disertacijos tema išspausdinti 12 mokslinių straipsnių (iš jų 7 straipsniai įtraukti į Thomson ISI sąrašą). Darbo rezultatai pristatysi 17 tarptautinių ir 5 nacionalinėse mokslinėse konferencijose.

#### **Autoriaus įnašas**

Disertacijoje aptariami eksperimentiniai tyrimai naudojant SZM metodus yra atlikti autoriaus. Sluoksnių cheminės sudėties matavimus (XPS) atliko S. Kačiulis Nanostruktūrinių medžiagų tyrimų institute, Romoje (Italija).  $\text{SnO}_x$  sluoksnių magnetroninis garinimas ir varžinio šių sluoksnių atsako į dujas matavimai atlikti kartu su straipsnių bendraautoriais.

#### **Disertacijos struktūra**

Disertaciją sudaro 7 skyriai ir įvadas. Pirmame skyriuje apžvelgiami iki šiol atlikti tyrimai plonasluoksnių dujoms jautrių plėvelių srityje bei paviršiaus modifikavimas SZM metodais. Antras skyrius skirtas aprašyti naudojamoms matavimų bei bandinių gamybos metodikoms. Trečiajame skyriuje pateikiami plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių morfologijos, elektrinių parametrų ir atsako į dujas eksperimentinių tyrimų rezultatai ir jų interpretacija. Ketvirtasis skyrius skirtas apibendrinti originalų būdą skirtą aprašyti plonųjų metalo oksidų sluoksnių bei hibridinių paviršių charakteristikoms, gaunamomis kombinuojant tunelinių srovių ir SZM jėgų spektroskopijas su taškinio kontakto srovių spektroskopija, pagrįsta srovės priklausomybėmis nuo prijungtos įtampos tarp zondo bei

paviršiaus, ir nuo zondą veikiančios jėgos bei jos krypties. Penktajame skyriuje aptariamas sukurtas originalus metodas, tinkantis įvairaus laidumo nanostruktūroms MO paviršiuje formuoti. Šeštajame skyriuje aptariami originalūs hibridinių paviršių tyrimų rezultatai, gauti pritaikant ir savitai kombinuojant kontaktines ir nekontaktines SZM metodikas. Septintame skyriuje pateikiamos bendrosios disertacijos išvados, ginamieji teiginiai ir publikacijų sąrašas disertacijos tema.

### **Padėka**

Pirmiausiai, noriu padėkoti savo mokslinio darbo vadovui A. Šetkui už suteiktą galimybę naudotis modernia mokslinių tyrimų aparatūra bei semtis patirties tarptautinėse mokslinėse konferencijose, kantrybę ir vertingus patarimus. Esu dėkingas visai Jutiklių laboratorijai už prasmingai ir smagiai drauge praleistą laiką ir pagalbą vykdant mokslinius tyrimus, S. Kačiuliui už XPS matavimus, J. Babonui ir I. Šimkienei už bendradarbiavimą ir vertingas pastabas rengiant šią disertaciją, Steikūnams už pagalbą gaminant hibridinių struktūrų bandinius. Ačiū biochemikams: J. Razumienei, R. Meškiui, Vidai ir Simonai už bendradarbiavimą ir biologines medžiagas. Be jūsų visų šios disertacijos nebūtų arba ji būtų visai kitokia.

# 1. Plonųjų plėvelių taikymai dujų detekcijai ir nanostruktūrų formavimas jų paviršiuje

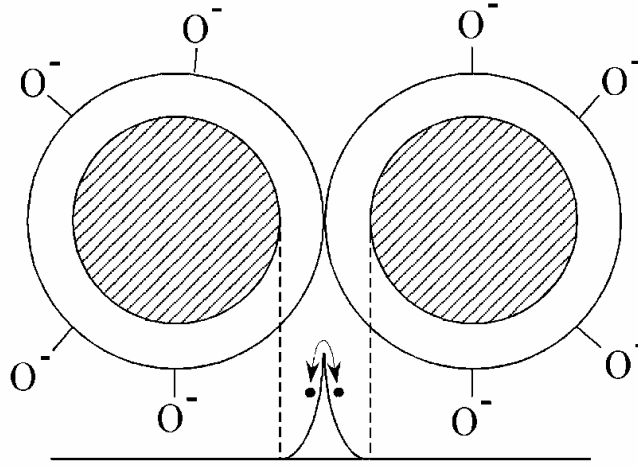
## 1.1 MO sluoksniai – medžiaga dujų jutikliams

Vieni plačiausiai taikomų, dėl to daugiausiai tyrinėjamų dujoms jautrių medžiagų yra alavo oksido sluoksniai.  $\text{SnO}_2$  yra plačiajuostis n tipo puslaidininkis, kurio laidumas yra nulemtas vidinių deguonies vakansijų [1]. Paprastai keturvalenčio alavo oksidas susiformuoja auginant sąlyginai storus sluoksnius (storis daugiau negu 100-200 nm). Auginant plonesnius sluoksnius gaunamas nestechiometrinis oksidas, t. y. sluoksnį sudaro tiek keturvalentis tiek divalentis alavas, todėl kalbant apie plonus alavo oksido sluoksnius jie dažniausiai žymimi  $\text{SnO}_x$ , kur x vertė gali būti tarp 1 iki 2.

Dažniausiai naudojamomis sluoksnių auginimo technologijomis paprastai užauginami polikristalinės struktūros sluoksniai. Atsakas į pakitusią atmosferos sudėtį dažniausiai registruojamas kaip pakitusi dujoms jautraus sluoksnio elektrinė varža [2]. Dėl šios priežasties MO sluoksniai, naudojami dujoms detektuoti, auginami ant elektriškai izoliuojančio padėklo, kad sluoksnio varža nebūtų šuntuojama padėklo laidumu. MO sluoksnio paviršiuje egzistuoja įvairios prigimties elektronų lokaliniai energetiniai lygmenys. Jeigu paviršius įkraunamas elektriniu krūviu, tai šie lygmenys yra jonizuoti, o krūvis vadinamu paviršiniu krūviu. Tokiu būdu susiformuoja elektronais praturtintas arba nuskurdintas paviršinis sluoksnis. Polikristalinėje medžiagoje tokie paviršiniai sluoksniai susiformuoja abipus fizinės granulių sandūros, o tokia sandūra vadinama dvigubu Šotki barjeru [3]. 1.1 pav. parodyta dvigubo Šotki barjero susidarymo tarp dviejų kristalitų schema. Elektrinį laidumą tokioje polikristalinėje struktūroje lemia elektronų termoemisijos srovė per potencialinius barjerus. Elektrinis laidumas per elektriškai aktyvų potencialinį barjerą yra lygus [4]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (1.1)$$

Formulėje (1.1) kur  $\sigma_0$  – kristalito (granulės) elektrinis laidumas,  $V$  – paviršinio potencialinio barjero aukštis,  $k$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – bandinio temperatūra.



1.1 pav. Elektronų pernašos tarp granulių dvigubo Šotki barjero modelio schema [5].

Paviršinio potencialinio barjero koordinatinę priklausomybę galima rasti, išsprendus Puasono lygtį:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\Phi(x)}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (1.2)$$

kur  $\Phi(x)$  – tūrinio krūvio tankio priklausomybė nuo koordinatės,  $\epsilon$  – medžiagos dielektrinė skvarba,  $\epsilon_0$  – dielektrinė konstanta [6]. Išsprendus lygtį esant ribinėms sąlygoms: 1)  $V(x=0) = V$  ir 2)  $\frac{\partial V}{\partial x} = 0$ , kai  $x = \infty$ , ir laikant, kad juostų užlinkimas nedidelis ( $eV \ll kT$ ), laidumas nulemtas vieno tipo krūvininkais ( $n \gg p$ ) ir visos priemaišos puslaidininkyje jonizuotos, gauname ryšį tarp paviršinio barjero aukščio ir paviršinio krūvio tankio  $Q_s$ :

$$V = \frac{Q_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_d}, \quad (1.3)$$

kur  $N_d$  – donorių koncentracija puslaidininkyje [7].

Viena iš fizikinių priežasčių, nuo kurių priklauso paviršinio krūvio tankis  $Q_s$ , yra adsorbuotų dujų dalelių sąveika su MO paviršiumi. Priklausomai nuo

sąveikos jėgų pobūdžio, yra skiriami du adsorbcijos tipai: 1) fiziosorbcija, kai dalelės ir paviršiaus sąveikos jėgos yra arba Van der Valso, arba elektrostatinės kilmės, 2) chemisorbcija, kai sąveikos jėgos yra atominės kilmės. Tik chemisorbcijos atveju dujų dalelė MO sluoksnio paviršiuje sukuria elektronų lokalizacijos centrus. Tai nulemia paviršinio krūvio tankio  $Q_s$  priklausomybę nuo dujų poveikio.

Dujos, kurios nulemia MO sluoksnių potencialinio barjero aukštį yra atmosferinis deguonis. Taip yra todėl, kad ore yra apie 21% deguonies, o dėl jo chemisorbcijos MO paviršius išelektrina neigiamai: deguonies sąveika su kristalinės gardelės paviršiumi sukuria lokalius diskretinius lygmenis, į kuriuos pagaunami laidumo elektronai. Lygmens, kuriame gali būti tik vienas elektronas nesužadintoje būsenoje, užpildymo funkcija sutampa su Fermi pasiskirstymo funkcija:

$$f = \frac{1}{\left[ 1 - 2 \exp\left( -\frac{E_F - E_0}{kT} \right) \right]} \quad (1.4)$$

kur  $E_F$  – Fermi lygmens,  $E_0$  – chemisorbuoto deguonies sukurto diskretinio lygmens energija.

Dėl chemisorbcijos atsiradusio paviršinio krūvio tankis yra:

$$Q_s = eN_0 f, \quad (1.5)$$

čia  $N_0$  yra visų chemisorbuotų deguonies dalelių paviršinis tankis.

Iš Lengmiuro kinetinės adsorbcijos-desorbcijos lygties:

$$\frac{dN_0}{dt} = \alpha p (N_{ct} - N_0) - \beta N_0, \quad (1.6)$$

randame  $N_0$  stacionariu atveju:

$$N_0 = \frac{N_{ct}}{(1 - b/p)}. \quad (1.7)$$

(1.6) ir (1.7) lygtyse  $\alpha$  – chemisorbcijos koeficientas,  $p$  – deguonies parcialinis slėgis aplinkoje,  $N_{ct}$  – chemisorbcijos centrų tankis,  $\beta$  – desorbcijos



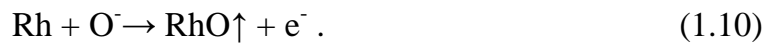
koeficientas,  $b = \beta \cdot a$ . Iš (1g), (1.3) ir (1.1) lygčių galime rasti elektrinio slukksnio laidumo  $\sigma$  ryšį su aplinkos parametrais:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \frac{c}{\left( 1 + \frac{b}{p} \right)^2} \right). \quad (1.8)$$

Čia dydžiu  $c$  pažymėta:

$$c = \frac{e^2 N_0^2 f^2}{2 \varepsilon \varepsilon_0 N_d k T}. \quad (1.9)$$

Iš (1.8) ir (1.9) formulių matyti, kad pakitus deguonies paviršiniam tankiui  $N_0$ , pakinta ir slukksnio laidumas.  $N_0$  pakitimą lemia redukuojančiųjų arba oksiduojančiųjų dujų atsiradimas atmosferoje, dėl ko paviršiuje įvyksta cheminės reakcijos. Redukuojančiųjų dujų atveju jas galime užrašyti taip:



Rh pažymėtos redukuojančios dujos,  $\text{O}_2^-$  ir  $\text{O}^-$  - chemisorbuota deguonies molekulė ir atomas,  $e^-$  - laidumo elektronas.

Taigi MO slukksnių jautrumo redukuojančiųjų dujų poveikiui mechanizmą lemia 3 procesai: 1) dujų cheminės reakcijos paviršiuje su chemisorbuotu deguonimi, 2) reakcijos produktų, kurių sudėtyje yra deguonis, nulėkimas i aplinką (desorbcija), 3) paviršiuje lokalizuoto elektrono išmetimas į laidumo juostą. Dėl šių veiksnių paviršiuje sumažėja krūvis  $Q_s$ , o tuo pačiu ir barjero aukštis  $eV$ , todėl slukksnio elektrinis laidumas redukuojančiųjų dujų aplinkoje padidėja. Kaip matyti iš MO slukksnių atsako į dujas modelio, jų laidumas eksponentiškai priklauso nuo deguonies tankio paviršiuje, todėl galima užfiksuoti itin mažas dujų koncentracijas (iki 1 ppm, ppm žymima 1 dalelė iš milijono).

Nepaisant daugelio privalumų, MO panaudojimas dujų detekcijai turi daug trūkumų. Realiomis aplinkos sąlygomis susiduriama su selektyvumo problema, t. y. dėl atsako mechanizmo susijusio su deguonies koncentracijos kitimu

paviršiuje, dažnai yra neįmanoma nustatyti dėl kokių konkrečių dujų pasikeitė sluoksnio laidumas, ypač jeigu ore yra dujų mišinys. Selektivumo problema sprendžiama naudojant ne tik stacionarius matavimus, bet dinامينius [8]. Šiuo atveju šuoliškai pakeičiama dujų sudėtis dažniausiai išsvirkščiant tiriamų dujų mėginį į jautraus sluoksnio aplinką, kurioje iki tol buvo švarus oras ir stebima elektrinės varžos kitimo dinamika bei matematiškai apskaičiuojami specifiniai varžos atsako kitimą apibūdinantys parametrai, aproksimuojant varžos kitimą tam tikra funkcija, pvz. eksponenčių eilute [9]. Selektivumas atskiroms dujoms gali būti keičiamas ir įvedant į sluoksnį katalitinių priemonių, kurios pagreitina vienas paviršines reakcijas, o kitų reakcijų laikų nepakeičia [10]. Panašų efektą kaip ir katalitinėmis priemonėmis galima pasiekti ir keičiant sluoksnio darbinę temperatūrą – vienu cheminių reakcijų greitis priklauso nuo temperatūros labiau negu kitų.

Dar vienas MO panaudojimo dujų jutikliuose trūkumas yra tai, kad reikalingas jautrumas ir atsako trukmė pasiekiami tik pakaitinus sluoksnį iki 475-675 K temperatūros. Aukštos temperatūros palaikymui reikalinga energija, kuri ženkliai padidina tokio jutiklio eksploatacijos išlaidas, ypač jeigu dujinę aplinką reikia stebėti nuolat [2,11]. Kambario temperatūroje veikiančių MO dujų jutiklių, kurie būtų tinkami praktiniams pritaikymams, pasaulyje praktiškai nėra sukurta. Iš literatūros žinoma, kad naudojant įvairius MO nanodarinius galima pagerinti jautrumo dujoms parametrus, pvz.  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanovielų pagrindu pavyko pagaminti kambario temperatūroje veikiančius cheminius  $\text{NO}_2$  ir  $\text{NH}_3$  dujų jutiklius, kurių pagalba buvo galima užfiksuoti iki 0,5 ppm koncentraciją  $\sim 20^\circ\text{C}$  temperatūroje [12]. Manoma, kad ypatingai didelis nanodarinių jautrumas pasiekimas dėl didelio tokio darinio paviršiaus ploto lyginant su darinio tūriu [13]. Nors kambario temperatūroje ir fiksuojamas MO atsakas į dujas, bet atsako trukmė yra per ilga, kad būtų galima juos sėkmingai pritaikyti praktikoje.

Mažinant dujoms jautraus sluoksnio storį galima tikėtis pagreitinti atsaką, nes atsako mechanizme svarbu: 1) difuzija į tūrį ir absorbcija centruose (tikimiausia, kad vakansijose), 2) adsorbcija paviršiuje [14]. Mažinant

sluoksnio storį, mažės difuzijos į tūrį trukmė ir dėl to plono sluoksnio atsakas turėtų būti greitesnis lyginant su storesniais sluoksniais [10]. Ultra-plonųjų MO sluoksnių atveju sluoksnis tik pradeda formuotis, todėl atsako parametrus gali ženkliai įtakoti sluoksnio sandara, paviršiaus morfologija ir pan. Yra žinoma, kad dujoms jautraus sluoksnio paviršiuje cheminės reakcijos metu įvykęs krūvio pasikeitimo perdavimas, priklauso nuo sluoksnio morfologijos ir, pvz., nors paviršiuje vyksta lygiai tokios pat cheminės reakcijos, bet dujų jutiklio varžos priklausomybė nuo CO koncentracijos labai skiriasi kompaktiškiems bei porėtiems sluoksniams [15]. Tokie tyrimai dažniausiai atliekami sąlyginai storų (> 100 nm storio) sluoksnių, o plonųjų (iki 20 nm) MO sluoksnių elektrinio atsako į dujas priklausomybė nuo sluoksnio morfologijos yra mažai tyrinėta. Todėl tokie tyrimai yra prasmingi siekiant pagerinti MO sluoksnių panaudojimą dujų jutikliams.

## **1.2 Hibridiniai sluoksniai**

Pagerinti puslaidininkinių MO pagrindu pagamintų jutiklių savybes tikimasi panaudojant biologinės kilmės medžiagas, kurių pagrindą sudaro įvairios angliavandenilių formos. Biomolekulės pasižymi geru selektyvumu ir dažniausiai biomolekulių elektrinės ar kitos savybės pasikeičia tik jų aplinkoje atsiradus specifinėms, būtent su tos rūšies biomolekule sąveikaujančioms, medžiagoms [16]. Taip pat biocheminės reakcijos efektyviai vyksta temperatūrose artimose kambario temperatūrai, todėl pakankamo dydžio ir trukmės atsaką į dujų poveikį galima tikėtis gauti jau kambario temperatūroje. Pvz. praktikoje jau naudojami biojutikliai, pagaminti integruojant biologinius elementus kietojo kūno paviršiuje, įvairių sprogmenų atpažinimui (dažniausiai TNT (2,4,6,-trinitrotolueno) [17]. Biologinės kilmės medžiagų panaudojimą apsunkina tai, kad yra sudėtinga pagaminti patikimą elektrinį kontaktą tarp biomolekulės ir makroskopinio elektrodo, todėl net jeigu biomolekulė sureaguoja į tam tikrą molekulę atsidūrusią aktyviame biomolekulės centre, atsako užfiksuoti nepavyksta [16,18]. Vienas iš galimų sprendimų būtų kombinuoti laidžias kietakūnes medžiagas su biologinėmis molekulėmis, taip

iš vienos pusės turint elektrinį kontaktą su molekulėmis, iš kitos pusės pakeičiant kietakūnės medžiagos savybes, pvz. jautrumą dujoms arba kitas mechanines, elektrines savybes [16].

Paprasčiausias ir pigiausias biologinių darinių suformavimas kietojo kūno paviršiuje yra juos nusodinant iš koloidinio tirpalo. Tai yra vadinamoji biologinių darinių savitvarka paviršiuje, kai biomolekulių sluoksnis susiformuoja pats, džiūvimo metu, o jo formavimasis priklauso nuo džiovinimo sąlygų: aplinkos santykinės drėgmės, temperatūros, slėgio ir pan. [19]. Taip pat savitvarka priklauso ir nuo paviršiaus ant kurio sodinama [20]. Vienas iš būdų pasiekti kontroliuojamą savitvarką, kryptingai modifikuoti paviršių, pvz. sukuriant tam tikrą elektrinį krūvį paviršiuje taip padidinant (arba sumažinant) atskirų komponentų prikibimo prie paviršiaus tikimybę [21].

### **1.3 Paviršiaus modifikavimas ir nanostruktūrų kūrimas SZM metodais**

Be įvairių plačiai taikomų paviršiaus modifikavimo bei nanostruktūrų formavimo būdų (fotolitografija, elektronų spindulio litografija ir pan.), pastaraisiais metais vis dažniau naudojami SZM metodai.

Pats paprasčiausias nanostruktūrų formavimo būdas paremtas paviršiuje esančių objektų mechaniniu veikimu SZM zondų. Toks metodas vadinamas nanomanipuliacija. Šiuo atveju paviršiniai objektai SZM zondų stumdami bandinio paviršiuje, taip suformuojant norimos formos struktūras. Šiuo atveju svarbu panaudoti didesnę lateralinę jėgą už jėgas kuriomis sąveikauja norimas pajudinti objektas su paviršiumi. Dar du mechaniniu poveikiu besiremiantys paviršiaus struktūrų formavimo metodai yra nanožymėjimas (angl. nanoindentation) ir nanoraižymas (angl. nanoscratching). Nanožymėjimo metu SZM zondas spaudžiamas prie paviršiaus tokia jėga, kad paviršius patiria plastines deformacijas, kurios yra negrįžtamos įprastinėmis sąlygomis. Zondo sąveikos su paviršiumi vietoje susiformuoja įdubimas, kurio gylis ir skersmuo priklauso nuo SZM zondo adatos galo matmenų, spaudimo jėgos bei paviršiaus kietumo. Jeigu spaudžiamą prie paviršiaus zondą dar ir stumdysime paviršiaus

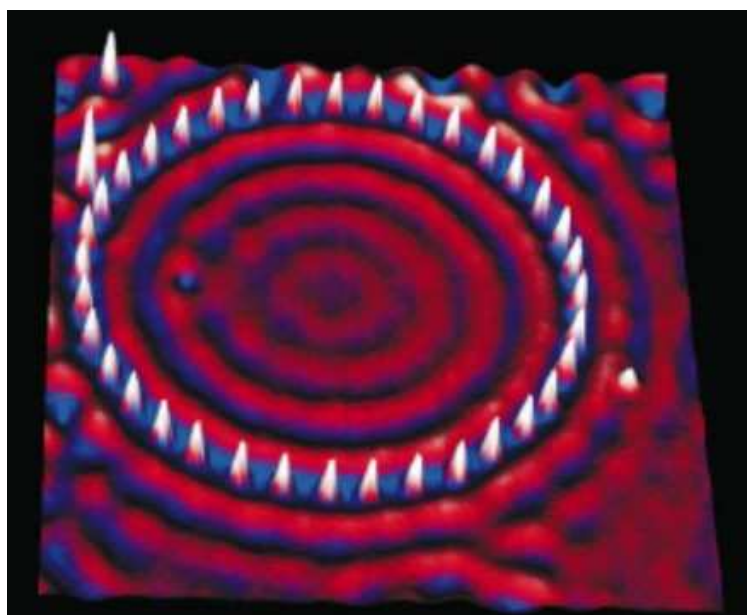
plokštumoje, tai paviršiuje išpausime pasirinktą piešinį. Toks piešinio formavimo metodas vadinamas nanoraižymu.

Dar vienas selektyvus paviršiaus modifikavimo metodas paremtas „dažančios“ medžiagos užnešimu ant paviršiaus nuo SZM zondo. Toks metodas vadinamas „dip pen nanolithography“ [22] – piešiamoji nanolitografija. Šis metodas paremtas tiesioginiu „rašalo“ molekulių užnešimu ant paviršiaus per vandens meniską susiformavusį tarp SZM zondo ir bandinio paviršiaus. Tokiu būdu galima sukurti įvairių medžiagų, tokių kaip metalai, neorganinės medžiagos, organinės molekulės ir biologiniai objektai, nanostruktūras [23].

Termomechaninis paviršiaus pakeitimas atliekamas polimero paviršių spaudžiant įkaitinta SZM zondo adata. Dėl šiluminio ir mechaninio poveikio polimero paviršius lieka pakitęs, ir čia svarbu paminėti, kad tokį paviršiaus pakitimą, galima atstatyti į pradinę padėtį pašildžius visą bandinį [24]. Tokiu būdu galime suformuoti perrašomus atminties elementus.

STM panaudojimas įgalina manipuluoti atskiriomis bandinio paviršiuje esančiomis molekulėmis [25] arba net atomais [26]. Tai leidžia konstruoti nanodarinius iš atskirų smulkių elementų vadinamuoju iš apačios į viršų metodu (angl. bottom-up). Objektų (atomų, molekulių) manipuliacija panaudojant STM adatą atliekama dviem pagrindiniais būdais: horizontaliuoju ir vertikaliuoju. Horizontaliuoju būdu objektas juda paviršiumi horizontaliai dėl STM adatos ir paviršiaus sąveikos [27]. Tai vyksta, kai paviršiuje esantis objektas: 1) traukiamas, tada atstumas tarp STM adatos atomų ir objekto atomų yra sąlyginai didelis ir atomų tarpusavio sąveikoje vyrauja traukos jėgos (sąveikos potencialas detaliau aprašytas 2 skyriuje), 2) stumiamas, kai tarp adatos ir objekto atomų vyrauja stūmos jėgos, 3) seka adatos judėjimą, kai atstumas tarp atomų yra toks, kad sąveikos energija yra minimali [27,28]. Šios 3 modos viena nuo kitos atskiriamos registruojant tunelinę srovę kaip adatos padėties bandinio plokštumoje funkciją STM dirbant pastovaus aukščio režimu [27].

Vertikaliuoju objektų manipuliacijos STM būdu, paviršiuje esantis objektas prikabinamas prie adatos įtampos impulso pagalba. Priklausomai nuo impulso poliškumo, objektas arba prikimba prie STM adatos arba nuo jos atšoka [29]. Tokiu būdu galima pakelti atskirus atomus ar molekules ir pernešti į pasirinktą paviršiaus vietą. Atomų manipuliacijos rezultatai iliustruojami 1.2 pav., kuriame Ag(111) paviršiuje STM metodu suformuotas 36 Ag atomų žiedas – kvantinis koralas (pavaizduotas balta spalva).



1.2 pav. Iš 36 Ag atomų STM manipuliacijos būdu Ag(111) paviršiuje suformuotas kvantinis koralas [26].

Vis tik sėkmingai atskirų atomų ir molekulių manipuliacijoms reikalingas vakuumas, taip išvengiama paviršiaus užteršimo bei ore esančio molekulinio vandens sluoksnio ant bandinio paviršiaus. Taip pat siekiant išvengti šiluminio triukšmo, eksperimentai turi būti atliekami žemoje temperatūroje ( $< 10$  K).

Vienas plačiausiai ištirtų nanostruktūrų formavimo paviršiuje SZM metodais būdų yra nanooksidacija. Nanooksidacija atliekama ore esant normaliam atmosferiniam slėgiui. Metodo veikimo principas remiasi vandens molekulių disociacija elektriniame lauke. Tarp elektriškai laidaus SZM zondo ir bandinio paviršiaus susiformuoja vandens meniskas per kurį teka elektros srovė, kai prie zondo ir bandinio prijungimas išorinis elektrinis laukas, dėl ko

meniske atsiranda  $O^-$  ir  $OH^-$  jonų.  $O^-$  ir  $OH^-$  jonai reaguoja su bandinio paviršiumi taip suformuodami lokalias oksidų nanostruktūras. Kadangi oksido molekulių tūris dažniausiai būna didesnis už bandinio molekulių tūrį, todėl elektriniu lauku paveiktose paviršiaus vietose stebimi iškilimai. SZM nanooksidacija galima ant laidaus Si [30] arba kai kurių metalų (pvz. Ti, W, Ta, Cr) paviršių [31,32].

Nanostruktūrų formavimo MO paviršiuje panaudojant SZM metodus nėra aprašyta. Tyrimai su plonaisiais  $TiO_2$  sluoksniais parodė, kad elektriniu lauku galima keisti deguonies vakansijų pasiskirstymą tokiaame sluoksnyje, dėl ko stebimos histerezės kilpos voltamperinėse charakteristikose [33]. Kadangi  $InO_x$ ,  $SnO_x$  yra nestechiometriniai galima tikėtis elektriniu lauku keičiant deguonies vakansijų pasiskirstymą, keisti sluoksnio paviršiaus elektrinės savybes, pvz. laidumą. Selektivus MO sluoksnių paviršiaus modifikavimas iš vienos pusės leistų sukurti karkasą įvairios struktūros hibridinių darinių formavimui, iš kitos pusės galima tikėtis keičiant sluoksnių stochiometriškumą lokaliai keisti jų laidumą.

## 2. Bandiniai ir metodikos

### 2.1 SnO<sub>x</sub> sluoksnių formavimas

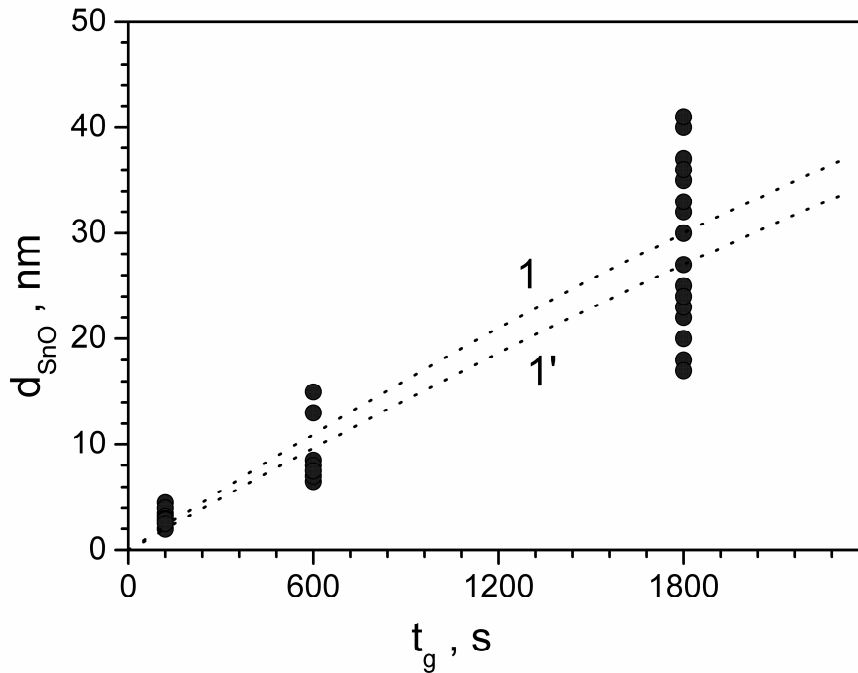
Alavo oksido (SnO<sub>x</sub>) ploni sluoksniai buvo auginami ant Si padėklo su izoliuojančiuoju SiO<sub>2</sub> sluoksniu, magnetroninio dulkinimo. metodu. Padėklo temperatūra garimo metu buvo išlaikoma pastovi visiems tyrimų metu auginiems sluoksniams ir buvo lygi 573 K. SnO<sub>x</sub> sluoksniams auginti, buvo naudojamas metalinis alavo taikinyš. Sluoksniai formuoti deguonies-argono atmosferoje, kurios sudėtis buvo Ar:O<sub>2</sub> = 4:1. Garinimo galingumas buvo pastovus visoms garinamų SnO<sub>x</sub> sluoksnių serijoms ir buvo lygus 0.8 W/cm<sup>2</sup>. Sluoksnis išaugintas ant ~1,5 cm skersmens SiO<sub>2</sub>/Si padėklo buvo vienodo storio.

Sluoksnių storiai buvo nustatomi naudojantis SZM metodu. Tuo tikslu buvo specialiai pagaminami bandiniai uždengiant dalį padėklo, ant kurio buvo auginamas SnO<sub>x</sub> sluoksnis, Si plokštele taip suformuojant statų laiptuką. 2.1 pav. pavaizduota SnO<sub>x</sub> sluoksnio storio priklausomybė nuo garinimo laiko. Taškais pažymėti eksperimentiškai išmatuoti sluoksnių storiai, o punktyrinės linijos vaizduoja priklausomybės aproksimaciją kvadratinio dėsnio, kurią galima išreikšti formule:

$$d_{SnO} = a_1 \cdot t_g - a_2 \cdot t_g^2, \quad (2.1)$$

čia  $d_{SnO}$  pažymėtas vidutinis užaugusio SnO<sub>x</sub> sluoksnio storis, o  $t_g$  garinimo laikas sekundėmis. Koeficientai  $a_1$  ir  $a_2$  kreivei 1 atitinkamai yra 0,0167 ir 8,92 10<sup>-7</sup>, o kreivei 1' 0,0192 ir 1,39 10<sup>-6</sup>. Kadangi  $a_1 \gg a_2$ , tai itin ploniems sluoksniams (< 40 nm) galima laikyti, kad storis tiesiškai priklauso nuo garinimo laiko, pagal kurią galima įvertinti tomis pat sąlygomis užauginto SnO<sub>x</sub> sluoksnio storį, neatliekant papildomų matavimų.





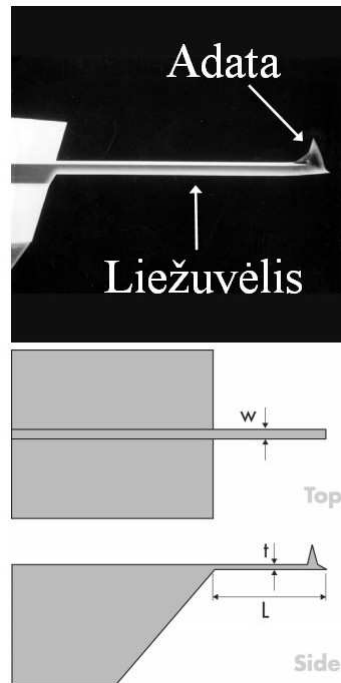
2.1 pav. SnO<sub>x</sub> sluoksnio storio  $d_{SnO}$  priklausomybė nuo garinimo laiko  $t_g$ .

Dalis sluoksnio storio matavimų rezultatų buvo patvirtinti Rentgeno stimuliuotos fotoemisijos spektrometrijos (XPS) metodais analizuojant gylio profilius. Žinant ėsdinimo Ar<sup>+</sup> jonais greitį, sluoksnio storis buvo įvertintas pagal ėsdinimo laiką. Tiek SZM, tiek XPS metodais išmatuoti sluoksnių storiai praktiškai sutapo.

## 2.2 Skenuojančio zondo mikroskopo matavimų metodikos

Visų skenuojančio zondo mikroskopų (SZM) veikimo principas yra paviršiaus sąveiką su plonu zonu (zondo galo skersmuo < 20 nm) apibūdinančių dydžių matavimas, o šių dydžių interpretacija leidžia nustatyti paviršiaus topografiją, laidumą, trinties pasiskirstymą ir pan. Šiame darbe visi matavimai SZM atliekami kambario temperatūroje, normaliomis atmosferos sąlygomis. Šiame mikroskope bandinys yra padedamas ant metalinio disko ir prisiurbiamas, kad nejudėtų. Tiriama bandinio paviršiaus sritis pasirenkama žingsniniais varikliais, stebint optinį paviršiaus vaizdą. Skenavimo metu pjezokeraminis elementas, judina jo gale pritvirtintą laikiklį su SZM zonu x, y ir z kryptimis. Zondą sudaro 3 pagrindiniai komponentai: mikroschema,

lankstus liežuvėlis ir jo gale esanti adata (2.2 pav.). Mikroschemoje yra įtaisyta pjezokeraminis elementas priverčiantis virpėti liežuvėlį pasirinktu dažniu (dažniausiai artimu rezonansiniam).

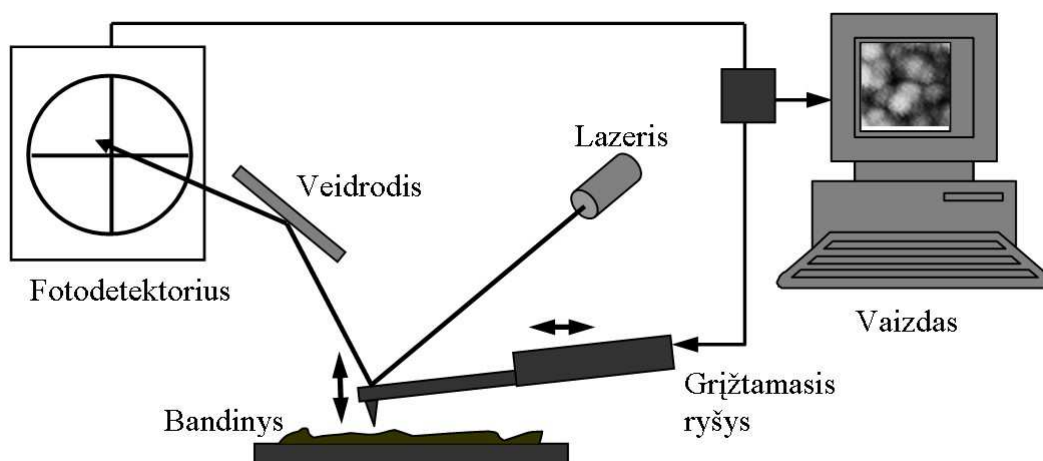


2.2 pav. SZM zondas (iš „Veeco probe catalog”).

Skenuojančio zondo mikroskopo principinė veikimo schema parodyta 2.3 pav. Zondo liežuvėlio padėtis erdvėje nustatoma iš 4 segmentų fotodetektoriaus signalo. Optinio signalo šaltinis yra lazerio spindulys atsispindėjęs nuo liežuvėlio galo ir veidrodžiu nukreiptas į fotodetektorius. Grižtamuoju ryšiu galima valdyti zondo z ašies postūmį, tokiu būdu palaikant pastovų atstumą tarp zondo ir bandinio paviršiaus. Bandinio paviršiaus reljefo ir įvairių savybių (laidumo, trinties ir pan.) pasiskirstymas vizualizuojamas zondui tolygiai judant bandinio paviršiumi, o skirtingos reljefo (arba kitų savybių) vertės vaizduojamos spalvų žemėlapiais, kai kiekviena spalva atitinka tam tikrą aukščio (laidumo ar kt.) vertę tame paviršiaus taške.

Mikroskopui būtina gera vibracijų, o elektriniams matavimams ir elektromagnetinių bangų izoliacija, todėl pagrindinė mikroskopo dalis yra sumontuota ant granito plokštės, esančios ant suspausto oro pagalvių, o visa tai yra uždengiama ekranuotu gaubtu, kuris taip pat dar slopina ir akustinius

triukšmus. Triukšmo lygis šiame prietaise  $\leq 0,3$  nm, apibrėžia prietaiso skiriamąją gebą z ašies kryptimi. Skiriamoji geba x y plokštumoje labiausiai priklauso nuo adatos galo skersmens, kuris paprastai yra maždaug 10 nm eilės, bei bandinio paviršiaus. Kuo lygesnis paviršius tuo mažesnius objektus galima „pamatyti“ paviršiuje, o atomiškai lygiame paviršiuje galima vizualizuoti pavienius atomus. Pagrindinius naudotus SZM metodus aptarsime detaliau.



2.3 pav. Skenuojančio zondo mikroskopo veikimo schema.

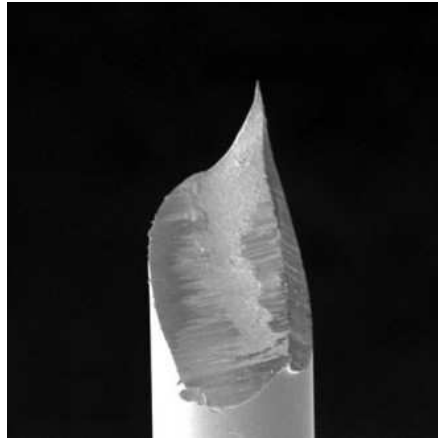
### 2.2.1 Skenuojantis tunelinių srovių mikroskopas

Skenuojantis tunelinių srovių mikroskopas (STM) yra anksčiausiai sukurtas (1981 m.) iš SZM šeimos prietaisas. Jo veikimo principas paremtas tunelinės srovės tekėjimu tarp STM adatos ir bandinio paviršiaus. Metalinė STM adata priartinama prie tiriamojo bandinio paviršiaus tokiu atstumu, kad adatos ir bandinio atomų banginės funkcijos pradeda persikloti. Taip sudaromos sąlygos elektronams tuneliuoti iš bandinio arba į bandinį per oro tarpą. Esant santykinai mažiams atstumams tarp adatos ir paviršiaus be išorinio lauko elektronai su vienoda tikimybe tuneliuoja į abi puses ir dėl to nėra detektuojama kryptinga srovė. Norint, kad tunelinė srovė būtų kryptinga, reikalingas potencialų skirtumas tarp adatos ir bandinio. Todėl tarp adatos ir bandinio paviršiaus prijungus išorinę įtampą  $U$ , elektronai ims tuneliuoti iš STM adatos į paviršių arba atvirkščiai (priklausomai nuo potencialo ženklo), t. y. tekės kryptinga

tunelinė srovė  $I$ . Ji eksponentiniu dėsniu priklauso nuo adatos atstumo  $x$  iki laidaus paviršiaus:

$$I \propto Ue^{-cx} \quad (2.2)$$

čia  $U$  yra potencialų skirtumas pridėtas tarp adatos ir bandinio, o  $c$  – konstanta priklausanti nuo aplinkos, esančios virš bandinio paviršiaus (vakuumas, oras ir t. t.), per kurią tuneliuoja elektronai. Iš 2.2 formulės seka, kad padidinus atstumą  $x$   $n$  kartų tunelinė srovė  $I$  sumažėja  $e^n$  kartų, todėl galima dideliu tikslumu (iki kelių Å) matuoti paviršiaus nelygumus. Yra 2 pagrindiniai STM darbo režimai: 1) tunelinė srovė tarp bandinio paviršiaus ir STM adatos išlaikoma pastovi, adatai judant išilgai paviršiaus (pjezokeraminiu elementu keičiamas adatos aukštis taip atkartojant paviršiaus reljefą); ir 2) pastovaus aukščio režimas, kai adatos aukštis skenavimo metu nekeičiamas, o fiksuojami tunelinės srovės stiprio pokyčiai paviršiuje. Pastarasis metodas reikalauja ypatingai lygaus bandinio paviršiaus, nes yra pavojus adata fiziškai paliesti bandinio paviršių ir taip sugadinti adatą. STM trūkumas – galima tirti tik laidžius bandinius.



2. 4 pav. DPT tipo STM adata, pagaminta iš 0,25 mm storio Pt/Ir vielos (iš „Veeco probe catalog”).

Eksperimentuose naudotos DPT tipo STM adatos buvo pagamintos iš Pt/Ir vielos, ją kerpant ir tuo pačiu metu tempiant kol viela trūksta, kai teoriškai, jos viršūnėje (2.4 pav.) lieka vienas atomas.

### 2.2.2 Kontaktiniai metodai

Visus kontaktinius SZM metodus vienija, tai kad zondas yra tokiu atstumu iki paviršiaus, kai zondo ir paviršiaus atomus veikia stūmos jėgos, t. y. zondas yra spaudžiamas prie paviršiaus išorine jėga. 2.5 pav. parodyta SZM zondo adatos ir tiriamojo paviršiaus jėgos  $F$  priklausomybė nuo jų tarpusavio atstumo  $x$ . Zondas yra spaudžiamas prie paviršiaus pasirinkto dydžio jėga, kuri atitinka tam tikrą atstumą  $x$  tarp atomų (2.5 pav.). Kontaktiniame režime atstumas  $x$  tarp zondo ir paviršiaus atomų yra iš intervalo  $(x_{min}; x_0)$ . Kad atstumas tarp zondo ir paviršiaus atomų  $x$ , skenavimo metu, būtų išlaikomas pastovus, grįžtamojo ryšio mechanizmas tai pakelia, tai nuleidžia zondą. Kadangi atstumas tarp zondo ir paviršiaus išlaikomas pastovus, tai zondo judėjimo trajektorija atkartoja bandinio paviršiaus reljefą.

SZM kontaktinio metodo modelis yra pagrįstas dviejų atomų sąveikos jėgų priklausomybe nuo jų tarpusavio atstumo [34]. Modelis įskaito tik 2 atomus (2.5 pav. viršuje): vienas jų yra bandinio paviršiuje, antras yra SZM zondo adatos smaigalyje. Net ir būdamas neutralus, atomas turės nenulinį momentinį dipolinį momentą  $d$ , nors vidutinis  $d$  gali būti lygus nuliui. Klasikinės fizikos požiūriu dipolinis momentas periodiškai kinta dėl to, kad elektronas apie branduolį juda orbita, o kvantinėje mechanikoje  $d$  vertė iš principo negali būti griežtai apibrėžta, nes yra aprašoma su tam tikra tikimybe. Jeigu tam tikru laiko momentu atomas įgyja nelygų nuliui dipolinį momentą, tai jis sukuria elektrinį lauką:

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{d} \cdot \vec{x})\vec{x} - x^2 d}{x^5}, \quad (2.3)$$

kur  $x$  – taško, kuriame sukuriamas elektrinis laukas atstumas nuo atomo. Pastarasis elektrinis laukas poliarizuos antrąjį atomą ir indukuos jo dipolinį momentą:

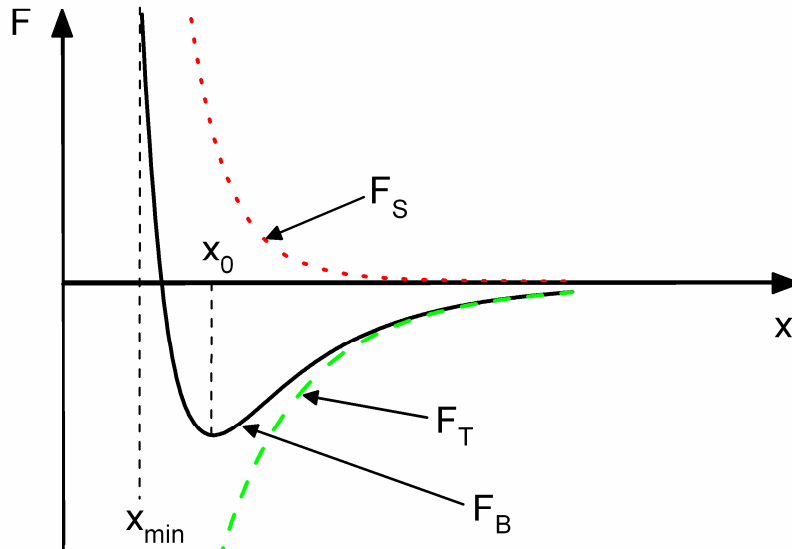
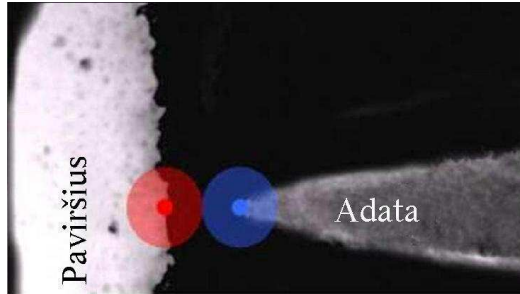
$$\vec{d}_{ind} = \alpha \vec{E}, \quad (2.4)$$

kur  $\alpha$  – atomo poliarizuojamumas. Šių atomų sistemos energija pakis dydžiu:

$$w = -\vec{d}_{ind} \cdot \vec{E}. \quad (2.5)$$

Tada vidutinė 2 atomų sistemos sąveikos energija, sąlygojama dipol-dipolinės sąveikos (dar vadinamos Van der Valso), bus lygi:

$$u_{d-d} = -\frac{5}{2} \frac{\alpha \langle d^2 \rangle}{x^6}. \quad (2.6)$$



2.5 pav. SZM adatos ir paviršiaus sąveikos jėgos  $F$  priklausomybė nuo jų tarpusavio atstumo  $x$ :  $F_S$  – stūmos jėga,  $F_T$  – traukos jėga,  $F_B$  – traukos ir stūmos jėgų atstojamoji,  $x_{min}$  – mažiausias galimas atstumas tarp adatos ir paviršiaus,  $x_0$  – atstumas, kai zondas neveikiamas išorinių jėgų.

Formulė (2.6) rodo, kad atomai traukia vienas kitą ir ši sąveika yra tuo stipresnė, kuo atomai yra arčiau vienas kito ( $\sim 1/x^6$ ). Sumažėjus atstumui tarp

atomų, tiek kad jų elektroniniai debesėliai pradeda persikloti, pasireiškia tarpatominė stūma, kuri yra proporcinga  $1/x^{12}$ . Tada pilnoji sistemos energija bus:

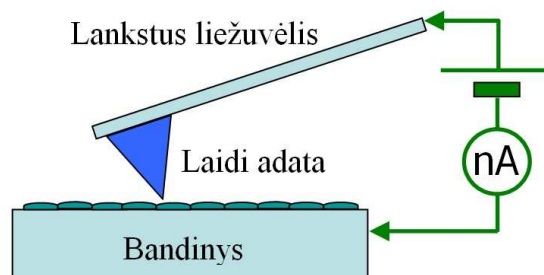
$$u(r) = \frac{A}{x^{12}} - \frac{B}{x^6}, \quad (2.7)$$

kur  $A$  ir  $B$  – konstantos, kurių dydį lemia kokių medžiagos atomai sąveikauja.

Šią sąveikos energiją atidėję, kaip sąveikos jėgų tarp dviejų atomų priklausomybę nuo jų tarpusavio atstumo  $x$ , turime priklausomybę pavaizduotą 2.5 pav. Čia  $F_S$  – stūmos jėga,  $F_T$  – traukos jėga,  $F_B$  – traukos ir stūmos jėgų atstojamoji,  $x_{min}$  – mažiausias galimas atstumas tarp adatos ir paviršiaus,  $x_0$  – atstumas, kai zondas neveikiamas išorinių jėgų, t. y. pusiausvyros padėtis. Kontaktiniame SZM režime tarp zondo adatos smaigalio ir bandinio paviršiaus palaikomas atstumas  $x$  iš intervalo  $x_{min} < x < x_0$ .

Dažnai, vizualizuojant bandinio paviršių kontrastingam vaizdui gauti, tenka naudoti santykinai dideles sąveikos tarp zondo ir bandinio jėgas (iki keleto nN, arba slėgis sąveikos taške siekia  $\sim 10$  MPa), be to, zondui slenkant paviršiumi, dėl trinties atsiranda santykinai didelės horizontaliosios jėgos, todėl galima pažeisti minkštus bandinius. Šis metodo ardantis pobūdis ypač išryškėja tiriant hibridinius darinius su biologinės kilmės komponentais. Dėl šios priežasties dauguma bandinių su biologiniais komponentais buvo tiriama virpančiojo zondo metodais, kuriuos aptarsime vėliau.

### 2.2.3 Tunelinė atominių jėgų mikroskopija



2.6 pav. Laidumo matavimų, naudojant TUNA modulį, principinė schema.

Tunelinė atominių jėgų mikroskopija (TUNA) išplečia tunelinio skenuojančio mikroskopo galimybes tirti bandinius su sąlyginai didele varža. Skirtumas tarp šių metodų yra tas, kad STM elektronai tuneliuoja per oro (arba dujų) tarpą, esantį tarp adatos ir bandinio paviršiaus, o TUNA atveju per potencinį barjerą susidarantį kontakto, tarp zondo adatos smaigalio ir bandinio paviršiaus, vietą. TUNA veikimo principas panašus kaip ir kontaktinio metodo, tik kontaktiniu metodu skenuojant paviršiaus topografiją, kartu matuojama ir toje bandinio vietoje tekanti srovė, o matavimų metu tarp bandinio ir zondo pridedama pasirinkto dydžio įtampa (2.6 pav.). Taip pat reikalingas ir elektros srovei laidus zondas. Matavimų metu naudoti zondai buvo metalizuoti Pt/Ir (SCM-PIC ir SCM-PIT), Co/Cr (MESP) bei, matavimų metu mažiausiai dylantys, dengti legiruotu deimantu (DDESP-FM).

#### 2.2.4 Virpančiojo zondo metodai

Metodo fizikinį principą geriausiai iliustruoja prie spyruoklės, kurios tamprumo konstanta  $k$ , prikabinto  $m$  masės svarelis judėjimas (2.7 pav.) [35,36]. Idealiu atveju tokios sistemos judėjimo lygtis:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \varpi_0^2 z = 0, \quad (2.8)$$

kur  $\varpi_0 = \sqrt{k/m}$  – laisvųjų svyravimų dažnis. 2.8 lygties sprendinys:

$$z(t) = Z \cos(\varpi_0 t + \varphi_0) \quad (2.9)$$

rodo, kad sistema neveikiama išorinių jėgų svyruoja harmoniniu dėsnio. Lygtyje (2.9)  $Z$  – pradinė svyravimų amplitudė, o  $\varphi_0$  – pradinė laisvųjų svyravimų fazė.

Realiose sistemose reikia įskaityti disipacinę energiją, kuri slopina laisvuosius svyravimus. Tada (2.8) lygtis atrodys taip:

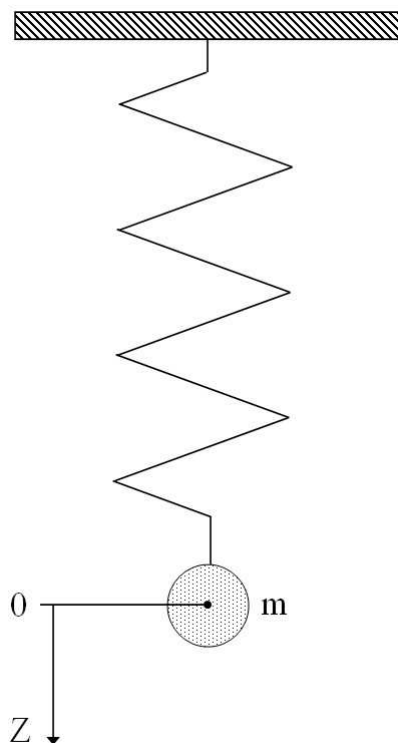
$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\delta \frac{dz}{dt} + \varpi_0^2 z = 0. \quad (2.10)$$

Lygtyje  $\delta$  yra slopinimo faktorius. Šios lygties sprendiniai yra:



$$z(t) = Ze^{-\delta t} \cos(\varpi t + \varphi_0), \quad (2.11)$$

kur  $\varpi = \sqrt{\varpi_0^2 - \delta^2}$ , o. Kaip matyti iš sprendinio (2.11) svyravimų amplitudė  $z(t)$  eksponentiškai mažėja, kai  $t \rightarrow +\infty$ .



2.7 pav. Masės  $m$  svarelis, prikabintas ant spyruoklės.

Čia derėtų paminėti SZM zondo liežuvėlio kokybę apibūdinantį dydį  $Q$ -faktorių (žymėsime  $Q$ ). Jis yra proporcingas turimos energijos  $E(t)$  ir per vieną svyravimų periodą  $T$  prarandamos energijos  $\Delta E_T = E(t) - E(t+T)$  santykiui:

$$Q = \frac{2\pi E(t)}{\Delta E_T} \quad (2.12)$$

Kai sistemos slopinimo faktorius  $\delta$  yra mažas ( $\omega_0 \gg \delta$ ),

$$Q \approx \frac{\omega_0}{2\delta}. \quad (2.13)$$

$Q$ -faktoriaus vertė lemia harmoninių svyravimų slopinimą bei priverstinių harmoninių svyravimų parametrus veikiant išorinėms jėgoms [35,36].

Norint palaikyti pastovią svyravimų amplitudę, reikia suteikti svyravimams išorinę jėgą  $F$ . Sakykime, kad sistemą veikianti išorinė jėga yra:

$$F(t) = A_0 m \cos \Omega t, \quad (2.14)$$

kur  $\Omega$  – svyravimų dažnis, o  $A_0$  – svyravimų amplitudė. Tada judėjimo lygtis įgyja pavidalą:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\delta \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t. \quad (2.15)$$

Šios lygties sprendinys yra:

$$z(t) = Z e^{-\delta t} \cos(\omega t + \varphi_0) + Z_0 \cos(\Omega t + \varphi) \quad (2.16)$$

pirmasis lygties 2.16 dešinės pusės narys yra toks pat kaip ir sprendinio (2.k) ir mažėja einant laikui  $t$ . Todėl kai  $t \gg 1/\delta$  sistema svyruoja tik dėl priverstinių svyravimų, kurie aprašomi antrojo (2.16) lygties dešinės pusės nario. Tokių svyravimų dažnis yra lygus virpinančiosios jėgos dažniui  $\Omega$ , svyravimų amplitudė  $Z_0$  ir fazės postūmis  $\varphi$ .

Jeigu be išorinės virpinančiosios jėgos  $F$  sistemą veiks dar viena išorinė jėga  $F_i$ , tai sistemos judėjimo lygtyje (2.15) atsiras dar vienas narys ir ji atrodys taip:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\delta \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t + \frac{F_i(z)}{m} \quad (2.17)$$

Mažų osciliacijų atveju (2.17) lygtį galima užrašyti, naujoje koordinačių sistemoje, kur  $z'(t) = z(t) - z_0$ , taip kad jos forma būtų lygiai tokia pati kaip ir lygtis (2.15):

$$\frac{d^2 z'}{dt^2} + 2\delta \frac{dz'}{dt} + \omega_0^2 z' = A_0 \cos \Omega t \quad (2.18)$$

Šia lygtimi aprašomų svyravimų parametrus galima perskaičiuoti perstūmus koordinačių sistemą. Tada sistemos svyravimų fazė pokytis bus:

$$\Delta \varphi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F_i}{\partial z} \quad (2.19)$$

Amplitudė pasikeis dydžiu:

$$\Delta A = \frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \frac{\partial F_i}{\partial z}, \quad (2.20)$$

o rezonansinis sistemos dažnis pakis dydžiu:

$$\Delta \omega_0 = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F_i}{\partial z} \omega_0 \quad (2.21)$$

Iš pastarųjų lygčių matome, kad svyruojanti sistema dėl išorinės jėgos  $F_i$  poveikio, patirs svyravimų fazės, amplitudės bei rezonansinio sistemos dažnio pokyčius. Šių svyravimų parametrų kitimu ir naudojasi SZM virpančio zondo metodai. Išorinės svyruojančią SZM zondo sistemą veikiančios jėgos paprastai būna Van der Valso, atomų stūmos, elektrostatinės, magnetinės ir t. t.

Paviršiaus topografija virpančiojo zondo metodu gaunama grįžtamuju ryšiu palaikant pastovią SZM zondo liežuvėlio svyravimų amplitudę, kurios kitimą lemia Van der Valso ir atomų tarpusavio stūmos jėgos, priklausančios nuo atstumo tarp zondo adatos ir bandinio paviršiaus atomų (2.5 pav). Kadangi zondo liežuvėlio svyravimų amplitudė išlaikoma pastovi, tai ir atstumas tarp zondo ir paviršiaus skenavimo metu turi būti pastovus, nes nuo šio atstumo priklauso zondą veikiančių jėgų dydis. Taip kilojant SZM zondą ir yra vizualizuojama paviršiaus topografija [37].

Kaip matyti iš (2.19) formulės, zondą veikiant išorine jėga  $F_i$  pakinta ne tik jo liežuvėlio svyravimų amplitudė, bet ir fazė. Fazinio vaizdavimo galimybė leidžia identifikuoti medžiagas esančias bandinio paviršiuje ir besiskiriančias savo sąveikos jėgomis su zondo adata. Tuo tikslu, matavimo metu registruojama ne tik zondo virpėjimo amplitudė, bet ir fazių skirtumas tarp zondą virpančiojo ( $F(t)$  lygtis (2.14)) ir zondo virpėjimo signalų. Fazių skirtumą lemia ne tik paviršiaus reljefas, bet ir mechaninės paviršiaus savybės (trinties, klampos, adhezijos jėgos), todėl galima išskirti įvairias medžiagas esančias paviršiuje ir besiskiriančias savo savybėmis.

### 2.2.5 Elektrinių jėgų mikroskopija

Šiek tiek modifikuotas virpančiojo zondo metodas leidžia užfiksuoti ir elektrostatines jėgas, kurias sukuria elektriniai krūviai, esantys bandinio

paviršiuje. Remiantis Kulono dėsnio du taškiniai krūviai  $q_1$  ir  $q_2$  tarp kurių yra atstumas  $x$ , veikia vienas kitą jėga  $F_K$ :

$$F_K \propto \frac{q_1 q_2}{x} \quad (2.22).$$

Kadangi jėga  $F_K$  daug silpniau ( $\sim 1/x$ ) priklauso nuo atstumo  $x$ , negu Van der Valso ir atominės stūmos jėgos (atitinkamai  $\sim 1/x^6$  ir  $\sim 1/x^{12}$ ), tai siekiant sumažinti pastarųjų jėgų įtaką SZM zondo liežuvėlio svyravimo parametrus, zondą galima pakelti. Tuo ir pagrįstas elektrinių jėgų mikroskopijos (EJM) metodas. EJM režime, elektriškai laidus zondo liežuvėlis virpinamas virš bandinio paviršiaus dažniu, artimu rezonansiniam, o elektrinio krūvio sukeltos Kulono jėgos  $F_K$ , keičia liežuvėlio rezonansinio dažnio vertę, t. y. traukos jėgos padaro liežuvėlį „minkštesnį“, o stūmos – „kietesnį“ [38]. Taip pat dėl  $F_K$  poveikio pakinta ir liežuvėlio svyravimų amplitudė bei fazė, kaip rodo (2.19) ir (2.20) formulės. Registruojant vieną iš šių parametrų nustatomas krūvių pasiskirstymas bandinio paviršiuje. Kaip jau buvo minėta, siekiant išvengti Van der Valso ir atominės stūmos jėgų įtakos, zondas pakeliamas nuo paviršiaus ir „seka“ jį tuo pačiu, pastoviu atstumu, todėl kiekviena vaizdo eilutė skenuojama po du kartus – pirmą kartą išmatuojama paviršiaus topografija, tada zondas pakeliamas ir sekant prieš tai išmatuotą paviršiaus topografijos liniją, matuojamas elektrinių jėgų pasiskirstymas paviršiuje.

### **2.3 Spektroskopiniai SZM metodai**

Visų spektroskopinių SZM metodų bendras bruožas yra tai, kad matavimo metu tiriamas ne paviršiaus plotas, o vienas jo taškas. Tuo tikslu mikroskopo zondas pastatomas virš tiriamojo bandinio paviršiaus taško ir keičiant vieną iš išorinių parametrų (prijungtą įtampą, zondo atstumą iki paviršiaus), registruojama bandinį apibūdinančių dydžių (elektrinės srovės, zondą veikiančios jėgos) kitimas. Šiame darbe naudotus metodus aptarsime plačiau.

#### **2.3.1 Tunelinių srovių spektroskopija**

Tunelinių srovių spektroskopijos (angl. STS) principas remiasi elektronų tuneliavimu tarp dviejų elektrodų (STM adatos ir bandinio) per oro tarpą. Tunelinę srovę šiuo atveju perneša elektronai, tuneliuojantys iš adatos į bandinį ir atvirkščiai. Jeigu abu elektrodai turi vienodą potencialą, tai tunelinė srovė bus lygi nuliui. Prie bandinio prijungus teigiamą potencialą, elektronai iš adatos tuneliuos į neužpildytas būsenas bandinyje, t. y. tekės tunelinė srovė. Teigiamą potencialą prijungus prie STM adatos, bandinio elektronai iš užpildytų būsenų tuneliuos į adatą ir vėl turėsime tekančią tunelinę srovę, tik priešinga kryptimi. Tunelinę srovę galima užrašyti, kaip elektroninių būsenų, esančių energijų intervale nuo 0 iki  $eV$ , sumą:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho(E)T(E, eV)dE \quad (2.23)$$

$T(E, eV)$  – elektronų perėjimo tikimybė,  $\rho(E)$  – elektroninių, turinčių energiją  $E$ , būsenų tankis bandinyje,  $E$  – elektronų energija tam tikroje būsenoje,  $eV$  – prie bandinio prijungtas potencialas elektronvoltais. Keisdami prie bandinio prijungtą potencialą, galime zonuoti elektronines būsenas esančias bandinyje. Tuo tikslu laidi STM adata pastatoma virš tiriamojo paviršiaus taško taip, kad tarp adatos ir bandinio tekėtų fiksuota tunelinė srovė, kuri, kartu su matavimo metu prijungta įtampa, lemia kokiu atstumu nuo bandinio paviršiaus atsidurs STM adata. Šią tunelinės srovės stiprio vertę nurodome mikroskopo valdymo programoje. Kai adata yra fiksuotu atstumu pakelta virš bandinio paviršiaus, grįžtamasis ryšys išjungiamas ir keičiama įtampa prijungta tarp STM adatos ir paviršiaus, o tuo pačiu metu matuojama, tarp jų tekanti, tunelinė srovė. Siekiant, kad matuojamos srovės vertės nepriklausytų nuo matavimo būdo, matavimo įtampos keitimas buvo atliekamas tuo pačiu greičiu tiek didinant įtampą, tiek ją mažinant.

### 2.3.2 Atominių jėgų spektroskopija

Šis metodas remiasi sąveikos jėgų, tarp SZM zondo adatos ir bandinio paviršiaus, matavimu, keičiant zondo atstumą iki paviršiaus. Artinant zondą

prie paviršiaus, didėja zondo adatos spaudimo jėga į bandinį  $F_H$ , kurią, remiantis Huko dėsniumi, galima užrašyti taip:

$$F_H = -k \cdot x. \quad (2.24)$$

Čia  $k$  – tamprumo konstanta, kurią lemia zondo liežuvėlio medžiaga (dažniausiai Si) ir geometrija, o  $x$  – zondo atstumas iki bandinio paviršiaus. Kaip matyti iš (2.24) formulės  $F_H$  tiesiškai priklauso nuo  $x$ , todėl keisdami zondo atstumą iki bandinio, pastarojo paviršių veiksime vis kita jėga  $F_H$ . Bandinio paviršiaus atsaką į spaudimą SZM zondo adata galima užregistruoti, kaip zondo liežuvėlio atsilenkimą  $h$ , kuris, elastinių deformacijų srityje, yra tiesiog proporcingas adatą veikiančiai jėgai  $F$ :

$$F = c \cdot k \cdot h. \quad (2.25)$$

Proporcingumo konstanta  $c$  nustatoma eksperimentiškai, ant kieto bandinio (pvz. Si) paviršiaus. Apytikslė zondo liežuvėlio tamprumo konstantos  $k$  vertė pateikiama zondų gamintojų, o tikslesnė jos vertė yra nustatoma remiantis šiluminiu triukšmu [39]. Taigi keičiant zondo atstumą iki bandinio paviršiaus ir žinant (2.25) lygties dešinės pusės parametrų vertes, galime nustatyti sąveikos jėgas tarp zondo adatos ir bandinio paviršiaus. Jeigu tarp zondo adatos ir bandinio paviršiaus veiktų tik Van der Valso traukos ir tarpatominės stūmos jėgos,  $F(x)$  priklausomybės forma būtų tokia pati, kaip pavaizduota 2.5 pav. apačioje [40]. Realiomis sąlygomis zondo adatos ir bandinio sąveiką paprastai lemia įvairios jėgos (susijusios su vandens sluoksniu paviršiuje, cheminiais ryšiais, adhezija ir kt. [40]), todėl šios  $F(x)$  priklausomybės, matuojamos atominių jėgų mikroskopu (dar vadinamos jėgos-atstumo kreivėmis) yra sudėtingesnės. Jėgos-atstumo kreivių analizė leidžia nustatyti bandinio mechanines savybes, kietumą, atsparumą deformacijai, veikiančias adhezinės jėgas ir kt. pasirinktame paviršiaus taške.

### 2.3.3 Paviršiaus taškinių elektros srovių spektroskopija

Šis metodas remiasi elektros srovių matavimu bandinio paviršiuje, kai keičiamas potencialas, prijungtas tarp SZM zondo ir bandinio. Matavimams

naudojamas TUNA modulis, kuris leidžia atlikti elektrinių savybių matavimus pasirinktuose paviršiaus taškuose. Šių matavimų metu pirmiausiai vizualizuojama paviršiaus topografija (kontaktiniu metodu) kartu su TUNA elektrinės srovės pasiskirstymu paviršiuje. Turint šiuos duomenis apie bandinio paviršių pasirenkami taškai, kuriuose matuojama tarp zondo ir bandinio tekančios elektrinės srovės priklausomybė nuo pridėtos įtampos, t. y. matuojama voltamperinė charakteristika (VACH). VACH matavimo metu zondas prispaudžiamas prie bandinio jėga, kurios vertę pasirenkame valdymo programoje, o šios jėgos vertė yra patikrinama prieš kiekvienos VACH matavimą. Tarp SZM zondo adatos ir bandinio paviršiaus susidaro potencinis barjeras, kurio tipas (Šotki, MOS) priklauso nuo medžiagų iš kurių sudaryta adata ir bandinys. Taigi, kad atsirastų elektrinė srovė, elektronai turi įveikti pastarąjį barjerą, o tai padaryti galima arba tuneliavimo būdu arba dėl aktyvacijos. Kadangi išorine įtampa keičiame elektronų energijos spektrą, tai tuo pačiu zonduojame užpildytas elektronines būsenas.

Vienos VACH matavimo laikas buvo išlaikomas pastovus visiems tiriamiesiems bandiniams ir buvo lygus 10 s. Matavimo įtampa buvo didinama ir mažinama tuo pačiu greičiu, kuris priklausė nuo matavimo įtampos intervalo (maksimalus įtampų intervalas  $\pm 12\text{V}$ ).

#### **2.4 Paviršiaus modifikavimas SZM metodais. Elektrinio lauko poveikio paviršiui tyrimai**

Tiriamasis paviršius elektriniu lauku buvo paveikiamas naudojant SZM su prijungtu TUNA moduliui. Elektrinio lauko prijungimas viename taške buvo realizuojamas analogiškai, kaip ir matuojant TUNA VACH, tik matavimo įtampa nekeičiama, o išlaikoma pastovi ir individualiai pasirenkamas įtampos pridėjimo laikas (paprastai nuo 0,3 s iki 100 s). Prieš elektrinio lauko prijungimą ir po jo būdavo nuskenuojamas bandinio paviršius bei vizualizuojama paviršiaus topografija ir tam tikros kitos savybės, pvz. laidumo pasiskirstymas. Lyginant rezultatus gautus prieš įtampos pridėjimą ir po

pridėjimo buvo sprendžiama apie elektrinio lauko poveikį tiriamajam bandiniui.

## **2.5 Programinė įranga**

Duomenims apdoroti ir vizualizuoti buvo naudojama Veeco programa Nanoscope, kuri ne tik apdoroja duomenis, bet ir valdo patį mikroskopą bei kompanijos Image Metrology sukurta programa Scanning Probe Image processor (SPIP).

## **2.6 Dujų įvedimas į atmosferą**

Pakitusios atmosferos poveikis įvairioms tiriamųjų bandinių savybėms buvo tiriamas naudojant atmosferines kameras. Šiame darbe buvo naudojamos dviejų tipų atmosferinės kameros – viena jungiama prie SZM galvutės, kita „enosies“, į kurią montuojami bandiniai paruošti dirbti, kaip dujų jutikliai. SZM atmosferinėje kameroje tyrimai buvo atliekami kambario temperatūroje, o „enosies“ kameroje tiriamasis dujų poveikiui jautrus paviršius būdavo kaitinamas kaitintuvų, sumontuotų ant dujų jutiklių, pagalba iki 500 K – 730 K temperatūros. Į kameras buvo tiekiami iš anksto sudaryti dujų mišiniai, arba vienos rūšies dujos, o atmosferos sudėtis palaikoma tiekiant dujas pastoviu srautu elektromechaninių valdiklių pagalba. Kinetikos tyrimams buvo naudojamas specialus perjungiklis leidžiantis akimirksniu perjungti vieno dujų srautą kitu.

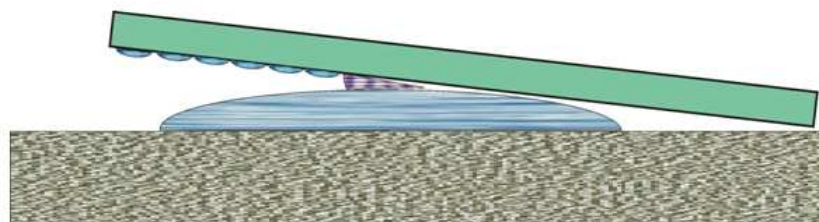
## **2.7 Hibridinių darinių formavimas**

Molekuliniai sluoksniai kietojo kūno paviršiuje buvo formuojami nusodinant juos iš koloidinių tirpalų. Koloidiniai tirpalai buvo ruošiami ir biomolekuliniai objektai sintetinami Biochemijos institute. Paviršiaus, ant kurio buvo lašinamas tirpalas, temperatūra buvo lygi kambario temperatūrai (+ 20 °C). Užlašinus koloidinio tirpalo lašą (1-10 µl), bandinys buvo džiovinamas pasirinktą laiką (nuo 120 iki 1500 s) kambario temperatūroje – atliekama imobilizacija. Po imobilizacijos bandinys buvo plaunamas distiliuotu vandeniu, taip pašalinant



tirpale buvusias, tirpalo stabilizavimui reikalingas komponentes (dažniausiai įvairias druskas), kurios labai apsunkina paviršiaus vizualizavimą SZM. XPS matavimais patvirtinta, kad toks plovimas labai efektyviai pašalina neprikibusias koloidinio tirpalo komponentes, o padėklas lieka padengtas biomolekuliniu sluoksniu [41]. Po plovimo distiliuotu vandeniu, bandiniai buvo talpinami į specialią krosnį, kurioje hepafiltrų pagalba palaikoma švari aplinka ir džiovinami 293 K temperatūroje.

Siekiant suformuoti plonesnius biomolekulinius sluoksnius, buvo naudojamas originalus metodas tirpalą inkubuojant tarp dviejų plokštelių (2.8 pav.). Sluoksnių formavimas buvo atliekama tokia seka: 1) ant kietos plokštelės buvo užlašinamas tirpalo lašas; 2) prispaudžiama kita plokštele iš viršaus ir inkubuojama; 3) abi plokštelės atplėšiamos ir nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir prieš matavimus išdžiovinamos. Ant viršutinės plokštelės paprastai susiformuodavo plonesnis biomolekulinis sluoksnis lyginant su sluoksniu ant apatinės plokštelės, todėl SZM matavimuose buvo naudojami sluoksniai susiformavę ant viršutinių plokštelių.



2.8 pav. Koloidinio tirpalo lašo paskleidimas paviršiuje naudojant kitą padėklą prispaudžiamą iš viršaus.

### **3. Nanometrinių metalo oksido sluoksnių atsako į dujas ryšys su sluoksnio sandara ir savybėmis**

#### **Įvadas**

Metalo oksidų elektrinis atsakas į dujas priklauso tiek nuo sąveikos tarp dujų ir paviršiaus, tiek nuo ryšio tarp paviršiaus savybių ir sluoksnio elektrinio laidumo [31, 32]. Saviti atsako priklausomybių aspektai dažnai leidžia pasirinkti efektyviausias technologines priemones MO plėvelių savybėms kryptingai keisti taip, jog dujoms jautrūs parametrai būtų modifikuojami pagal praktinio taikymo poreikius. Dėl to svarbu iširti bei aprašyti medžiagos ir procesų charakteristikų sąryšius.

Yra žinoma [31], jog dujų sąveika su paviršiumi iš esmės yra lemiamą adsorbcijos-desorbcijos centrų charakteristikomis ir jų tankiu ant kietojo paviršiaus, tai, tuo pasinaudojant, MO paviršiuje vykstančius procesus yra įprasta keisti paviršių modifikuojančiais metalais. Literatūroje [42,43] tokio paviršiaus modifikavimo mechanizmai dažniausiai yra siejami su katalitinių metalų įtaka (i) paviršiaus cheminėms reakcijoms, (ii) paviršinių defektų, kurie lemia dujų adsorbciją, charakteristikoms ir (iii) paviršiaus elektrinėms savybėms. Kita vertus, paviršiaus savybės ženkliai priklauso ir nuo paties MO sluoksnio struktūros bei sudėties. Kadangi sluoksnio augimo metu keičiasi tiek sluoksnio sudėtis, tiek jo struktūra, dujoms jautrių MO sluoksnių savybes galima būtų kryptingai pasirinkti, keičiant auginimo trukmes, t.y. MO plėvelės storį. Nors, remiantis įvairiais sluoksnių auginimo tyrimais, pagrįstai galima tikėtis dujoms jautrių sluoksnių charakteristikų priklausomybės nuo šio parametro, tačiau detalių tokio ryšio tyrimų iki šiol nebuvo atlikta.

Šiame skyriuje panagrinėsime plonųjų (iki 40 nm storio) SnO<sub>x</sub> sluoksnių morfologiją, elektrines savybes bei šių sluoksnių varžos atsako į dujas ypatumus.

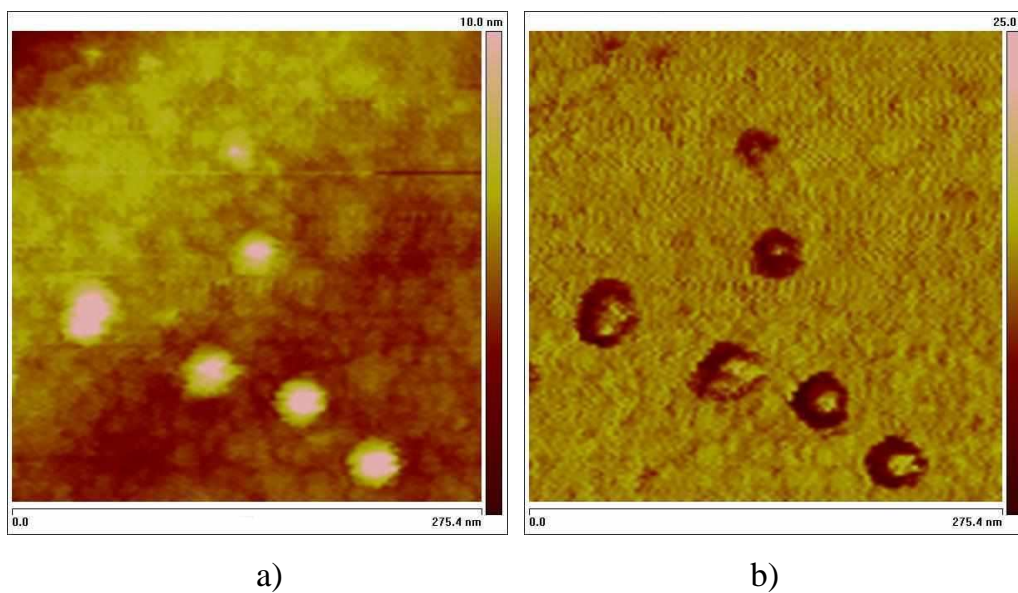
#### **3.1 MO sluoksnių auginimas**

Šiuose tyimuose naudoti MO sluoksniai buvo formuojami ant Si padėklo su elektriškai izoliuojančiu kelių šimtų nanometrų SiO<sub>2</sub> sluoksniu. Izoliuojantis SiO<sub>2</sub> buvo naudojamas siekiant išvengti MO sluoksnio šuntavimo elektriškai laidžiu Si padėklu. MO užnešimas ant padėklo buvo vykdomas magnetroninio dulkinimo metodu deguonies argono atmosferoje, kurios sudėtis buvo palaikoma pastovi visiems MO sluoksniams ir buvo lygi Ar:O<sub>2</sub> = 4:1. Atstumas tarp padėklo ir taikinio garinimo metu taip pat buvo palaikomas pastovus ir buvo lygus 5 cm. Magnetrono galios tankis, visiems formuotiems MO sluoksniams, buvo palaikomas apie 0.8 W/cm<sup>2</sup>. Tyrimams buvo užaugintos serijos vienodų sluoksnių, besiskiriančių tikta garinimo trukme, nuo kurios priklauso susiformavusio sluoksnio vidutinis storis.

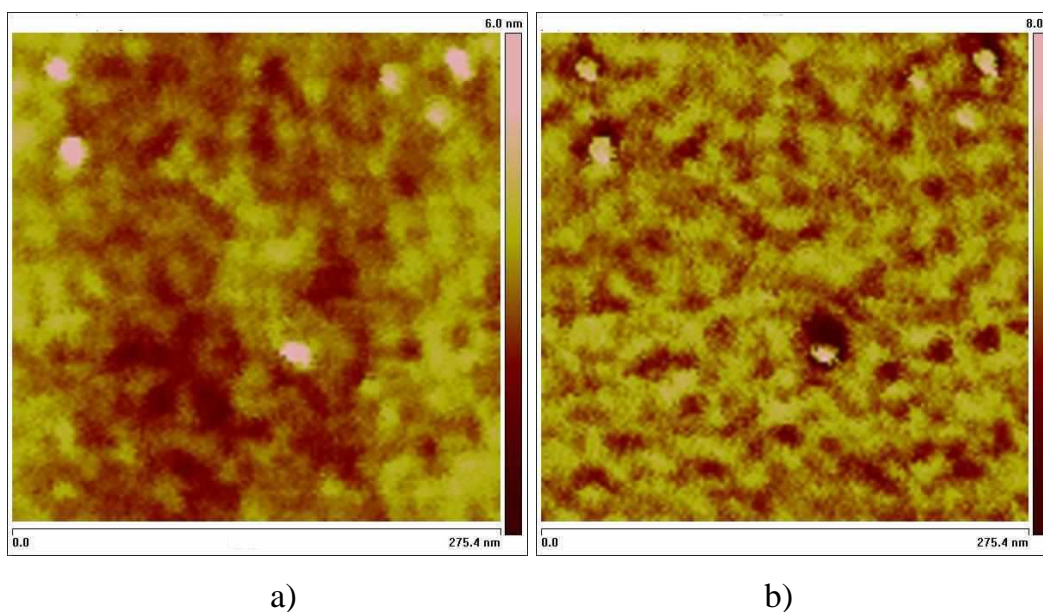
### **3.2 SnO<sub>x</sub> sluoksnių morfologijos priklausomybė nuo sluoksnio storio.**

Plonųjų SnO<sub>x</sub> sluoksnių morfologija buvo tiriama SZM metodais. Tyrimams buvo naudojami sluoksniai, kurių vidutinis storis buvo nuo 2 nm iki 40 nm.

3.1 pav. parodyta 2 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiaus topografijos ir SZM fazės atvaizdai, išmatuoti virpančiojo zondo metodu. Paviršiaus topografijoje matome lygų paviršių su netolygiai išsidėsčiusiomis aukštesnėmis vietomis (šviesūs taškai 3.1 pav. a). Kadangi SnO<sub>x</sub> sluoksnis buvo augintas ant elektriškai izoliuojančio SiO<sub>2</sub> padėklo, o jo elektrinė varža yra baigtinė (vertė svyruoja apie 10 MΩ), tai reiškia, kad SiO<sub>2</sub> paviršiuje SnO<sub>x</sub> sluoksnis sudaro elektrinį ryšį nuo vieno, varžos matavimui skirto, elektrodo iki kito. Aukštesnės sluoksnio vietos (toliau vadinsime salomis), matomos 3.1 pav. (a), yra nutolusios tarpusavyje per dešimtis ir šimtus nanometrų, todėl elektrinė srovė tik per jas tekėti negali, o baigtinė varža gali atsirasti tik dėl laidaus SnO<sub>x</sub> sluoksnio, kuris matomas tarp salų. SZM fazinis vaizdas 3.1 pav. (b) rodo, kad tik aukštesnių sluoksnio vietų trinties-kietumo savybės skiriasi (tą rodo skirtinga sluoksnio ir salų spalva), o tarp jų esantis sluoksnis yra tolygus. Iš to galime daryti išvadą, kad elektrinį laidumą duodantis SnO<sub>x</sub> sluoksnis yra ištisinis.



3.1 pav. 2 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiaus topografija (a) ir SZM fazinis vaizdas (b).

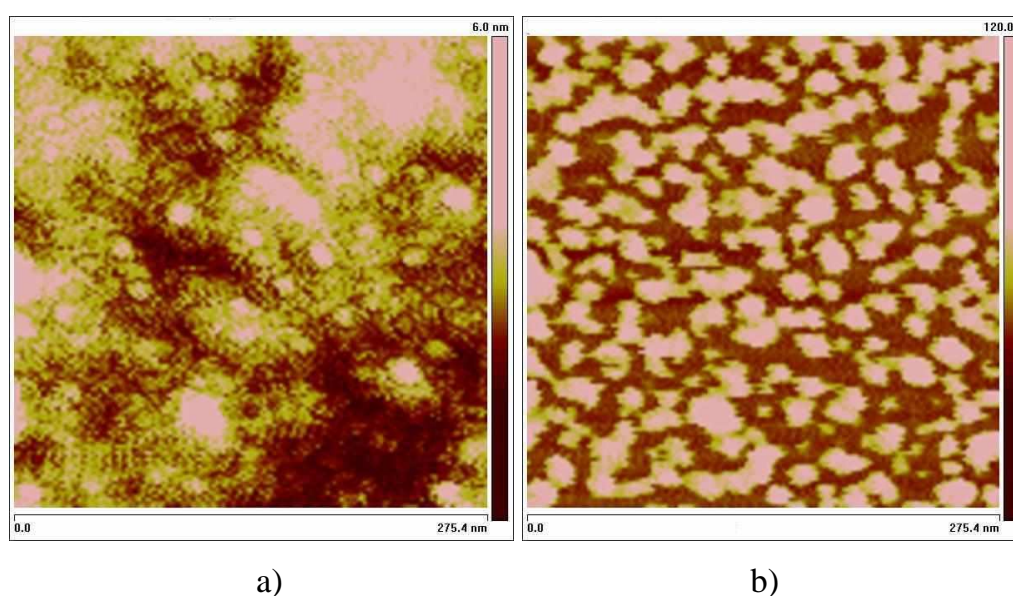


3.2 pav. 6 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiaus topografija (a) ir SZM fazinis vaizdas (b).

Laikant, kad salos ir tarp jų esantis sluoksnis sudarytas iš tos pačios medžiagos (SnO<sub>x</sub>), iš fazinio SZM atvaizdo (3.1 pav. b) matomi skirtumai rodo, kad turi skirtis šių medžiagų struktūra. Todėl manoma, kad salos turi kristalinę struktūrą, o tarp jų esantis sluoksnis yra amorfinis. Ši prielaida

remiasi tuo, kad  $\text{SnO}_x$  sluoksnis yra užaugintas ant  $\text{SiO}_2$ , kuris nėra kristalinis, todėl  $\text{SnO}_x$  sluoksnis negali būti epitaksinis.  $\text{SnO}_x$  sluoksnis gali formuotis polikristalinis, bet SZM tyrimai rodo, kad taip nėra. Todėl lieka vienintelis galimas variantas, kad iki 2 nm storio sluoksnio struktūra yra amorfinė arba mišrios kristalinės struktūros.

Kai  $\text{SnO}_x$  sluoksnių vidutinis storis  $d_f > 2$  nm, paviršiaus topografijoje stebime didėjančią salų tankį ir skaičių, lyginant su  $d_f = 2$  nm sluoksniais. 3.2 pav. (a) parodyta  $d_f = 6$  nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio topografija, 275,4 nm x 275,4 nm plote, aukščio skalė yra 6 nm. 3.2 pav. (b) yra to paties ploto SZM fazinis vaizdas, fazės postūmio skalė yra  $8,0^\circ$ . Lyginant 2 nm ir 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršius galime pastebėti, kad 3.1 pav. matytos salos praktiškai išnyko arba sumažėjo ir susiliejo su bendru fonu, o visas sluoksnis tampa panašus į tinklą. Tinklo struktūra aiškiausiai matoma  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiaus SZM faziniame vaizde (3.2 pav. b). Tinklo akių skersmuo yra apie 10-20 nm.

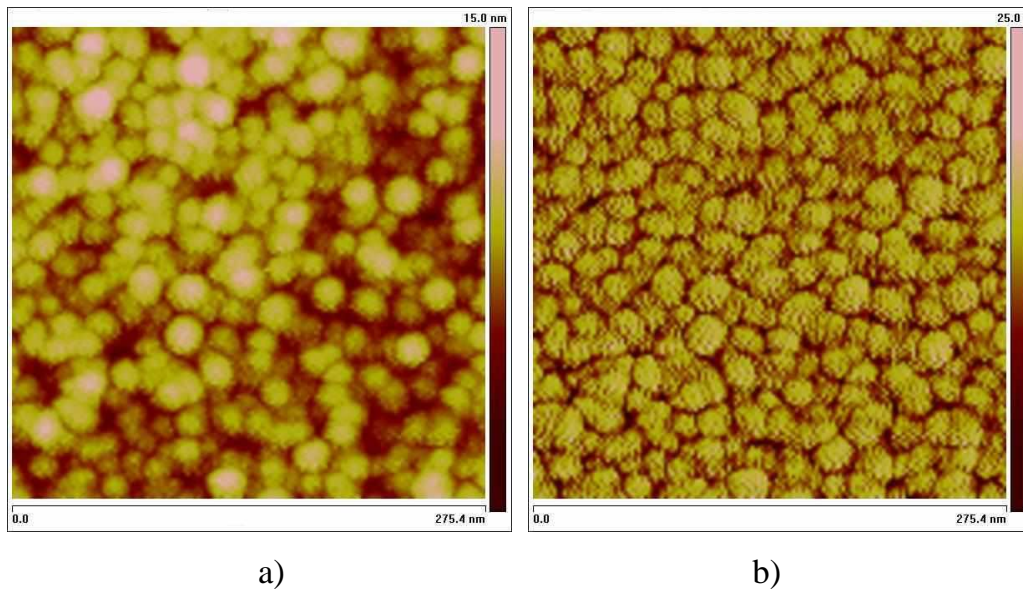


3.3 pav. 10 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiaus topografija (a) ir SZM fazinis vaizdas (b).

3.3 pav. (a) pavaizduota  $d_f = 10$  nm storio  $\text{SnO}_x$  paviršiaus topografija, 275,4 nm x 275,4 nm plote, aukščio skalė yra 6 nm. Čia matome ypatingai tankiai išsidėsčiusias salas, bet jų sudaromas sluoksnis nėra ištisinis. Tą

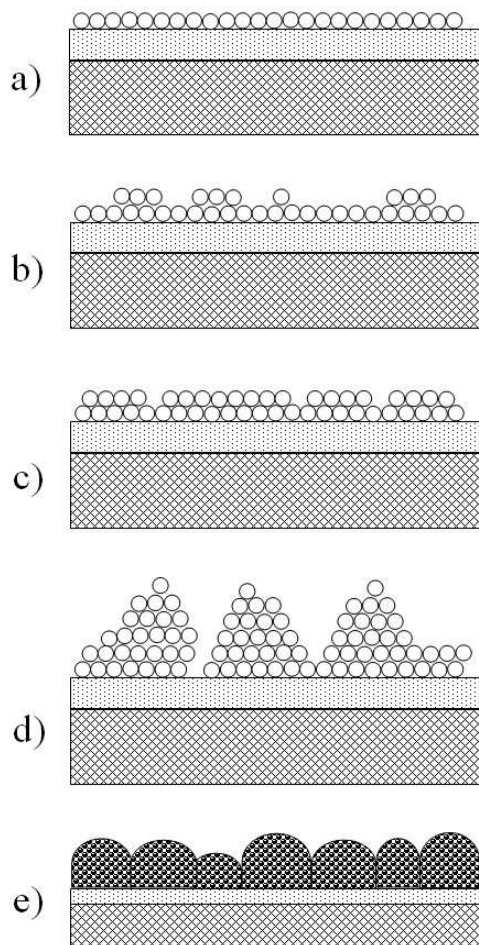


vaizdžiai iliustruoja SZM fazinis vaizdas 3.3 pav. (b). Jame matome dominuojančius du SZM zondo liežuvėlio svyravimų fazės postūmius – šviesios ir tamsios spalvų. Šviesi spalva atitinka salas, o tamsi yra paviršiaus zonos esančios tarp salų.



3.4 pav. 30 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiaus topografija (a) ir SZM fazinis vaizdas (b)

Nuo 20-25 nm storio, SnO<sub>x</sub> sluoksniai jau tampa polikristaliniai. 3.4 pav. iliustruoja 30 nm storio sluoksnio paviršių. 3.4 pav. (a) parodytas 275,4 nm x 275,4 nm ploto topografija, aukščio skalė yra 15 nm. Čia matyti tolygiai kristalitais pasidengęs paviršius. Kristalitų skersmuo svyruoja ribose nuo 10 nm iki 25 nm. Ištinę kristalitų sluoksnį patvirtina ir SZM fazinis vaizdas (3.4 pav. b). Jame matome faktiškai vienodą zondo liežuvėlio svyravimų fazės postūmį, visame paviršiuje. Tamsesnę spalvą stebime tik ribose tarp kristalitų, bet ją galima paaiškinti matavimo metodikos ypatumais, o ne besiskiriančiomis medžiagos savybėmis. Kristalito paviršiaus kontakto su SZM zondo adata plotas, skiriasi nuo sąveikos ploto riboje tarp kristalitų. Dėl šio skirtumo atsiranda svyravimų fazės pokytis esant toms pačioms medžiagos trinties-kietumo savybėms.



3.5 pav.  $\text{SnO}_x$  sluoksnio formavimosi schema: a) monosluoksnio susidarymas; b) salų formavimasis; c) salų jungimasis; d) lašų atsiradimas; e) polikristalinis sluoksnis.

Remiantis SZM matavimų rezultatais galime nustatyti plonųjų (iki 40 nm storio)  $\text{SnO}_x$  sluoksnių augimo, ant Si su elektriškai izoliuojančiu  $\text{SiO}_2$ , modelį. 3.5 pav. parodytos pagrindinės sluoksnio augimo stadijos, kurių galima tikėtis, remiantis žinomais sluoksnio formavimosi augimo metu modeliais [44]. Žinoma, jog pradiniam sluoksnių augimo etape, kol ant padėklo paviršiaus nusodintų dalelių tankis yra artimas nuliui, formuojasi praktiškai tolydus monosluoksnis, kaip tai yra iliustruota 3.5 pav. (a). Augant antrajam monosluoksniui, ištisinis sluoksnis, dėl paviršiaus įtempimų, suyra ir formuojasi izoliuotos „salos“ (3.5 pav. b). Didėjant garinamos medžiagos (Sn ir O) tankiui padėklo paviršiuje, izoliuotos salos plečiasi ir tankėja (3.5 pav. c).

Vėliau paviršius darosi vis nelygesnis, formuojasi aukštesnės salos (3.5 pav. d), negu buvo 3.5 pav. (b) ir (c) parodytuose augimo stadijose. Tokių, sąlyginai aukštų, salų (pavadinkime jas lašais) atsiradimą, galima paaiškinti didėjančiomis paviršiaus įtempimų jėgomis. Kai vidutinis SnO<sub>x</sub> sluoksnio storis pasiekia 15-20 nm, yra stebima polikristalinės struktūros sluoksnio formavimosi stadija (3.5 pav. e) ir visų tirtų storesnių už 20 nm SnO<sub>x</sub> sluoksnių struktūra buvo polikristalinė.

Sluoksnių paviršiaus topografijai, išmatuotai SZM, charakterizuoti pasinaudota spektrinio tankio pasiskirstymo funkcija (PSD), kuri atvaizduoja paviršiaus šiurkštumo amplitudę kaip erdvinių dažnių funkciją. PSD aprašoma formule [45]:

$$P(f) = PSD(f) = \frac{2d_0}{N} \left| \sum_{n=1}^N z(n) e^{\frac{i2\pi}{N}(n-1)(m-1)} \right|^2, \quad (3.1)$$

kur

$$f = \frac{m-1}{Nd_0}, \quad (3.2)$$

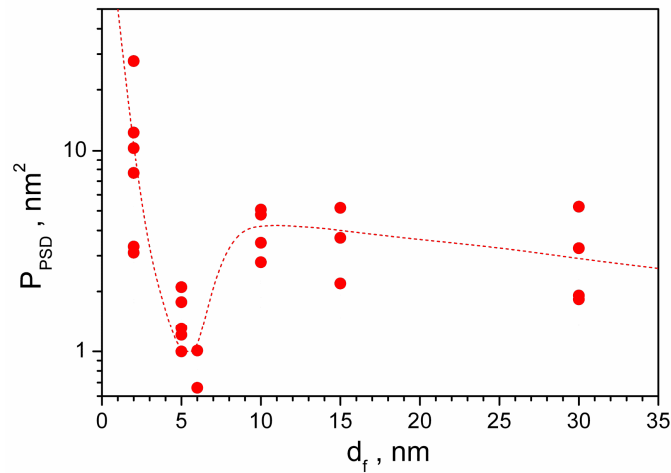
čia  $d_0$  – skenavimo žingsnis,  $N$  – taškų skaičius linijoje,  $L$  – skenavimo linijos ilgis,  $f$  – reljefo skaitmeninio atvaizdo dažnis,  $z(n)$  – paviršiaus aukštis taške  $n$ . Mūsų atveju buvo nuskenuota kelios serijos skirtingo storio SnO<sub>x</sub> paviršiaus plotų su  $L = 1 \mu\text{m}$ , o  $N = 512$ . Įvairaus storio sluoksnių skenavimams naudotas tas pats zondas, kad jo adatos galo skersmuo būtų vienodas visiems tiriamiems sluoksniams ir gauti skirtumai tarp sluoksnių priklausytų tik nuo sluoksnio morfologijos, bet ne nuo SZM zondo adatos galo skersmens.

Suintegravę (3.1) funkciją pagal visus  $f$ , turime integralinį spektrinį tankį  $P_{PSD}$ , kuris apibudina paviršiaus šiurkštumą, t. y. kuo didesnis  $P_{PSD}$ , tuo grubesnis paviršius. Kvadratinė šaknis ištraukta ir  $P_{PSD}$  vertės yra lygi aukščio kitimo vidutiniam kvadratiniam nuokrypiui  $RMS$ , kuris yra aprašomas formule:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (z_i)^2}{N}}. \quad (3.3)$$



Čia  $Z_i$  yra atskiro paviršiaus taško aukštis, kur  $i$  kinta nuo 1 iki  $N$ , o  $N$  šių taškų skaičius.



3.6 pav.  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiaus spektrinio tankio pasiskirstymo funkcijos (PSD) priklausomybė nuo sluoksnio storio  $d_f$ .

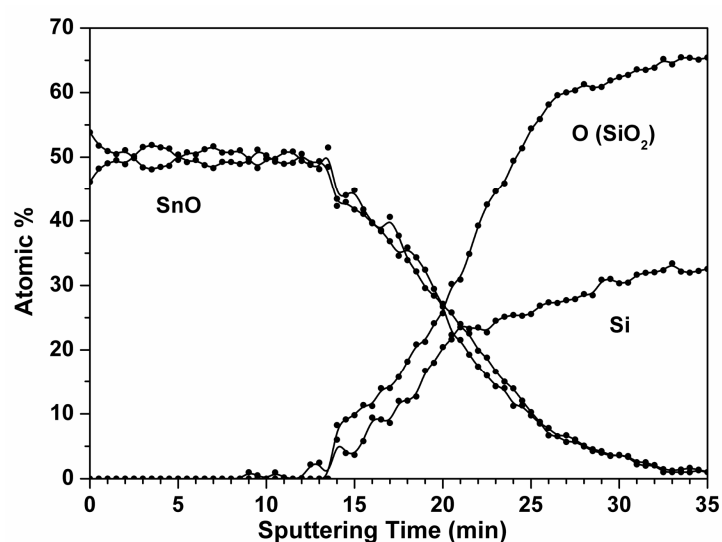
3.6 pav. parodyta plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiaus topografijos  $P_{PSD}$  priklausomybė nuo sluoksnio storio  $d$ . Šioje priklausomybėje matomas aštrus minimumas ties  $d = 5-6$  nm, o tai reiškia, kad šių storių sluoksniai yra lygiausi iš storių intervalo 2-40 nm. Šį minimumą galima paaiškinti jau anksčiau minėtu salų tinklo susidarymu, kuris 5-6 nm storio sluoksniuose pasidaro praktiškai ištisiniu.

### 3.3 Cheminės $\text{SnO}_x$ sluoksnių sudėties XPS analizė

Įvairaus storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnių cheminė sudėtis buvo iširta Rentgeno stimuliuotos fotoemisijos spektroskopiniu (XPS) metodu.

3.7 pav. parodyta XPS linijų intensyvumo kitimas 15 nm  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje nuo joninio ėsdinimo laiko  $\text{Ar}^+$  jonais. Tokiu ėsdinimu gaunamas cheminės sudėties profilis sluoksnyje. Kaip seka iš 3.7 pav. rezultatų, atominis Sn ir O santyks yra 1:1. Tačiau reikia pažymėti, jog detali Sn3d5 linijos analizė parodė, jog ją dažniausiai sudaro praktiškai viena smailė, kuri atitinka energiją maždaug  $485.4 \pm 0.2$  eV. Ši smailė yra priskiriama  $\text{Sn}^{2+}$  būsenai, iš kur seka, jog mūsų tirti sluoksniai yra SnO sluoksniai. Iš 3.7 pav. matyti, kad sluoksnio

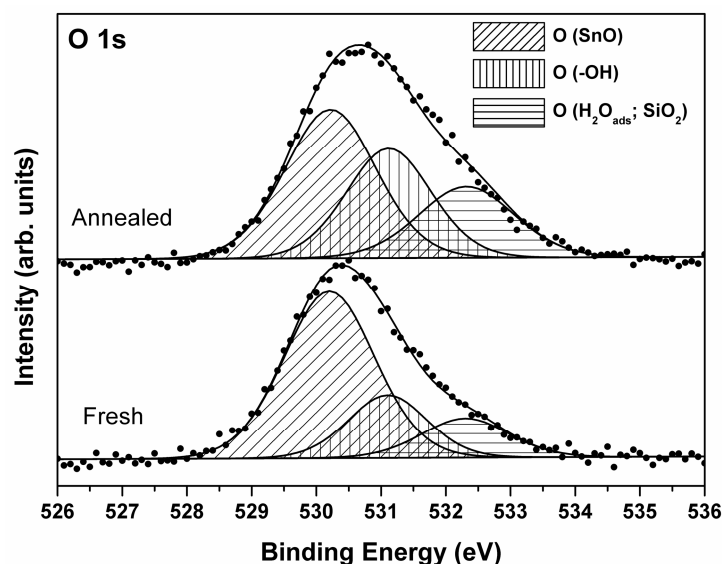
paviršiuje esanti atominės sudėties proporcija yra 55:45, t. y. didesnė už 1 , o tai gali būti paaiškinta tuo, kad tik dalis paviršinio deguonies turi būti priskirta junginiui SnO. Kita dalis deguonies būsenų yra priskiriama kitiems XPS detektuotiems junginiams. Ši teiginį patvirtina detali XPS spektrinių linijų analizė. Lyginant skirtingų storių tirtus sluoksnius SnO<sub>x</sub> iš storių intervalo 2 nm -30 nm, galima teigti, jog jų cheminė sudėtis praktiškai nesiskyrė. Kadangi cheminė sudėtis SnO<sub>x</sub> sluoksniuose nepriklauso nuo sluoksnio storio, tai galima laikyti, kad įvairių parametru priklausomybė nuo storio nėra susijusi su cheminės sudėties kitimu sluoksnyje.



3.7 pav. Rentgeno stimuliuotos fotoemisijos spektro (XPS) linijų intensyvumo kitimas nuo joninio ėsdinimo laiko 15 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksniuose ant SiO<sub>2</sub>/Si plokštelės, paviršių ėsdinant Ar<sup>+</sup> jonais.

Dujoms jautrių MO sluoksnių ilgalaikė sąveika su atmosferos deguonimi gali pakeisti sluoksnių sudėties stochiometriškumą ypač, kai tų sluoksnių temperatūra ženkliai viršija kambario temperatūrą > 290 K. Siekiant įvertinti kaip atkaitinimas pakeičia SnO<sub>x</sub> sluoksnių cheminę sudėtį buvo išmatuotos O 1s linijos 15 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje iš karto užauginus sluoksnį ir po atkaitinimo 600 K temperatūroje apie 12 val. Deguonies būsenų kitimą dėl atkaitinimo iliustruoja 3.8 pav., kuriame taškai vaizduoja eksperimento rezultatus, o linijos – teorinio modelio pagrįsto skaičiavimo kreives. Skirtingai

užbrūkšniuoti plotai vaizduoja individualioms deguonies būsenoms priskiriamas XPS spektro smailes: alavo oksidas (O (SnO)), OH grupė (O (-OH)) ir molekulinis vanduo ir/arba SiO<sub>2</sub> (O (H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> : SiO<sub>2</sub>)). Iš eksperimentinio palyginimo prieš ir po atkaitinimo seka, jog po atkaitinimo padidėjo hidroksilo grupių komponentė SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje. Trečiosios O 1s komponentės, kuri ką tik užaugintuose sluoksniuose priskiriama adsorbuotam vandeniui, intensyvumas po atkaitinimo taip pat padidėja. Detali XPS spektrų analizė įrodo, jog visos deguonies būsenos, kurias atitinka O 1s linija ties 532.4 eV, po atkaitinimo turi būti priskirtos padėklą izoliuojančiam junginiui SiO<sub>2</sub>, kurio kiekis iš XPS analizės gautoje tirtų sluoksnių sudėtyje yra įvertinamas pagal linijos Si 2p intensyvumą. Galima manyti, jog SiO<sub>2</sub> atitinkančių XPS linijų intensyvumas atkaitintuose sluoksniuose susijęs su pasikeitusia SnO<sub>x</sub> sluoksnio morfologija, t.y. sluoksnio storio netolygumo padidėjimu, bet tiriant atkaitintų ir neatkaitintų SnO<sub>x</sub> sluoksnių paviršius SZM skirtumo tarp atkaitintų ir neatkaitintų sluoksnių nebuvo pastebėta, dėl ko šis XPS spektrų pokytis nėra galutinai paaiškintas šiame tyrimų etape.

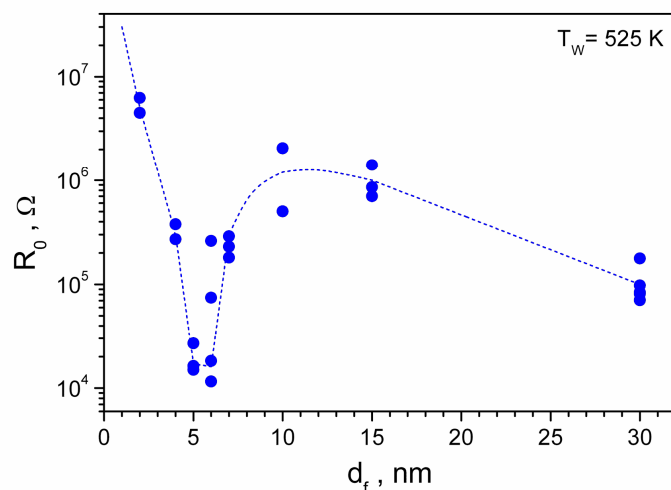


3.8 pav. XPS O 1s linijos išmatuotos 15 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksniuose iš karto užauginus („Fresh“) ir po specialaus atkaitinimo („Annealed“).

### 3.4 SnO<sub>x</sub> sluoksnių varžos priklausomybė nuo storio ore

100 nm - 1 μm storio SnO<sub>x</sub> sluoksniams būdinga tai, kad elektrinė varža būna tuo didesnė, kuo plonesnis yra alavo oksidų sluoksnio storis [46]. Šie SnO<sub>x</sub> sluoksniai dažniausiai būna polikristalinės struktūros ir „siauriausia“ vieta tekėti srovei yra sandūros tarp granulių. Granulių sandūroje susidaro potencinis barjeras elektronams, kurio dydis priklauso nuo granulių supakavimo tankio. Kuo tankiau supakuotos granulės, tuo didesniu paviršiaus plotu jos siejasi tarpusavyje, o tuo pačiu turime ir mažesnę tokio sluoksnio varžą [47]. Sluoksniui storėjant, formuojasi vis daugiau besiliečiančių tarpusavyje granulių, o tai sumažina sluoksnio elektrinę varžą, todėl storesniems sluoksniams užaugintiems ant izoliacinių padėklų yra būdinga mažesnė elektrinė varža.

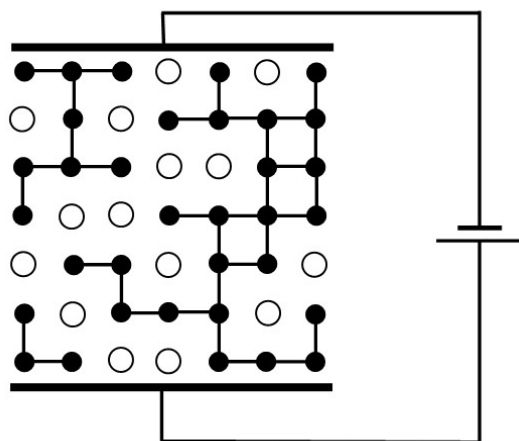
Plonųjų (iki 30 nm storio) SnO<sub>x</sub> sluoksnių elektrinės varžos priklausomybė nuo sluoksnio storio nėra tokia pati kaip sluoksnių, kurių storis yra 100 nm-1 μm. Elektrinės varžos priklausomybę nuo SnO<sub>x</sub> sluoksnio storio ore iliustruoja 3.9 pav. Iš paveikslėlio matyti, kad varžos priklausomybė nuo sluoksnio storio pasižymi ryškiu varžos sumažėjimu sluoksnio storiui esant 4-7 nm. Toks minimumas stebimas keliose skirtingu metu užaugintose SnO<sub>x</sub> sluoksnių serijose ir būdingas temperatūrų intervale nuo 525 K iki 720 K.



3.9 pav. SnO<sub>x</sub> sluoksnių, užaugintų magnetroninio dulkinimo būdu ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo, elektrinės varžos priklausomybė nuo sluoksnio storio švariame ore, 525 K temperatūroje.

Tokius varžos kitimo dėsningumus galima paaiškinti susiejant jau aptartą morfologijos kitimą augant sluoksniui, su elektriškai laidžių kanalų evoliucija, augant sluoksniui, kuri paremta perkoliacijų teorija. Remiantis šia teorija [48], laikoma, kad modeliuojamas paviršius yra atsitiktinai padengtas užpildytais arba neužpildytais elementais. Tikimybė, kad paviršiaus elementas bus užpildytas yra  $p$ , kad neužpildytas  $1-p$ . 3.10 pav. parodytas schematinis  $\text{SnO}_x$  sluoksnio suskirstymas elementais, užtušuoti elementai yra užpildyti, o tuščiaviduriai – ne. Laikysime, kad užtušuoti elementai yra laidininkai, o tuščiaviduriai – izoliatoriai. Tada elektrinė srovė gali tekėti tik tarp artimiausių užtušotų elementų, kaip parodyta 3.10 pav. (sujungtos laidžios sritys). Kai užtušotų elementų tankis (tikimybė  $p$ ) yra mažas, laidžios sritys yra elektriškai izoliuotos arba suformuoja mažus klasterius, ir srovė nuo vieno elektrinio kontakto iki kito tekėti negali ir tokio sluoksnio varža yra begalinė. Esant dideliame elementų tankiui, srovė gali tekėti tarp kontaktų įvairiais keliais ir toks sluoksnis bus laidus. Egzistuoja tokia ribinė užpildymo tikimybė  $p_c$ , kad kai  $p > p_c$ , sluoksnis tampa laidžiu [49,50]. Kai  $p < p_c$ , sluoksnio elektrinė varža  $R_0$  yra begalinė, o kai  $p > p_c$ ,  $R_0$  galima išreikšti kaip:

$$R_0 \propto (p - p_c)^{-\mu}. \quad (3.4)$$



3.10 pav.  $\text{SnO}_x$  sluoksnio varžos modelio, paremto perkoliacijos teorija, schema (adaptuota iš [48]).

Formulėje (3.4) koeficientas  $\mu$  priklauso nuo elementų išdėstymo ir 3.10 pav. pavaizduotu atveju  $\mu \approx 2,4$ . Iš 3.4 formulės seka, kad didėjant laidžiųjų elementų tankiui sluoksnio varža mažėja laipsniniu dėsniu. 3.9 pav. pavaizduota SnO<sub>x</sub> sluoksnio varžos  $R_0$  priklausomybė nuo sluoksnio storio  $d_f$  tenkina 3.4 formulę tik kai  $d_f < 5$  nm. Varžos didėjimą, kai  $5 \text{ nm} < d_f < 10$  nm, galima paaiškinti remiantis SnO<sub>x</sub> sluoksnio augimo modelio 3.5 pav. (d), kai dėl įtempimų laidieji sluoksnio elementai, iki tol buvę sujungti, vėl tampa izoliuotais. Šiuo atveju jau reikia atkreipti dėmesį į tai, kad plokštumai taikoma perkoliacijų teorija nebeaprašo storesnių ( $d_f > 5$  nm) SnO<sub>x</sub> sluoksnių, nes kanalo, kuriuo teka elektros srovė, parametrai priklauso ir nuo aukščio, o ne tik nuo pločio. Tokį srovės kanalą galima įsivaizduoti kaip laidą, kurio varža  $R_K$  nusakoma formule:

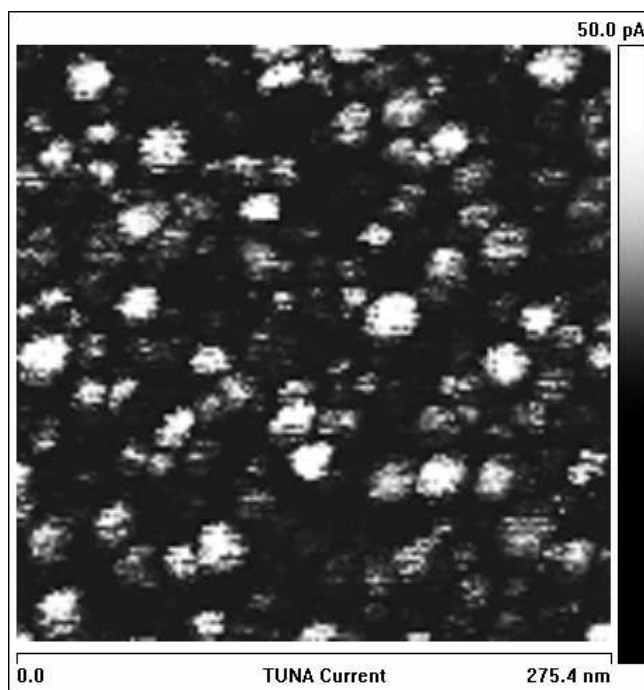
$$R_K \propto \frac{l}{S}, \quad (3.5)$$

čia  $l$  – laidų ilgis, o  $S$  – mažiausias laidų skerspjūvis. Tada dėl paviršiaus įtempimų atsiradę sluoksnio struktūros persitvarkymai sąlygos srovės kanalo skerspjūvio ploto kitimą, o tam tikrose vietose nutrūkus elektriniam ryšiui tarp atskirų sluoksnio elementų – kanalo ilgio padidėjimą. Toks srovės kanalo ilgio padidėjimas bei (arba) skerspjūvio sumažėjimas ir sąlygoja varžos didėjimą  $d_f = 6 - 10$  nm storio sluoksnių intervale. Pradėjus formuotis polikristalinės struktūros sluoksniui, tolimesni varžos pokyčiai nuo sluoksnio storio yra susiję su elektros srovės kanalų skerspjūvio ploto  $S$  didėjimu ir tų kanalų skaičiaus augimu, ką irgi galime laikyti  $S$  didėjimu, todėl  $d_f > 10$  nm storio sluoksnių varža mažėja augant storiui.

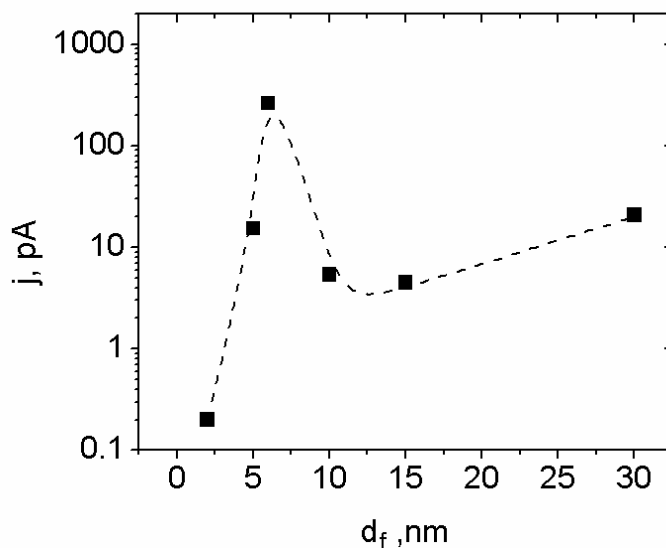
### 3.5 Tunelinių srovių priklausomybė nuo sluoksnio storio

Tipiškas elektrinės srovės pasiskirstymas SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje pavaizduotas 3.11 pav., šviesesnės vietos atitinka didesnę srovę, tamsesnės – mažesnę. Srovės pasiskirstymo paviršiuje matavimai atlikti tarp SZM zondo ir bandinio paviršiaus esant pridėtai 20 mV įtampai. Matome, kad sluoksnio paviršiaus elektrinis laidumas nėra tolygus, bet pasidengęs tolygiai

išsidėsčiusiomis didesnio laidumo sritimis – šviesiomis dėmėmis. Kiekybiniam skirtingo storio sluoksnių elektrinių savybių palyginimui buvo pasirinktos atskiros laidžiausios nuskenuotų plotų sritys ir jose išmatuotos taškinio kontakto voltamperinės charakteristikos.



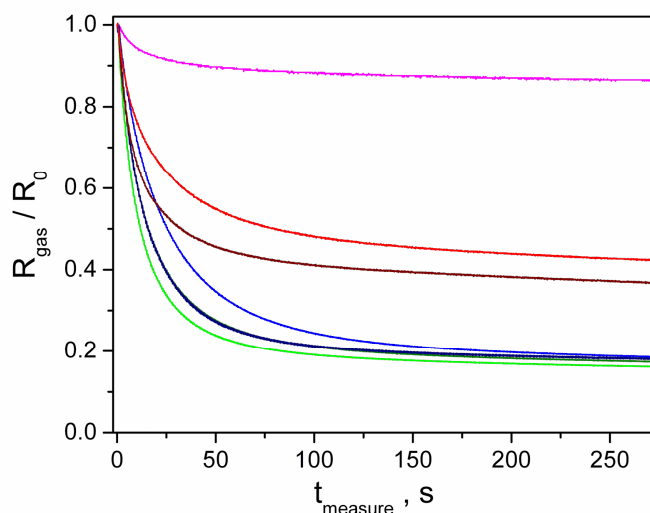
3.11 pav. 10 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio srovių pasiskirstymo paviršiuje žemėlapis. Šviesios vietos rodo didesnio laidumo sritis.



3.12 pav. Tarp SZM zondo ir SnO<sub>x</sub> sluoksnio tekančios srovės priklausomybė nuo sluoksnio storio, esant pridėtai 8 mV įtampai.

Kaip parodė eksperimentiniai rezultatai, per 2 – 40 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnių laidžiausias sritis (šviesiausias dėmes srovės žemėlapyje) tekanti srovė tiesiškai priklauso nuo pridėtos įtampos, kai matavimo įtampų intervalas yra ne didesnis negu ±100 mV. Pasirinkus tam tikrą fiksuotą įtampos vertę iš intervalo ±100 mV (pvz. +8 mV) ir atidėję esant šiai įtampai tarp SnO<sub>x</sub> sluoksnio ir SZM zondo tekančią srovę skirtingo storio sluoksniams, turėsime laidumo priklausomybę nuo sluoksnio storio, būdingą tam įtampų intervalui (3.12 pav.). Iš paveikslėlio matyti, kad šiai priklausomybei yra būdingas laidumo maksimumas, jau pastebėtas iš jutiklių varžos kitimo kintant sluoksnio storiui. Taigi būtų galima manyti, kad didžiausią indėlį į jutiklio elektrinėms savybės turi būtent laidžiosios SnO<sub>x</sub> sluoksnių dalys.

### 3.6 Elektrinis SnO<sub>x</sub> atsakas į dujas



3.13 pav. Santykinės elektrinės SnO<sub>x</sub> sluoksnio varžos kitimas šuoliškai pakitus atmosferos sudėčiai (įvedus redukuojančiųjų dujų).

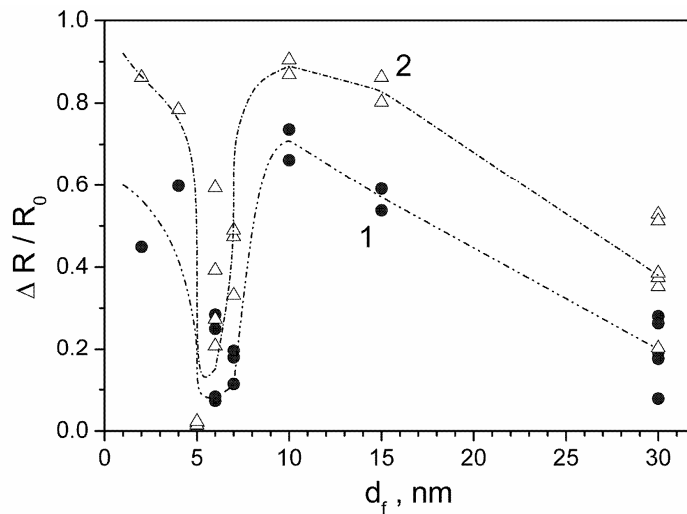
SnO<sub>x</sub> sluoksniai pasižymi jautrumu dujoms, t. y. virš sluoksnio paviršiaus esančiame ore atsiradus tam tikrų dujų, sluoksnio varža pasikeičia. 3.13 pav. parodytas santykinis, kelių skirtingų storių (nuo 2 nm iki 30 nm) SnO<sub>x</sub> sluoksnių elektrinės varžos kitimas, šuoliškai pakeitus atmosferą, t. y. į orą įvedus redukuojančiųjų (H<sub>2</sub>) dujų. Kaip matyti iš 3.13 pav., kiekvieno SnO<sub>x</sub>



sluoksnių varža dujose  $R_{gas}$  praėjus tam tikram laiko tarpui po  $H_2$  dujų įvedimo nusistovi. Dydis

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_{gas}}{R_0} \quad (3.6)$$

yra vadinamas sluoksnių elektrinės varžos atsako į dujas dydžiu. (3.6) formulėje  $R_{gas}$  yra pažymėta varžos vertė į kurią artėja (konverguoja) sluoksnių varža dujų aplinkoje.

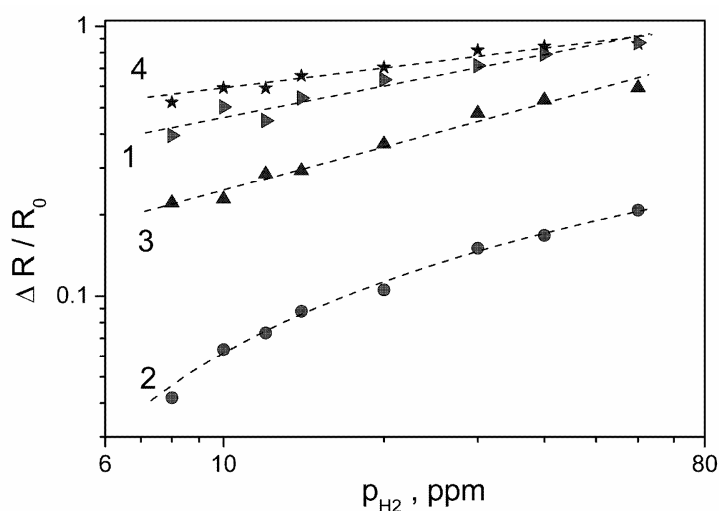


3.14 pav. Elektrinės varžos atsako į  $H_2$  dujas priklausomybė nuo  $SnO_x$  sluoksnių storio, kai  $H_2$  koncentracija ore 12 ppm (1) ir 60 ppm (2).

Elektrinės varžos atsako į  $H_2$  dujas dydžio priklausomybė nuo  $SnO_x$  sluoksnių storio yra panašios formos (3.14 pav.) kaip ir elektrinės varžos ore priklausomybė nuo sluoksnių storio (3.9 pav.). Sluoksniams, kurių storis yra didesnis už 7 nm, būdingas tuo didesnis atsakas į  $H_2$ , kuo plonesnis sluoksnių. Sluoksniams, kurių storis buvo tarp 4 nm ir 7 nm pasižymėjo mažesniu (iki 10 kartų) elektrinio atsako į  $H_2$  dujas dydžiu, negu gretimų storio  $SnO_x$  sluoksniams, t. y. 3 nm ir 8 nm storio sluoksniams. Mažiausiu atsaku iš šio sluoksnių storio intervalo pasižymėjo 5-6 nm storio sluoksniams. Plonesnių negu 5 nm storio  $SnO_x$  sluoksniams buvo tuo jautresni  $H_2$  dujoms kuo sluoksnių storis mažesnis. Šios  $SnO_x$  sluoksnių savybės pasikartojo temperatūrų intervalui nuo 525 K iki 720 K ir  $H_2$  koncentracijoms ore nuo 10 ppm iki 60 ppm (3.14 pav.). Kadangi elektrinės varžos atsako priklausomybė nuo storio atkartoja sluoksnių

paviršiaus šiurkštumo kitimo nuo sluoksnio storio dėsningumus (3.6 pav.), tai logiška manyti, kad būtent pakitęs paviršiaus plotas ir įtakoja tokią atsako į dujas priklausomybę plonuosiuose  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose. Padidėjęs paviršiaus šiurkštumas tuo pačiu reiškia padidėjusį paviršiaus plotą, prie kurio gali adsorbuotis dujų molekulės. O didesnis adsorbuotų dujų molekulių skaičius lemia didesnę elektrinės varžos atsaką į  $\text{H}_2$  dujas 2-3 nm ir 10-20 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose.

3.15 pav. parodytos charakteringiausių  $\text{SnO}_x$  sluoksnių storių elektrinės varžos atsako į  $\text{H}_2$  dujas priklausomybės nuo  $\text{H}_2$  koncentracijos. Visų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių storiams būdingas varžos atsako didėjimas didėjant  $\text{H}_2$  koncentracijai ore. Kita vertus, 4 nm - 7 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksniai pasižymi didesniu šios priklausomybės polinkiu. Pvz.  $d_f = 5$  nm storio sluoksnio atsakas  $\Delta R/R_0$  pasikeičia 2,5 karto, kai  $\text{H}_2$  koncentraciją ore  $c_{\text{H}_2}$  padidiname nuo 8 ppm iki 20 ppm, t. y. irgi 2,5 karto, o  $d_f = 15$  nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio atsakas, tomis pačiomis sąlygomis, padidėja tik 1,35 karto, atitinkamai nuo  $\Delta R/R_0 = 0.52$  iki  $\Delta R/R_0 = 0.7$ . Todėl nors ir 4 nm – 7 nm storio sluoksnių atsakas į  $\text{H}_2$  dujas yra mažesnis, bet tokie  $\text{SnO}_x$  sluoksniai yra jautresni  $\text{H}_2$  koncentracijos ore pasikeitimui lyginant juos su gretimų storių sluoksniais.



3.15 pav. Elektrinės varžos atsako į  $\text{H}_2$  dujas priklausomybė nuo dujų koncentracijos ore įvairaus storio  $\text{SnO}_x$  sluoksniams 2 nm (1), 5 nm (2), 6 nm (3) ir 15 nm (4). Sluoksnių temperatūra matavimo metu buvo 525 K.

Šia plonųjų SnO<sub>x</sub> sluoksnių savybe galima pasinaudoti praktiniuose taikymuose, kai yra svarbu arba nustatyti konkrečių dujų buvimą ore (tada labiau tinka sluoksniai, kurių storis  $d_f < 4$  nm arba  $d_f > 7$  nm) arba tų dujų kiekį ore (tinkamesni sluoksniai, kurių storis  $4 \text{ nm} < d_f < 7 \text{ nm}$ ).

### 3.7 Charakteringosios atsako trukmės plonuosiuose SnO<sub>x</sub> sluoksniuose.

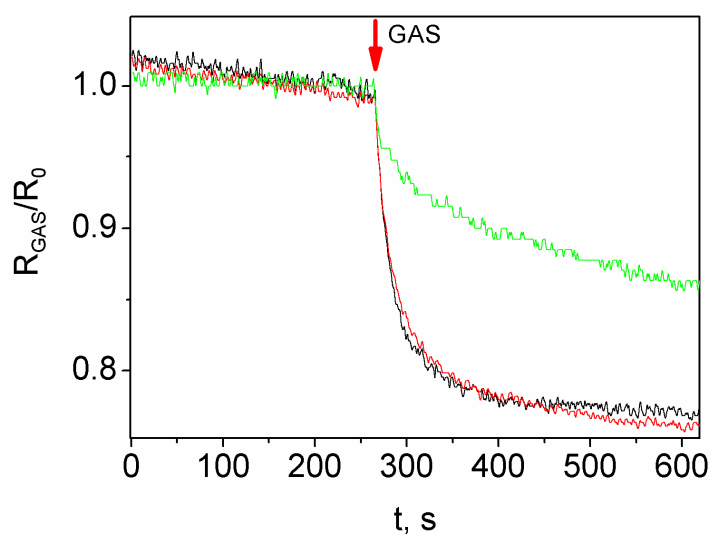
3.6 pav. parodytas tipiška santykinės elektrinės SnO<sub>x</sub> sluoksnių varžos kitimo dinamika, kai ore staiga atsiranda dujų. Nors, švaraus oro srautas buvo šuoliškai pakeistas oro srautu sumaišytu su tam tikra redukuojančiųjų dujų koncentracija perjungiant specialų vožtuvą, bet elektrinės sluoksnio varžos kitime staus laiptuko nematome. Tokią varžos kitimo dinamiką galima aproksimuoti eksponenčių eilute:

$$\frac{R_{GAS}}{R_0} = A_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots \quad (3.7)$$

Čia  $\tau_1, \tau_2$  yra charakteringosios atsako trukmės,  $R_0$  – sluoksnio varža ore,  $R_{GAS}$  – sluoksnio varža ore atsiradus dujoms,  $t$  – laikas praėjęs nuo dujų įleidimo. Charakteringosios laiko konstantos  $\tau_i$  iš vienos pusės apibūdina dujų jutiklio atsako trukmę. Iš kitos pusės, šias konstantas lemia paviršinių cheminių reakcijų greičiai [51].

Nepaisant to, kad dėl sluoksnio struktūros pakitimo ženkliai pasikeičia elektrinės varžos atsako dydis (žr. 3.5 skyrių), jo dinamika faktiškai nepriklauso nuo sluoksnio paviršiaus struktūros bei jo storio.

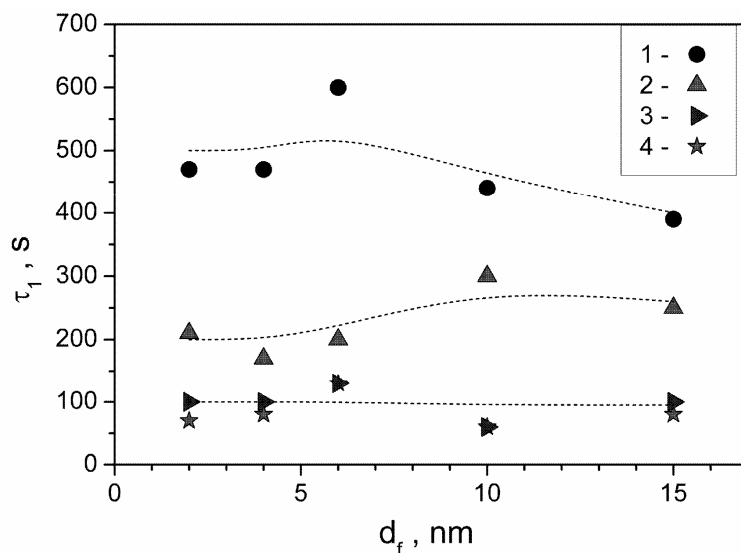
Ši teiginį iliustruojantys rezultatai parodyti 3.17 pav. Čia matome charakteringųjų atsako trukmių  $\tau_l$  priklausomybes nuo SnO<sub>x</sub> sluoksnio storio esant skirtingoms temperatūroms nuo 525 K iki 675 K. Jeigu žemesnėse temperatūrose 525 K ir 575 K dar galima išvelgti tam tikrus  $\tau_l$  skirtumus esant skirtingiems sluoksnių storiams, tai pakėlus temperatūrą atsako trukmė visiškai nepriklauso nuo sluoksnio storio.



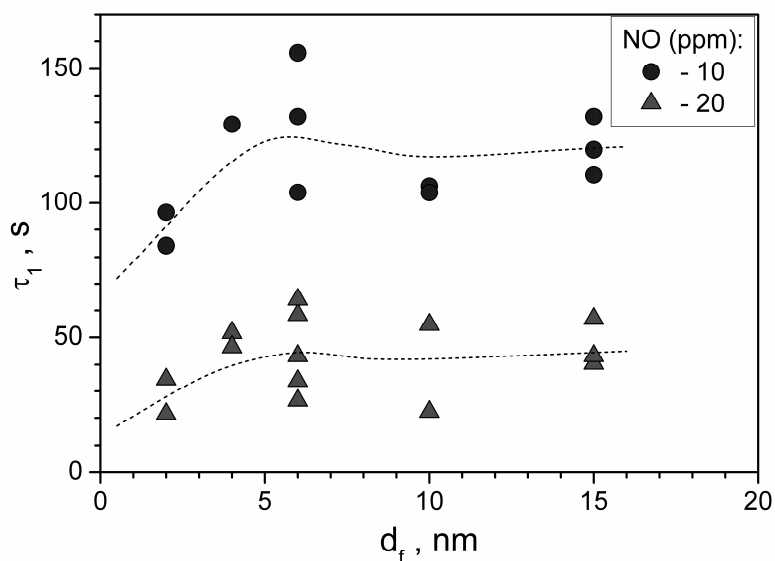
3.16 pav. Santykinės elektrinės  $\text{SnO}_x$  sluoksnių varžos kitimas į atmosferą įvedus redukuojančiųjų dujų (atsiotos kreivės atitinka skirtingo storio sluoksnius).

Kiek ryškesnės atsako trukmių priklausomybės nuo sluoksnio storio ultraplonesiems  $\text{SnO}_x$  sluoksniams stebimos, kai į atmosferą įvedama NO dujų (3.18 pav.). Matome, kad atsako trukmės yra mažesnės plonesniuose sluoksniuose kur  $d_f < 4$  nm. Bet storesniems ( $d_f > 4$  nm) sluoksniams būdingos atsako trukmės nepriklauso nuo sluoksnio storio. Tokia pati tendencija būdinga esant įvairioms dujų koncentracijoms. 3.18 pav. pateikti rezultatai esant 10 ppm ir 20 ppm NO dujų koncentracijoms. Čia taip pat reikėtų pažymėti, kad kuo mažesnė yra dujų koncentracija, tuo ilgesnės yra elektrinės varžos atsako į tas dujas trukmės, o tai yra būdinga MO pagrindu pagamintiems dujų jutikliams [51].

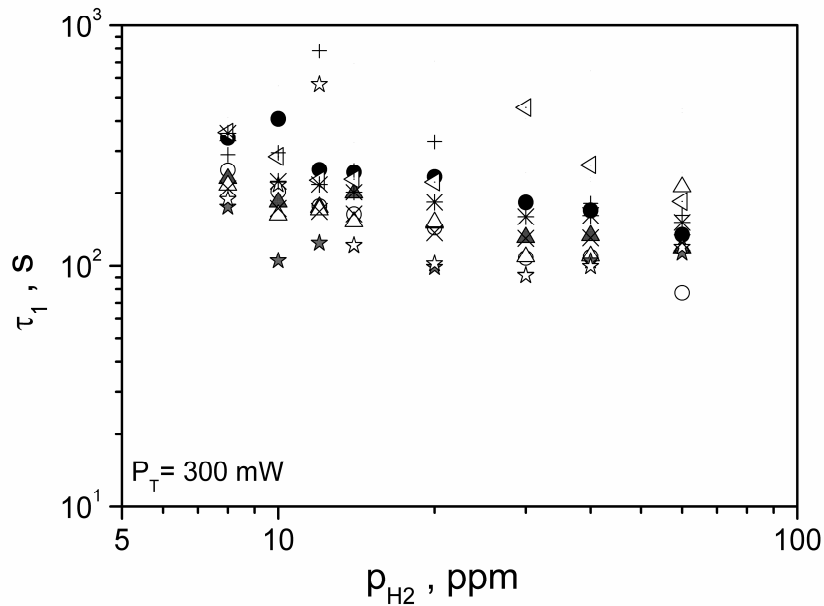
Tai, kad atsako laikas faktiškai nepriklauso nuo  $\text{SnO}_x$  storio dar kartą patvirtina, įvairių storių  $\text{SnO}_x$  sluoksnių charakteringųjų atako į  $\text{H}_2$  dujas laikų priklausomybė nuo  $\text{H}_2$  koncentracijos (3.19 pav.). Čia matyti, kad aiškaus skirtumo tarp skirtingo storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnių atsako į  $\text{H}_2$  dujas laiko  $\tau_1$  nėra.



3.17 pav. Charakteringujų atsako trukmių  $\tau_1$  į H<sub>2</sub> dujų (12 ppm) atsiradimą ore priklausomybės nuo SnO<sub>x</sub> sluoksnio storio  $d_f$ , kai sluoksnio temperatūra yra 1 – 525 K; 2 – 575 K; 3 – 625 K; 4 – 675 K.



3.18 pav. Charakteringujų atsako trukmių  $\tau_1$  į dujas priklausomybės nuo SnO<sub>x</sub> sluoksnio storio  $d_f$ , kai ore įvestos 10 ppm ir 20 ppm NO dujų koncentracijos. Darbinė temperatūra 675 K.



3.19 pav Charakteringujų atsako į dujas trukmių priklausomybės nuo  $H_2$  kiekio ore skirtingo storio  $d_f$   $SnO_x$  sluoksniuose (2 nm, 4 nm, 6 nm, 10 nm ir 15 nm), kai sluoksnių darbo temperatūra  $T = 675$  K.

Taigi sluoksnio mikrostruktūros bei storio pasikeitimas nesukelia atitinkamo atsako į dujas trukmių pakitimų, o tai galima paaiškinti tik jeigu laikysime, kad atsako trukmė priklauso nuo paviršinių cheminių reakcijų laiko, bet nepriklauso nuo chemisorbuotų dujų dalelių migracijos  $SnO_x$  sluoksnių paviršiuje. Todėl plonųjų oksidų sluoksnių elektrinių parametrų priklausomybė nuo sluoksnio storio negali būti paaiškinama dujų difuzijos modeliu [52]. Remiantis difuzijos modeliu MO sluoksnio storio padidėjimas turėtų padidinti ir dujų difuzijos į sluoksnį laiką, kas savo ruožtu turėtų padidinti ir atsako trukmę.

Iš eksperimentinių rezultatų iliustruojamų 3.17, 3.18, ir 3.19 pav. matome, kad plonųjų  $SnO_x$  sluoksnių elektrinio varžos atsako į dujas ( $H_2$  ir  $NO$ ) trukmė nepriklauso nuo sluoksnio storio. Tokį atsako kinetikos dėsningumą galima paaiškinti remiantis kinetiniu modeliu [51]. Modelis pagrįstas tuo, kad chemisorbuotų paviršiuje molekulių santykinio tankio kitimą apibūdina adsorbcijos, desorbcijos ir dviejų dalelių sąveikos santykiniai greičiai. Laikant, kad adsorbcijos centrai paviršiuje tarpusavyje nesąveikauja, deguonies ir

tiriamųjų dujų santykinio tankio kitimas gali būti aprašytas kinetinėmis lygtimis [51]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \alpha \cdot P \cdot S \cdot (1 - \Theta) - \beta \cdot \Theta - \nu \cdot \Theta \cdot \Theta_R \quad (3.8)$$

$$\frac{d\Theta_R}{dt} = \alpha_R \cdot P_R \cdot S_R \cdot (1 - \Theta_R) - \beta_R \cdot \Theta_R - \nu \cdot \Theta \cdot \Theta_R \quad (3.9)$$

čia  $\alpha$  – adsorbcijos,  $\beta$  – desorbcijos, o  $\nu$  – dviejų dalelių sąveikos santykiniai greičiai.  $S$  – atitinkamų dujų (deguonies  $S$ , tiriamųjų dujų  $S_R$ ) prilipimo tikimybė, o  $P$  – atitinkamų dujų parcialinis slėgis. Kai tiriamųjų dujų koncentracija ore yra maža palyginus su deguonies, 3.8 ir 3.9 lygtis galima išspręsti analitiškai, tada tiriamųjų dujų santykinis tankis paviršiuje įgys pavidalą:

$$\Theta_R(t) = p \cdot \frac{1 - \exp(t/\tau)}{1 - p/q \cdot \exp(t/\tau)} \quad (3.10)$$

parametrai  $p$  ir  $q$  priklauso nuo paviršinės reakcijos greičių, o charakteringoji trukmė  $\tau$  apibrėžiama, kaip [51]

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{(\alpha_R \cdot S_R \cdot P_R + \beta_R + \nu \cdot \Theta)^2 - 4 \cdot \alpha_R \cdot S_R \cdot P_R \cdot \nu} \quad (3.11)$$

Kadangi eksperimentiniai rezultatai rodo, kad esant mažoms (100 ppm) tiriamųjų dujų koncentracijoms ore, charakteringoji atsako trukmė  $\tau$  nepriklauso nuo  $\text{SnO}_x$  sluoksnio storio, vadinasi ir 3.11 lygties dešinės pusės nariai turi nepriklausyti nuo sluoksnio storio.

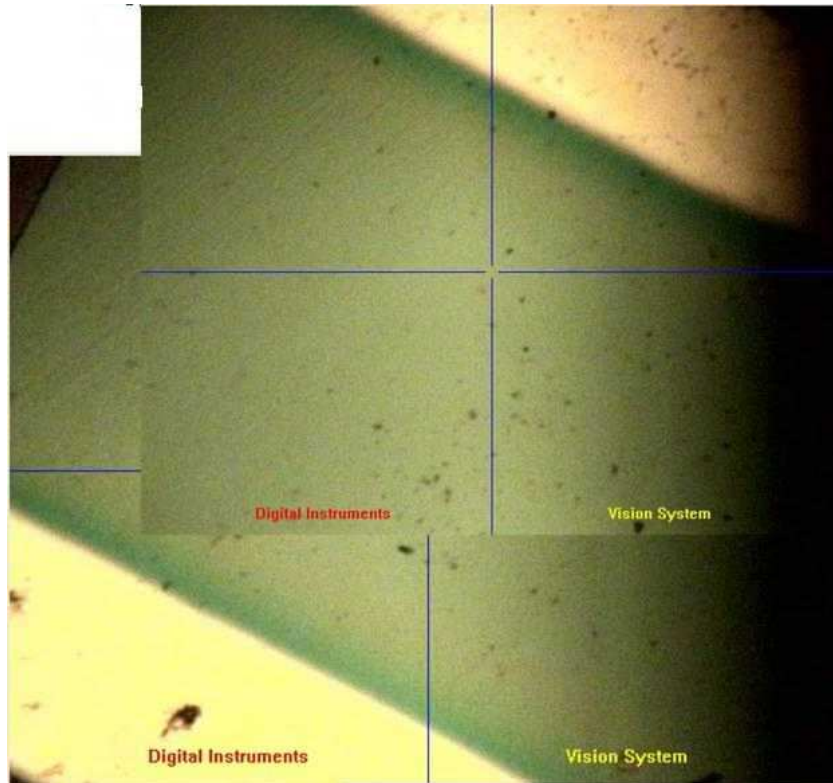
Kaip jau buvo minėta 3.5 skyriuje,  $\text{SnO}_x$  sluoksnių storis ženkliai įtakoja elektrinio atsako į dujas dydį ultra-plonųjų sluoksnių srityje. Ypač savo atsaku išsiskiria 4-7 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksniai, kurie pasižymi labai mažomis atsako dydžio vertėmis (žr. 3.14 pav.). Remiantis iki šiol žinomais atsako į redukuojančias dujas modeliais, kurie dažniausiai remiasi elektronų pernašos per potencialią barjerą priklausomybe nuo to barjero aukštį lemiančio paviršinio elektrinio krūvio, šio dėsningumo paaiškinti negalima. Taigi ultra-plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių atsakui į dujas paaiškinti reikalingos papildomos prielaidos. Kadangi elektrinės varžos atsako priklausomybė nuo  $\text{SnO}_x$  sluoksnio storio

atkartoja sluoksnio paviršiaus šiurkštumo kitimą keičiantis sluoksnio storiumi, tai logiška manyti, kad būtent pakitęs paviršiaus plotas labiausiai ir įtakoja tokią atsaką į dujas priklausomybę plonuosiuose  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose. Kuo didesnis yra dujoms jautrus sluoksnio paviršiaus plotas, tuo daugiau jo paviršiuje gali adsorbuotis deguonies jonų, kas savo ruožtu pakeičia elektrinį krūvį esantį paviršiuje. Elektrinis krūvis paviršiuje lemia krūvininkais nuskurdintos srities dydį sluoksnyje, o tai pakeičia laidumo kanalo, kurio varža aprašoma (3.5) formule skerspjūvio plotą  $S$ . 3.14 pav. pavaizduotas, elektrinio atsako priklausomybes nuo sluoksnio storio, galima paaiškinti kintančiu santykiu tarp paviršiaus ploto ir laidžiojo sluoksnio tūrio. Kuo šis santykis yra didesnis, tuo didesnę elektrinį atsaką į dujas ir stebime. Taigi lygiausiems, o tuo pačiu ir elektriškai laidžiausiems 5-6 nm storio sluoksniams ir stebime mažiausias elektrinės varžos atsaką į  $\text{H}_2$  dujas vertes, nes jų paviršiaus ploto ir laidžiojo sluoksnio tūrio santykis yra pats mažiausias iš visų tirtųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių ( $d_f < 40$  nm).

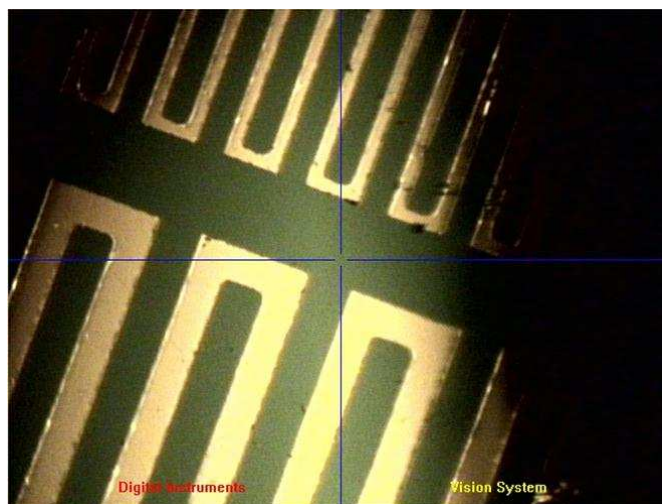
### 3.8 Specialios paskirties dujų jutikliai

Remiantis šiame skyriuje apžvelgiamais rezultatais, buvo pagaminti dujų jutikliai propioninės rūgšties lakiųjų komponentų detekcijai, kuriuose dujoms jautrus elementas buvo plonųjų metalo oksidų ( $\text{SnO}_x$ ) sluoksnis. Jutikliai (kristalo dydis 2 x 2 mm) buvo gaminami naudojant Si padėklą su elektriškai izoliuojančiu  $\text{SiO}_2$  sluoksniu.  $\text{SnO}_x$  ir Au buvo garinami naudojant magnetroninio dulkinimo metodiką. Vienoje padėklo pusėje buvo suformuotas dujoms jautrus  $\text{SnO}_x$  sluoksnis ( $d_f = 15$  nm), o jo kraštuose užgarinti Au elektrodai (3.20 pav.). Kitoje pusėje buvo suformuoti varžiniai kaitinimo elementai, naudojami darbinei jutiklio temperatūrai palaikyti. Jų optinė nuotrauka parodyta 3.21 pav.





3.20 pav. SnO<sub>x</sub> pagrindu pagaminto dujų jutiklio paviršiaus optinė nuotrauka: žalia spalva rodo SnO<sub>x</sub> sluoksnį, o geltona – Au elektrodus.



3.21 pav. Optinė, dujų jutiklio antros pusės, nuotrauka, kurioje suformuoti varžiniai Au kaitinimo elementai.

2 x 2 mm dydžio jutiklių plokštelės Au vielutėmis buvo prikabinamos prie komercinių laikiklių kontaktų (3.22 pav.). Taip sumontuotas dujų jutiklis

jungiamas prie varžos matavimo grandinės ir pagal varžos pokyčius fiksuojamas jo atsakas į dujas.



3.22 pav.  $\text{SnO}_x$  sluoksnių pagrindu pagaminti dujų jutikliai įtvirtinti laikikliuose ir paruošti darbui.

### 3 skyriaus santrauka

Plonieji  $\text{SnO}_x$  sluoksniai (iki 40 nm storio) auginami ant  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  padėklo magnetroninio dulkinimo metodu, pirmiausiai auga ištisiniais monosluoksniais, vėliau, kai sluoksnio vidutinis storis pasiekia ~2 nm, matomos dėl įtempimų pradėjusios formuotis salos, kurios storėjant sluoksniui jungiasi į tinklą. Šiam tinklui tapus ištisiniu pradeda formuotis polikristalinės struktūros sluoksnis ir 30 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršius jau yra ištisinės polikristalinės struktūros. 5-6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršius yra lygiausias lyginant su storesniais ir plonesniais sluoksniais, t.y. egzistuoja paviršiaus šiurkštumo priklausomybės nuo storio minimumas.

Užaugintų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių cheminė sudėtis, nustatyta Rentgeno stimuliuotos fotoemisijos spektroskopiniais metodais (XPS), buvo vienoda visiems tirtiems sluoksnių storiams iki 40 nm. Todėl plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių elektrinių parametrų kitimas nesusijęs su cheminės sudėties pakitimu.

Elektrinės plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių varžos ore priklausomybės nuo sluoksnio storio pasižymi ryškiu varžos sumažėjimu sluoksnio storiui esant 4-7 nm. Toks minimumas stebimas temperatūrų intervale nuo 525 K iki 720 K.

$\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiaus laidumas nėra tolygus, bet pasidengęs tolygiai išsidėsčiusiomis didesnio laidumo sritimis, kurių dydis siekia nuo kelių iki

60 nm. Laidžiųjų sričių TUNA srovių VACH, išmatuotos kambario temperatūroje (294 K), yra tiesinės  $\pm 100$  mV matavimo įtampų intervale, o srovių vertės, esant prijungtai tai pačiai matavimo įtampai, yra didžiausios 5-6 nm storio sluoksniuose, t. y. atkartoja viso sluoksnio elektrinės varžos kitimo priklausomybę nuo sluoksnio storio.

SnO<sub>x</sub> sluoksnių elektrinės varžos atsako į H<sub>2</sub> dujas dydžio priklausomybė nuo sluoksnio storio pasižymi minimumu ties 4-7 nm. Šio storio SnO<sub>x</sub> sluoksniai yra jautresni H<sub>2</sub> dujų koncentracijos pasikeitimui.

SnO<sub>x</sub> sluoksnių struktūros persitvarkymas dėl klasterizavimosi augimo metu iš amorfinės ( $d_f = 4-6$  nm) į polikristalinę ( $d_f > 15$  nm) padidina atsaką į dujas dėl to, kad padidėja santykis tarp paviršiaus ploto ir laidžiojo sluoksnio tūrio. Esant ženkliam atsako į dujas padidėjimui dėl struktūros pasikeitimo, atsako charakteringoji trukmė praktiškai nepasikeičia. Elektrinio atsako į dujas kinetika yra nulemta paviršinių cheminių reakcijų tempu ir yra paaiškinama kinetiniu modeliu, kuris aprašo nemonotoninę trukmės priklausomybę nuo dujų koncentracijos santykinai žemų dujų kiekio srityje; trukmės maksimumas, esant santykinai žemoms dujų koncentracijoms, modelyje aiškinamas konkurencija tarp desorbcijos ir adsorbcijos ir dvidalės sąveikos, kai adsorbcijos srautas santykinai yra silpnas.

Remiantis tyrimų rezultatais buvo pagaminti dujų jutikliai, kurie panaudoti specializuotoje dujų atpažinimo sistemoje.

Šiame skyriuje aptariami rezultatai pagrindžia I-ąją ginamąją teiginį:

Nanometrinio storio alavo oksido sluoksnio restruktūrizavimas augimo metu, kai amorfinė struktūra dėl klasterizavimosi ir tų klasterių suaugimo virsta polikristaline struktūra, lemia sluoksnio elektrinio laidumo priklausomybės nuo paviršiaus krūvio mechanizmo pasikeitimą, kuris tačiau nepakeičia sluoksnio elektrinio atsako į dujas charakteristikų. Skirtingų metalų oksiduose restruktūrizavimosi efektas stebimas, esant individualioms charakteringųjų parametrų vertėms.

#### 4. Paviršiaus taškinių elektros srovių spektroskopija

##### Ivadas

Cheminio ir biocheminio poveikio paviršiui mechanizmai bei galimybės tą poveikį keisti į elektrinį atsako signalą kietojo kūno ir hibridiniuose dariniuose priklauso nuo paviršių ir jų ribų savybių tuose dariniuose. Paprastai katalitinės paviršių savybės lemia sąveikas ribose dujos (skystis) – kietasis paviršius, tačiau darinių elektrinis atsakas į tą sąveiką ženkliausiai priklauso nuo tos sąveikos nulemtų elektroninių charakteristikų pokyčių kietajame paviršiuje ir giliau po juo esančiose srityse. Tipiškais metalo oksido atsako į dujas atvejais krūvininkų pernaša okside priklauso nuo paviršinio elektrinio krūvio pokyčių, atsirandančių dėl chemisorbuoto deguonies ir dujų dalelių cheminių reakcijų ant kietojo paviršiaus. Kadangi šiame darbe yra tiriami itin ploni sluoksniai (paprastai < 50 nm) iš metalo oksidų ir hibridinių medžiagų, tai galima būtų manyti, jog vadinamųjų tūrinių reiškinių šiuose sluoksniuose galima būtų neįskaityti modeliuose, aprašančiuose elektrinį atsaką lemiančius mechanizmus. Tačiau dėl santykinai aukštos donorinio (akceptorinio) tipo defektų ir, vadinasi, krūvininkų koncentracijos ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) paviršinio potencialo sritis gali būti platesnė, negu sluoksnio storis. Be to, dėl santykinai didelio paviršiuje galinčių migruoti jonų kiekio ir didelio paviršinių elektroninių būsenų tankio, atsaką į cheminį poveikį gali lemti ne tik plačiausiai tyrinėta paviršiaus krūvio valdoma elektrinė pernaša. Dėl šių priežasčių svarbu detaliai analizuoti nanometrinių storio sluoksnių pernašos mechanizmus bei su jais susijusių savybių pokyčius ir jų santykinius indėlius į integrinį atsaką. Atsako prigimties detalių supratimas bei sudedamųjų dalių charakterizavimas individualiais parametrais yra įdomus ne tik fundamentiniu požiūriu, bet svarbus ir pritaikant tokius itin plonus daugiakomponenčius darinius praktinėse detektuojančiose sistemose, kurių technologiją ir taikymo metodiką dar reikia išvystyti arba optimizuoti.

Šiame skyrelyje pirmą kartą apibendrinamas originalus būdas, skirtas aprašyti plonus metalo oksidų sluoksnius ir hibridinius paviršius

charakteristikomis, gaunamomis kombinuojant tunelinių srovių ir SZM jėgų spektroskopijas su taškinio kontakto srovių spektroskopija, pagrįsta srovės priklausomybėmis nuo pridėtos įtampos tarp zondo bei paviršiaus, ir nuo zondą veikiančios jėgos bei jos krypties.

#### 4.1 Tunelinių ir taškinio kontakto srovių spektroskopijų modeliai

Norint vienareikšmiškai priskirti tunelinių ir taškinio kontakto srovių spektroskopinių tyrimų rezultatus bandiniui, o ne matavimo metodikos ypatumams, reikia suprasti metodikos įtaką matavimų rezultatams. Šiuo tikslu pirmiausiai panagrinėsime, 4 skyriuje atliekamų matavimo metodikų modelius.

Tunelinių srovių spektroskopijos modelis remiasi elektronų tuneliavimu iš vieno elektrodo į kitą per oro tarpą. Vienas elektrodas bandinio paviršius, o kitas – STM adata. STM adata paprastai gaminama iš metalo (Pt, Ir, W), todėl galime laikyti, kad adatos elektronai užpildo energetines būsenas esančias žemiau Fermi lygmens arba cheminio potencialo, todėl matuojamą tunelinę srovę įtakos tik bandinio elektronų būsenos. Tunelinę, tokios sistemos srovę galime užrašyti tokiu pavidalu:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho(E) P(E, eV) dE \quad (4.1)$$

Formulėje (4.1)  $P(E, eV)$  yra elektronų šuolio tikimybė,  $\rho(E)$  – elektroninių būsenų, turinčių energiją  $E$ , tankis bandinyje,  $E$  – elektronų energija tam tikroje būsenoje,  $V$  – prie bandinio prijungtas potencialas, o  $e$  – elektrono krūvis. Būsenų tankį  $\rho(E)$  galima įvertinti iš tunelinių srovių VACH, pagal pirmąją tunelinės srovės išvestinę pagal prijungtą potencialą [53]:

$$\rho(E) \propto \frac{\partial I}{\partial V} \quad (4.2)$$

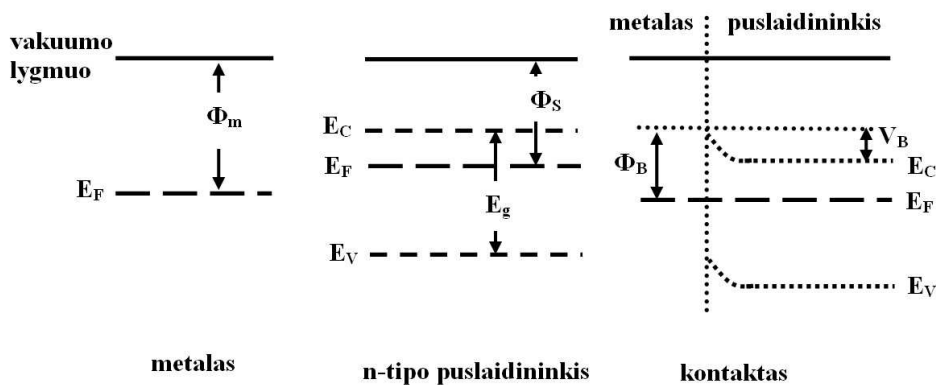
Praktikoje būsenų tankių vertinimas yra komplikuoatas, nes dėl šiluminių sužadinių išplinta spektrai ir sudėtinga išvengti bandinio paviršiaus užteršimo ore. Todėl jeigu tik yra tam sąlygos ir nėra rizikos pakeisti tiriamojo bandinio

paviršių, taškiniai tuneliniai spektrai yra matuojami vakuume ir žemoje temperatūroje.

Taškinių kontakto srovių modelį idealiu atveju geriausiai atitinka Šotki modelis metalo puslaidininkio barjerui. Eksperimento metu metalinis SZM zondas spaudžiamas prie bandinio paviršiaus, o bandinys dažniausiai pasižymi puslaidininkinėmis savybėmis. Šotki barjero susidarymą metalo ir puslaidininkio sandūroje iliustruoja 4.1 pav. [54]. Kairėje ir centre parodytos nesulietų metalo ir n tipo puslaidininkio juostinės diagramos, o dešinėje – barjero susidarymas juos sulietus. Čia  $E_F$  pažymėta Fermi lygmens padėtis,  $\Phi_m$  ir  $\Phi_s$  – išlaisvinimo darbai,  $E_C$  – laidumo juostos dugnas,  $E_V$  – valentinės juostos viršus. Dėl išlaisvinimo darbų skirtumo puslaidininkyje juostos išlinksta, taip suformuodamos potencialinę barjerą. Tokioje sandūroje tekančios krūvininkų aktyvuotos elektrinės srovės tankis gali būti apskaičiuojamas remiantis šiluminės emisijos teorija ir yra lygus [55]:

$$j = \frac{4\pi emk^2}{h^3} T^2 \exp\left(-e \frac{\varphi_B}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{enU_B}{kT}\right) - 1\right). \quad (4.3)$$

Čia  $T$  – temperatūra,  $\varphi_B$  – barjero aukštis,  $U_B$  – įtampa tarp STM adatos ir bandinio.

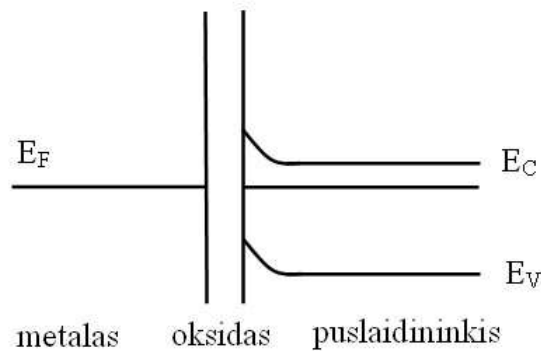


4.1 pav. Šotki barjero susidarymo schema.

Metalo-puslaidininkio sandūroje galima ir tunelinė krūvininkų pernaša, bet jos indėlis darosi palyginimas su (4.3) formule aprašoma verte, tik esant

didelėms legiruojančiųjų priemaišų koncentracijoms ( $10^{17}$ - $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> eilės) ir žemoms temperatūros (< 200 K) [56].

SZM matavimus atliekant ne vakuume, o ore, idealus Šotki barjeras nesusidaro, nes dėl bandinio paviršiaus sąveikos su aplinka (ore esančiomis dalelėmis), jame susiformuoja tarpviršinis sluoksnis, kuris dažniausiai veikia kaip izoliatorius. Todėl realiausiai taškinio kontakto matavimą atitinka metalo-oksido-puslaidininkio (MOS) struktūra. Metale elektronai užpildo energijos lygmenis žemiau Fermi lygmens  $E_F$ . O  $E_F$  padėtį puslaidininkyje lemia akceptorai arba donoriai (priklauso nuo puslaidininkio tipo n ar p) ir  $E_F$  yra draustinių energijų tarpe [57]. Oksido draustinių energijų tarpas paprastai būna daug didesnis už puslaidininkio ir jo vertė neįtakoja potencinio reljefo formavimosi MOS struktūroje.



4.2 pav. MOS struktūros – metalas oksidas n tipo puslaidininkis – juostinė diagrama.

Fermi lygmens padėtys vakuumo lygmens atžvilgiu apibrėžia energijas reikalingas ištraukti elektroną iš medžiagos, kitaip žinomas kaip išlaisvinimo darbus. Išlaisvinimo darbų skirtumas apibrėžia kontaktinį potencialą:

$$e\Phi_0 = \phi - \phi_m \quad (4.4)$$

Kai sluoksniai suliesti ir nusistovėjusi termodinaminė pusiausvyra, visoje sistemoje egzistuoja tik vienas Fermi lygmuo (4.2 pav.). Kad ši sąlyga būtų išpildyta sistemoje turi įvykti krūvių persiskirstymas, dėl ko dalis elektronų rekombinuoja su skylėmis ir susiformuoja krūvininkais nuskurdintas sluoksnis.

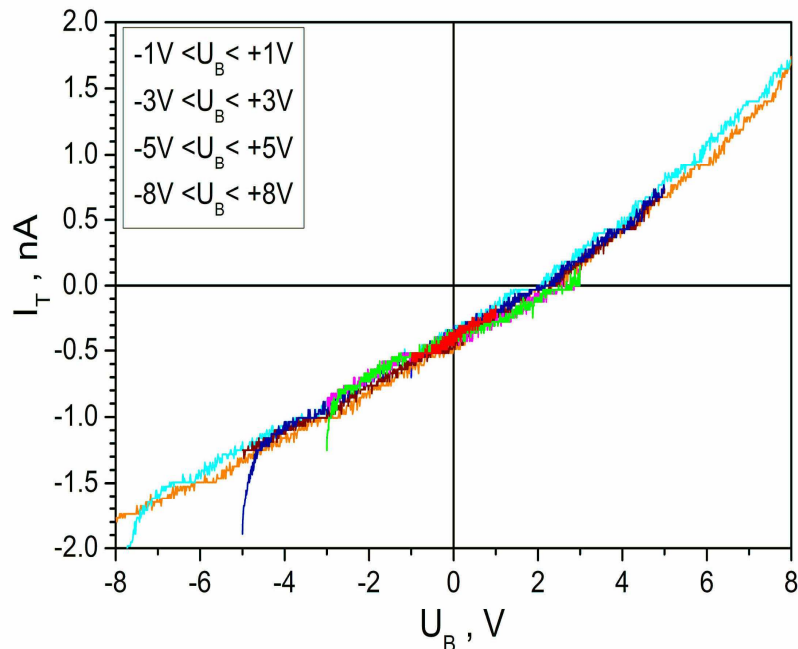
Kadangi, paprastai oksido draustinių juostų tarpas yra didelis lyginant su puslaidininkio, tai jo vertė neįtakoja potencinio reljefo formavimosi. Esant plonam oksido sluoksniui, o tai atitinka interfeisinį sluoksnį bandinio paviršiuje, galimas elektronų tuneliavimas per izoliuojantį oksido sluoksnį. Tunelinę srovę galima užrašyti pavidalu [56]:

$$j_T \propto E^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}(q\varphi_B)^{3/2}}{3q\hbar E}\right]. \quad (4.5)$$

Čia  $E$  elektrinio lauko stipris,  $\varphi_B$  – barjero aukštis. Tunelinės srovės priklausomybėje (4.5) nėra temperatūros, taigi tunelinės srovės dydį lemia tik sandūros medžiagos ir prijungta išorinė įtampa.

#### 4.2 Taškinio kontakto srovių priklausomybė nuo potencialo itin plonuose $\text{SnO}_x$ sluoksniuose.

Siekiant apibūdinti plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių elektrines savybes, buvo išmatuotos taškinio kontakto VACH įvairaus storio sluoksniuose.

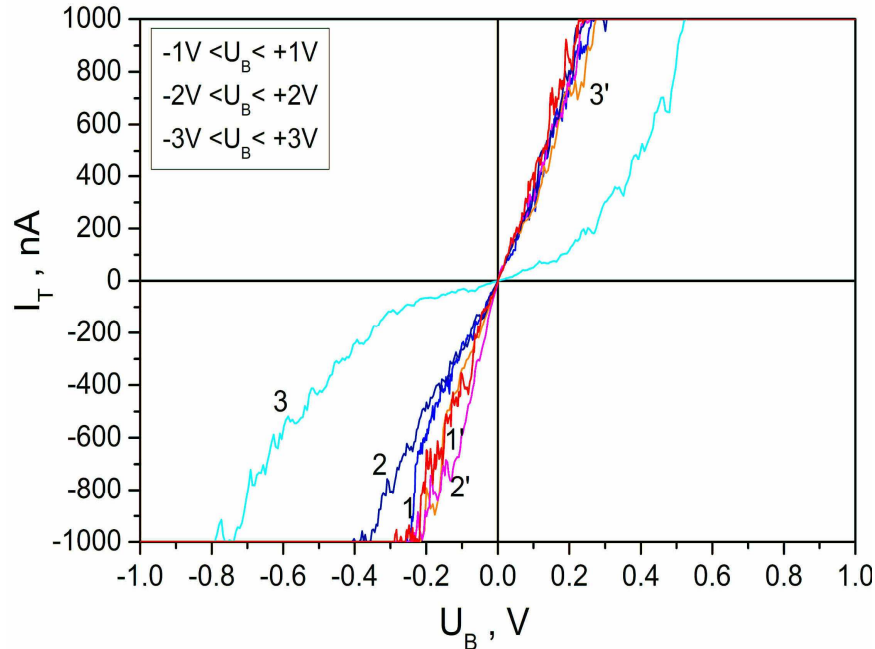


4.3 pav. TUNA VACH 2 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje.

2 nm storio sluoksnių VACH pavaizduotos 4.3 pav. Kiekviena kreivė vaizduoja suvidurkintų 5 matavimų rezultatus su tais pačiais matavimo



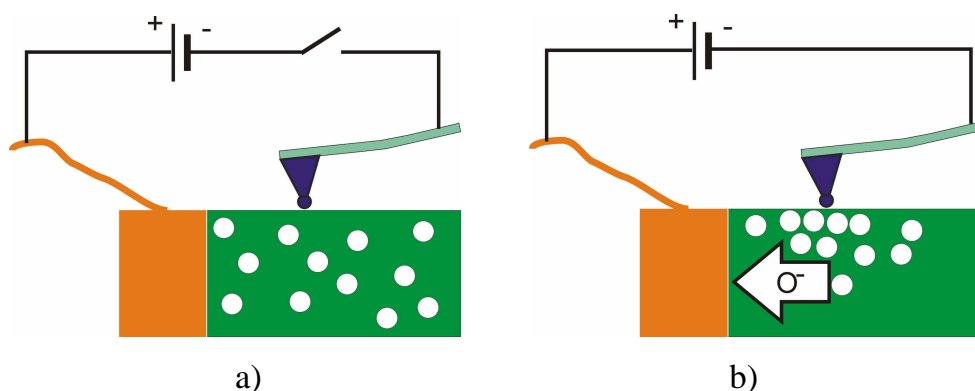
parametrais. Atskiros kreivės atitinka rezultatus kai yra pakeičiamas matavimo įtampų intervalas atitinkamai  $\pm 0,1V$ ,  $\pm 1V$ ,  $\pm 5V$ ,  $\pm 8V$ . Čia svarbu atkreipti dėmesį, kad visų matavimo ciklų metu gautos VACH praktiškai sutampa su viena kreive, kaip ir yra įprasta daugelyje puslaidininkinių medžiagų.



4.4 pav. TUNA VACH 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje.

$\text{SnO}_x$  sluoksniuose, kurių vidutinis storis siekia nuo 5 nm iki 20 nm, mažų matavimo įtampų srityje ( $< \pm 100\text{mV}$ ) VACH forma išlieka artima 2 nm storio sluoksnių VACH, bet matavimo įtampų intervalą praplėtus iki  $\pm 3V$  ir daugiau, VACH brėžiama keliant įtampą ir ją leidžiant pradeda ženkliai nesutapti. VACH forma tampa panaši į skaičių „8“. 4.4 pav. pavaizduotos ~ 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiuje išmatuotos taškinės VACH, kai matavimo įtampų intervalas yra  $\pm 1V$ ,  $\pm 2V$  ir  $\pm 3V$ . Kaip matyti iš 4.4 pav., kuo platesnis matavimo įtampų intervalas, tuo labiau pradeda nesutapti VACH šakos brėžiamos keliant įtampą ir ją mažinant. Tokį gana keistą VACH elgesį būtų galima paaiškinti pasinaudojant modeliu [33], kuris buvo pritaikytas  $\text{TiO}_2$  sluoksniams. Modelis remiasi tuo, kad elektrinis laukas priverčia krūvį turinčias daleles, šiuo atveju jonus, judėti. Kaip ir dauguma metalų oksidų, taip ir  $\text{SnO}_x$  sluoksniai yra nehomogeniniai ir sluoksnyje yra deguonies vakansijų.

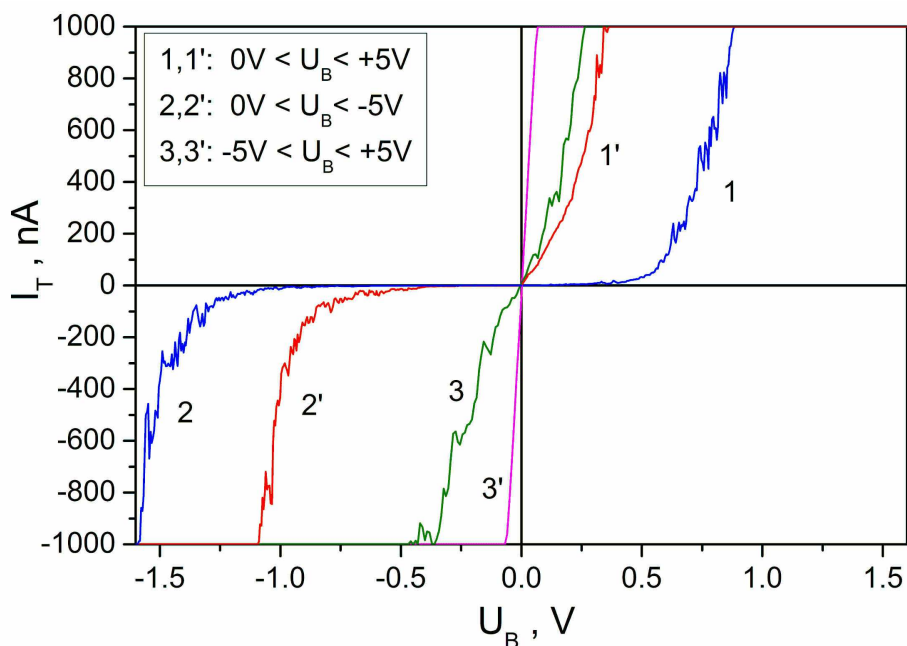
Jų pasiskirstymą  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje iliustruoja 4.5 pav. a. Tarp bandinio ir adatos pridėjus teigiamą įtampą (bandinio atžvilgiu), adatos potencialas bus neigimas ir ji deguonies jonus stums nuo savęs link teigiamo kontakto, taigi  $\text{SnO}_x$  gardelės mazguose esantys neigiami deguonies jonai elektriniu lauku bus permetami į gretimų pagal lauko kryptį vakansijų vietas. Dėl šios priežasties pradinis tolygus vakansijų, o kartu ir priemaišinių donorinių lygmenų, pasiskirstymas bandinyje (4.5 pav. a), tampa nesimetrinis (4.5 pav. b). Didėjanti vakansijų pasiskirstymo asimetrija lemia VACH matuojamą augančios įtampos sąlygomis. Mažinant įtampą nuo  $+U_{max}$  iki  $U_B = 0 \text{ V}$ , vakansijų pasiskirstymas nesikeičia, nes jam pakeisti reikalinga energija, kuri šiuo atveju nėra suteikiama. Dėl to VACH šaka matuojama to paties poliškumo, bet mažėjančios įtampos sąlygomis, nesutampa su augančios įtampos šaka. Tęsiant matavimus, priešingo poliškumo auganti įtampa nuo  $U_B = 0 \text{ V}$  iki  $|-U_{min}|$  ne tik atstato pradinį vakansijų pasiskirstymą, bet vėliau sukuria „apverstą“ asimetrinį vakansijų pasiskirstymą bandinyje. Toks periodiškas ir kryptingas vakansijų pasiskirstymo kitimas, sukurtas išoriniu elektriniu lauku, ir lemia „8“ pavidalo VACH.



4.5 pav. Deguonies vakansijų pasiskirstymas  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje: a) be lauko; b) esant prijungtam elektriniam laukui.

Pradinio vakansijų pasiskirstymo atsistatymą priešingos krypties išoriniu elektriniu lauku rodo matavimų palyginimas, kai VACH matuojamos keičiant lauko kryptį su matavimais vieno poliškumo elektriniu lauku. Kaip matyti iš 4.6 pav. matuojant tik su vieno poliškumo įtampa, matome ryškesnį VACH

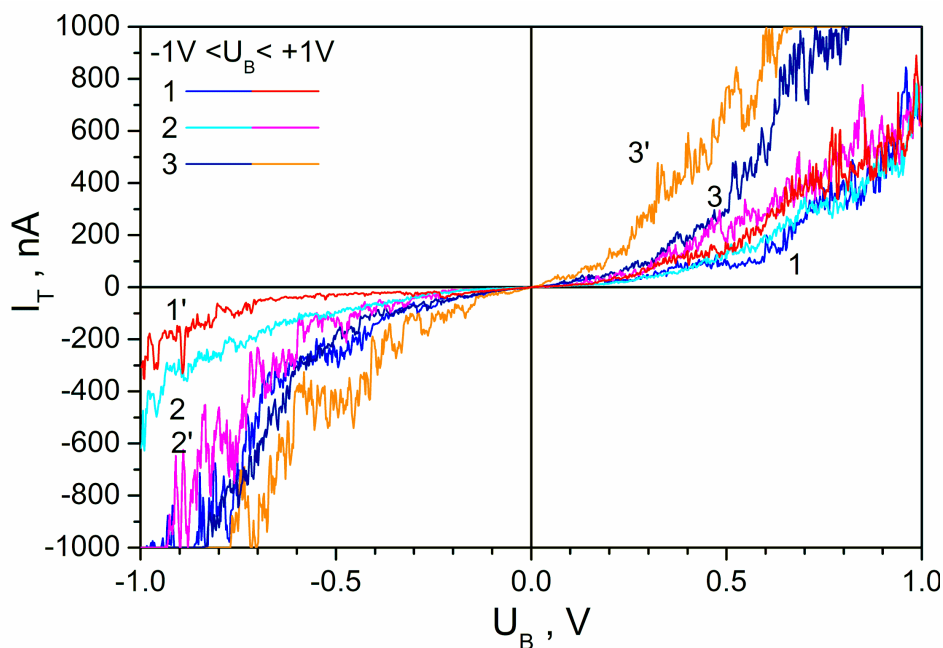
šakų išsiskyrimą lyginant su dviejų poliškumų VACH matavimais. Tai galima paaiškinti tuo, kad vieno poliškumo elektrinis laukas verčia judėti deguonies jonus link teigiamo kontakto taip sutrikdydamas tolygų deguonies vakansijų pasiskirstymą  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje, pakeitus lauko kryptį deguonis judės link kontakto, kuris prieš keičiant lauko kryptį buvo neigiamas, t. y. jonai judės į priešingą pusę. Dėl to kartojant matavimų ciklą atsiranda periodiškasis vakansijų pasiskirstymo sluoksnyje kitimas. Kai matavimui naudojamas tik vieno poliškumo laukas, deguonies jonai judės tik viena kryptimi ir kiekvienas VACH matavimo ciklas sukurs vis ryškesnę deguonies vakansijų pasiskirstymo sluoksnyje asimetriją, bet jos kryptis bus ta pati. Šį teiginį patvirtina kelių paeiliui matuojamų VACH eksperimentiniai rezultatai.



4.6 pav. TUNA VACH 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje, kai matavimo įtampa yra tik teigiama 1, 1'; tik neigiama 2, 2'; abiejų ženklų 3, 3'.

Cikliškai matuojant VACH tame pačiame  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiaus taške, VACH kreivių išsiskyrimas didėja kiekvieno matavimo metu. Jeigu paprastai 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose VACH išsiskyrimas, pirmo matavimo metu, atsiranda kai matavimo įtampų intervalas siekia  $\pm 3\text{V}$  ir daugiau, tai kartojant kelis matavimus iš eilės VACH išsiskyrimą galima pastebėti ir esant

mažesniai matavimo įtampų intervalui, bet tai bus tik tame pačiame taške matuojant nebe pirmą VACH. 4.7 pav. pavaizduotos 3 viena po kitos išmatuotos VACH 6 nm SnO<sub>x</sub> sluoksnyje, kai matavimo įtampų intervalas buvo ±1V. Skaičiais pažymėta kelinta VACH buvo matuota tame pačiame taške. Kaip matyti trečią kartą matuojant VACH, ji ryškiai skiriasi nuo pirmųjų dviejų matavimų ir joje matomas kreivių nesutapimas didinant ir mažinant įtampą, būdingas VACH išmatuotoms esant platesniam matavimo įtampų intervalui. Šis rezultatas patvirtina prielaidą, kad SnO<sub>x</sub> sluoksnyje elektriniu lauku sutrikdyta deguonies vakansijų pusiausvyra įprastomis sąlygomis neatsistato, bent jau per laiką trumpesnę negu kelios minutės, kurios praeina tarp pirmos ir paskutinės VACH matavimų.



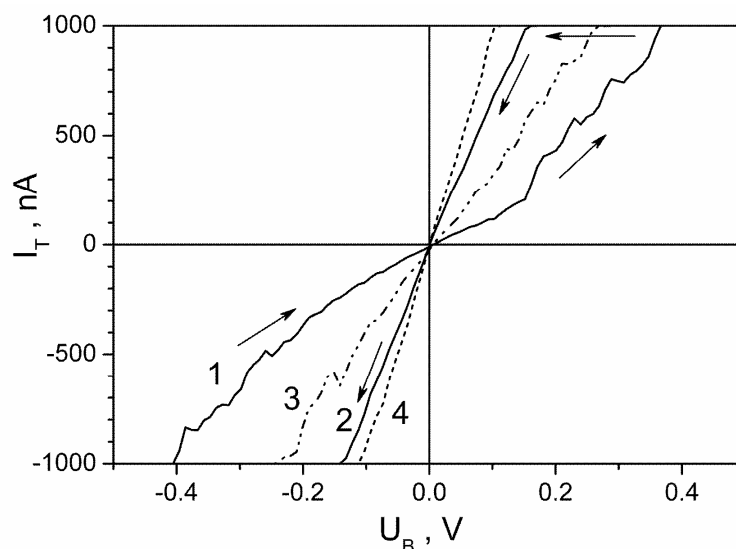
4.7 pav. TUNA VACH 5 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnyje, matavimus kartojant tame pačiame taške ir nekeičiant matavimo parametrų.

Tokį deguonies jonų ir vakansijų pasiskirstymo pakitimą galima pastebėti tik nanometrinių matmenų dariniuose, nes patys deguonies jonai O<sup>-</sup> ir O<sup>2-</sup> veikiami elektrinio lauko gali judėti labai mažais atstumais, todėl didesnių matmenų dariniuose ir stebime VACH nepriklausančias nuo matavimo parametrų. Remiantis jau minėtu modeliu [33] ir 4.7 pav. iliustruojamais rezultatais,

galima teigti, kad toks pakitęs deguonies vakansijų pasiskirstymas gali išlikti ilgą laiką, o relaksacijai reikalingas išorinis poveikis, pvz. aukšta temperatūra, arba priešingo poliškumo elektrinis laukas.

### **4.3 Taškinio kontakto srovės priklausomybė nuo kontaktinį barjerą lemiančių sąlygų: dujų aplinkos ir prispaudimo jėgos**

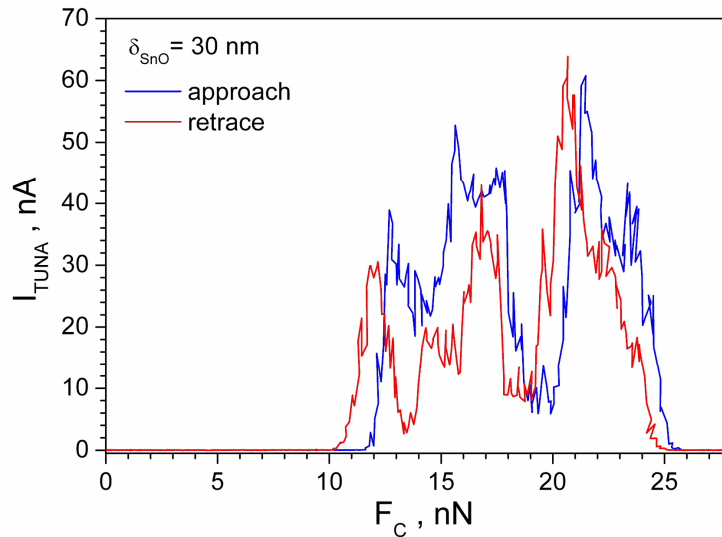
Matuojamos taškinio kontakto VACH  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiuje priklauso ne tik nuo matavimo įtampos bet ir nuo aplinkos sąlygų. Eksperimentiškai nustatyta, kad pakeitus atmosferą virš bandinio matuojamos VACH pakinta. 4.8 pav. parodytos taškinės VACH, išmatuotos 10 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksniu paviršiuje, ore ir į orą įvedus 1000 ppm redukuojančiųjų CO dujų. Visi likę matavimų parametrai (prispaudimo jėga, temperatūra, matavimo įtampų intervalas) buvo išlaikomi tokie patys abiejų eksperimentų metu. Rodyklėmis 4.8 pav. pažymėta įtampos, tarp SZM zondo ir bandinio,  $U_B$  keitimo kryptis. Matome, kad tiek ore (1 ir 2 kreivės), tiek ore su CO dujomis (3 ir 4 kreivės), VACH būdinga aštuoniukės forma, detaliau aptarta 4.1 skyrelyje. Čia reikia pažymėti, kad VACH nesutapimas, didinant ir mažinant  $U_B$ , atmosferoje su CO dujomis yra mažesnis. Srovė  $I_T$ , tekanti tarp SZM zondo ir bandinio ore esant CO dujų yra didesnė esant tom pačioms  $U_B$  vertėms visame  $U_B$  keitimo intervale, lyginant su srove  $I_T$  išmatuota ore. Tokį srovės padidėjimą galima paaiškinti, remiantis plačiai priimamu MO dujų jutiklių elektrinio atsako į redukuojančias dujas modeliu [58-60]. Modelyje sakoma, kad elektrinės srovės stipris MO sluoksniuose yra nulemtas elektronų pernašos per potencinį barjerą priklausomybe nuo to barjero aukštį lemiančio paviršinio elektros krūvio. Kadangi barjero aukštis priklauso nuo paviršinio krūvio, kuriame chemisorbuoto deguonies, o paviršinis deguonis gali chemiškai sureaguoti su redukuojančiomis dujomis ir adsorbuotis nuo paviršiaus, tai dėl sumažėjusio deguonies tankio paviršiuje, sumažėja ir potencinis barjeras elektronams, ko pasekoje ir stebime elektrinės srovės padidėjimą.



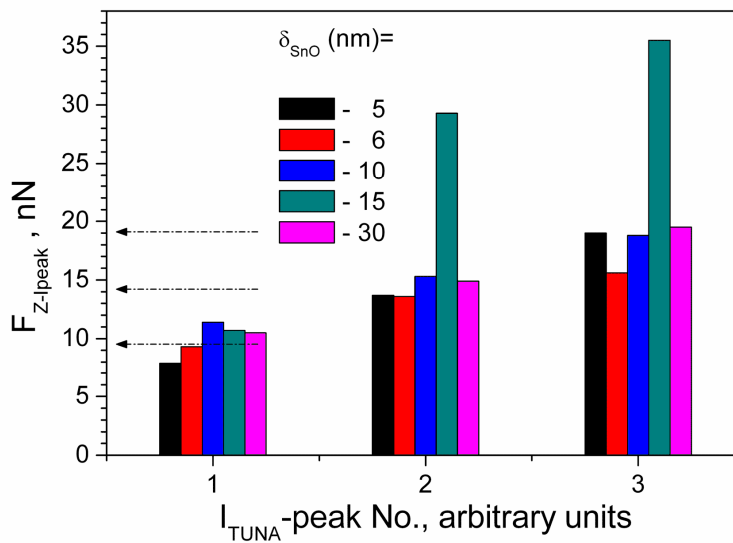
4.8 pav. Taškinio kontakto srovės, 10 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiuje, priklausomybės nuo prijungto potencialų skirtumo  $U_B$  ore (1 ir 2 kreivės) ir ore esant 1000 ppm CO dujų (3 ir 4 kreivės). Rodyklės rodo  $U_B$  kitimo kryptis.

Jėgos-atstumo kreivių matavimais paremti rezultatai, jau gana plačiai taikomi ir publikuojami [40], taškinės VACH susidomėjimas atsirado per pastaruosius kelis metus, bet apie taškinius elektrinių paviršiaus savybių matavimus, keičiant SPM zondo prispaudimo jėgą, publikacijų praktiškai nėra. Šiuo atveju, taškinės srovės matavimas vyksta esant pridėtai fiksuotai įtampai ir keičiant zondo spaudimo prie bandinio paviršiaus jėgą (tiksliau zondo įtvirtinto galo atstumą iki bandinio). Manoma, kad sugebėjus suprasti procesus, vykstančius matavimo metu, galima gauti naujos informacijos apie medžiagos savybes. Siekiant išsiaiškinti tokios metodikos ypatumus, buvo atlikti srovės-atstumo priklausomybių,  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiuje, matavimai.

Eksperimentai parodė, kad atskiruose plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiaus taškuose matuojama elektrinė srovė, didėja didėjant prispaudimo jėgai  $F_C$ , bet šis didėjimas nėra tolygus, o pasižymi srovės padidėjimais ir sumažėjimais tolygiai didinant zondo spaudimo jėgą  $F_C$ . Būdingiausius rezultatus iliustruoja 4.9 pav., kuriame parodyta taškinės srovės priklausomybė nuo SZM zondo prispaudimo jėgos. Srovės-jėgos kreivės išmatuotos 30 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiuje, kai tarp zondo ir bandinio prijungta 20 mV įtampa.



4.9 pav. Taškinės srovės priklausomybė nuo SZM zondo prispaudimo jėgos, išmatuota 30 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje, esant prijungtai 20 mV įtampai tarp zondo ir bandinio.



4.10 pav. Spaudžiant SZM zondą prie paviršiaus, stebimų srovės smailių (žr. 4.9 pav.) padėtis atitinkančių zondo prispaudimo jėgų  $F_Z$  vertės įvairiems SnO<sub>x</sub> sluoksnių storiams: 5 nm, 6 nm, 10 nm, 15 nm ir 30 nm. Stulpelių aukštis rodo prispaudimo jėgos  $F_Z$  dydį, o rodyklėmis pažymėtos vidutinės  $F_Z$  vertės kiekvienai srovės smailei.

Mėlyna kreivė vaizduoja srovės kitimą, kai zondas spaudžiamas link bandinio, o raudona kreivė išmatuota mažinant zondo spaudimą į paviršių.

Tiek spaudžiant tiek atitraukiant zondą, matuojamas srovės stipris faktiškai sutampa, o tai rodo, kad veikimo į bandinį jėgos, jo nepažeidžia ir matavimo metu gali vykti tik elastingos deformacijos.

4.9 pav. galime išskirti po 3 ryškias srovės padidėjimo zonas atsirandančias tiek spaudžiant zondą prie paviršiaus tiek jį atitraukiant. Tokios srovės smailės būdingos 5-30 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksniams. Atidėję įvairių SnO<sub>x</sub> sluoksnių storių srovės smailių padėtis atitinkančias prispaudimo jėgas  $F_Z$  (4.10 pav.), matome, kad jos yra labai panašios įvairiems sluoksnių storiams iš intervalo 5-30 nm. Pirmasis ryškus srovės padidėjimas atsiranda vidutiniškai esant 9,5 nN prispaudimo jėgai  $F_Z$ . Antrasis srovės padidėjimas išryškėja, kai  $F_Z=14,4$  nN, o trečiasis, kai  $F_Z=19,2$  nN. Reikia pažymėti, kad 15 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksniuose antroji ir trečioji srovės smailės išryškėja esant maždaug 2 kartus didesnėms zondo prispaudimo jėgoms, lyginant su gretimų storių SnO<sub>x</sub> sluoksniais, atitinkamai 29 nN ir 35,3 nN.

Šių srovės smailių prigimtis nėra visiškai aiški, bet įvertinus slėgį, kurį pasirinktame paviršiaus taške sukuriame SZM zondų, galima manyti, kad jų atsiradimą sąlygoja slėgio sukeliama elektroninių lygmenų padėties kitimai.

Yra žinoma, kad įvairios puslaidininkinės medžiagos pakeičia savo elektrines savybes veikiant aukštam slėgiui. Pvz. SnO<sub>2</sub> sluoksnius paveikus 0,5-2 GPa slėgiu, jų elektrinė varža sumažėja beveik eile, o slėgiams pasiekus 2 GPa, varža pradeda didėti [61]. ZnO kristalų elektroninių būsenų struktūra kinta veikiant juos 5-30 GPa slėgiu, dėl ko kinta ir draustinių juostų tarpo plotis, kuris didėjant slėgiui, didėja [62]. Taigi iš šių pavyzdžių seka, kad elektrinių medžiagos savybių pakitimą, galima užregistruoti, kai pasiekiami 0,1-1 GPa slėgiai. Mūsų atveju slėgį galime apskaičiuoti pagal formulę:

$$p = \frac{F_Z}{S} = \frac{F_Z}{\pi \cdot r^2}, \quad (4.6)$$

čia  $F_Z$  – jėga kuria zondas veikia bandinį, o  $r$  – zondo adatos galo spindulys. Matavimų metu zondas veikia bandinio paviršių jėga  $F_Z$ , kuri siekė iki 50 nN, o mažiausias zondo adatos spindulys  $r$  buvo apie 6 nm. Įrašius šias vertes į 4.p formulę, randame, kad matavimų metu pasirinktuose SnO<sub>x</sub> sluoksnių taškuose

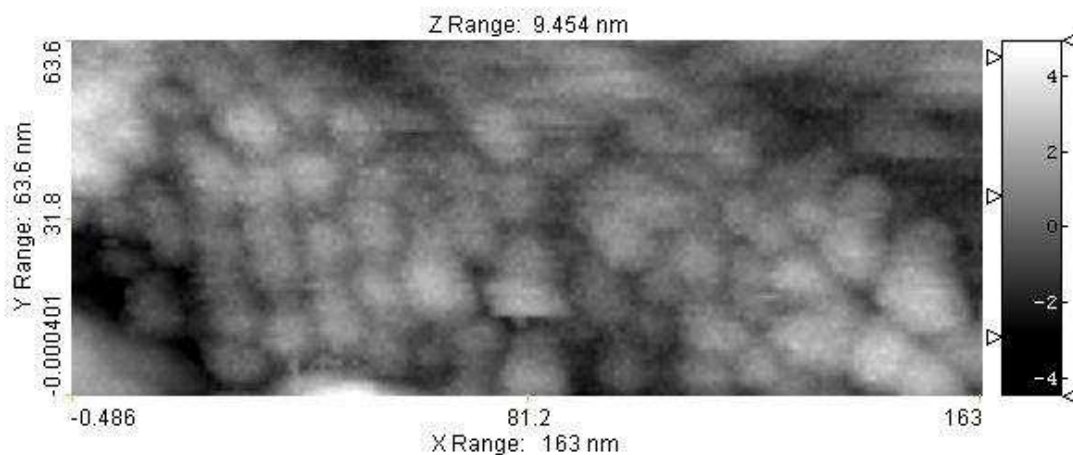


buvo pasiekiami iki 0,5 GPa slėgiai. Todėl galima manyti, kad matuojamas srovės vertes galėjo lemti slėgio sukelti efektai. Kadangi, su tam tikrais nežymiais nukrypimais, galime laikyti, kad SnO<sub>x</sub> sluoksniuose srovės smailių padėtys, prispaudimo jėgos atžvilgiu, sutampa tiek spaudžiant zondą prie paviršiaus, tiek jį atitraukiant, galima manyti, kad slėgis nesuardo vidinės sluoksnio struktūros.

#### **4.4 Lokalinės paviršinės elektros srovės hibridiniame darinyje iš fermento ir metalo plėvelės.**

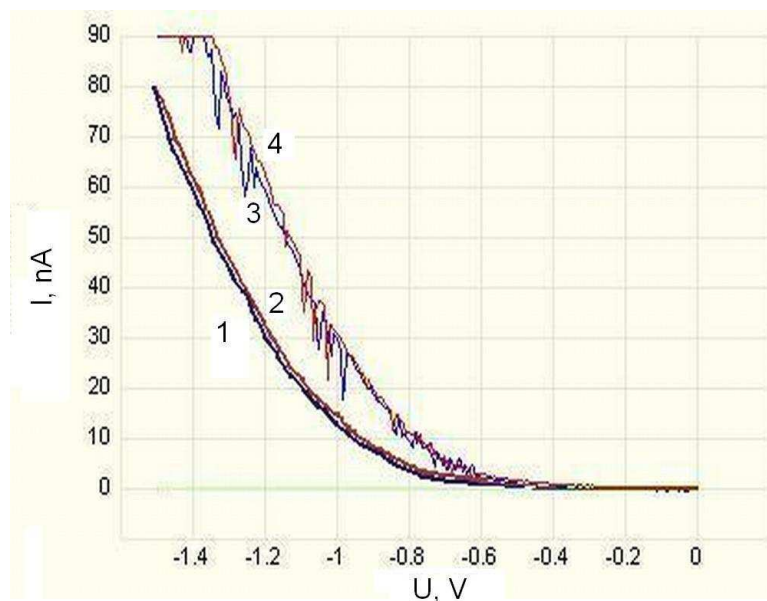
Pastaraisiais metais ypatingas dėmesys skiriamas medžiagoms su biologinės kilmės komponentais tyrimams. Viena iš tokio susidomėjimo priežasčių – tikimasi pagerinti įvairių prietaisų, kurie buvo gaminami kietakūnių medžiagų pagrindu, parametrus. Efektyviam šių medžiagų panaudojimui praktikoje svarbu rasti metodus, kuriais būtų galima efektyviai ištirti elektrines medžiagų savybes ir priklausomybes nuo įvairių sąlygų, pvz. aplinkos cheminės sudėties. Tokių tyrimų rezultatus galima pritaikyti naujomis medžiagomis paremtų dujų jutiklių kūrimui.

Tuo tikslu buvo pagaminti alkoholio dehidrogenazės (ADH) sluoksniai ant kietojo Au sluoksnio suformuoto, ant Si plokštelės. Au kaip padėklas pasirinktas iš vienos pusės mechaniniam tvirtumui sukurti, iš kitos pusės elektriniam kontaktui su ADH sudaryti. Molekuliniai dariniai (dažniausiai fermentai) dėl įvykusios cheminės reakcijos su specifinėmis tam dariniui dujomis pakeičia savo elektrinį laidumą. Vienas iš tokių pavyzdžių ir yra ADH, kuri pakeičia savo elektrines savybes jos aplinkoje atsiradus etilo alkoholio molekulėms. Nors paprastai biologinės medžiagos chemiškai aktyvios skystoje terpėje, bet buvo pastebėta, kad ant specialiai paruoštų Au elektrodų, tarp kurių yra kelių šimtų nanometrų tarpas, nusodintas ir išdžiovintas ADH molekulių lašas gali turėti elektrinį atsaką į etanolio garų atsiradimą ore [63]. Tokiam ADH molekulių sluoksnio jautrumui sukurti reikalingas tam tikrą laiką (~100 s) pridėtas išorinis elektrinis laukas prieš etanolio įvedimą [63].



4.11 pav. ADH sluoksnis nusodintas iš koloidinio tirpalo ant Au padėklo.  
STM atvaizdas.

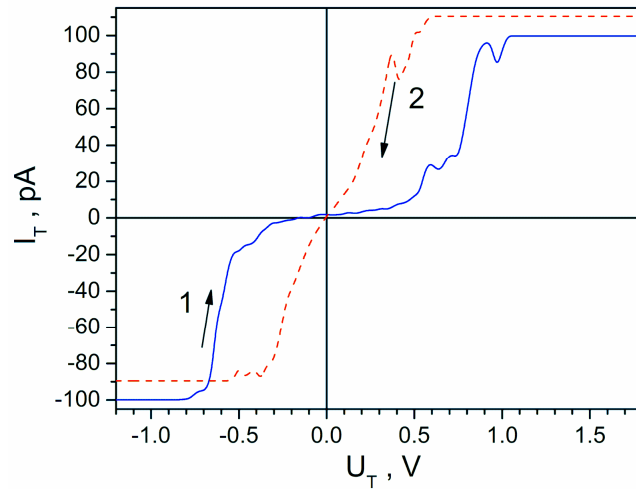
4.11 pav. parodyta, STM nuskenuota, ADH molekulių sluoksnio topografija, kurioje matosi atskiros 9-10 nm sferos, kurių tūriai artimi pagal cheminį modelį apskaičiuotiems ADH molekulių dydžiams. Tai leidžia manyti, kad STM atvaizde matomos sferos ir yra atskiros ADH molekulės, o Au padėklas visiškai padengtas biomolekulių sluoksniu. Tokią struktūrą galima panaudoti vertikaliems elektrinio laidumo matavimams, kai vienas kontaktas yra elektriškai laidas Au padėklas, o kitas laidusis SZM zondas. Matuojant tunelinę srovę tekančią per tokią struktūrą Au-ADH-Pt/Ir dengta STM adata (šiuo atveju adatos padėtis yra užfiksuojama kelių nanometrų atstumu nuo ADH sluoksnio), matome, kad kuo didesnė matavimo įtampa pridedama tarp bandinio ir adatos, tuo didesnė tunelinė srovė teka per ADH sluoksnį (4.12 pav. 1 ir 2 kreivės). Čia matomos teigiamos tunelinės srovės stiprio vertės esant neigiamai įtampai tarp bandinio ir STM adatos yra susiję su prietaiso ypatumais, t. y. kaip parenkama srovės tekėjimo kryptis. Bandinio aplinkoje atsiradus etanolio garų, tame pačiame taške matuojamos tunelinės srovės bus pastebimai didesnės, esant toms pačioms pridėtos įtampos vertėms ir nekeičiamam adatos atstumui nuo ADH sluoksnio (4.12 pav. 3 ir 4 kreivės). Taigi ore atsiradus etanolio garų matome elektrinį hibridinės struktūros atsaką į pasikeitusią aplinką.



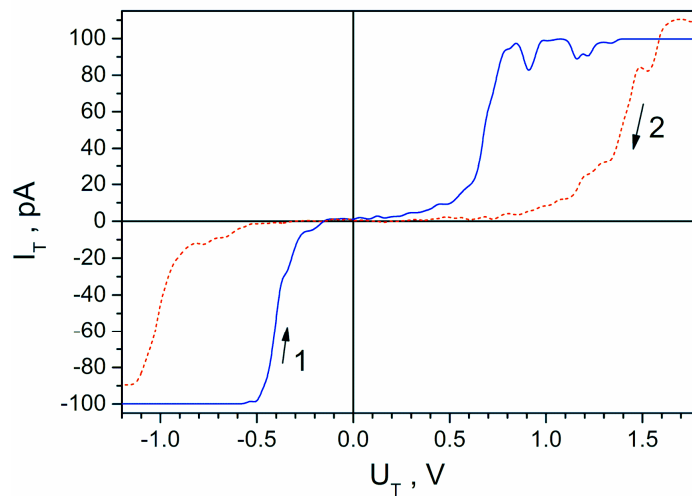
4.12 pav. Per ADH sluoksnį, nusodintą ant Au padėklo, tekanti tunelinė srovė: ore 1,2 ir įvedus etanolio garų 3,4.

Taškinės tunelinės VACH kreivės, matuojamos STM režimu, kai mikroskopo adata yra kelių nanometrų atstumu nuo bandinio paviršiaus, didinant ir mažinant matavimo įtampas, kai įtampų intervalas yra nuo 0 V iki  $\pm 1,5$  V, sutampa. Tačiau matavimus atliekant metalizuotu SZM zondų, kuris yra prispaustas prie paviršiaus kelių nN jėga (TUNA modulio pagalba), ADH sluoksnio taškinės VACH kreivės pradeda nesutapti kai matavimo įtampa yra didinama arba mažinama. Tipiškos TUNA VACH pavaizduotos 4.13 pav., kur aiškiai matomas kreivių nesutapimas. Matavimo įtampos kitimo kryptis kiekvienai kreivei parodyta rodyklėmis, t. y. kreivė 1 išmatuota didinant įtampą nuo -2 V iki +2 V, o kreivė 2 ją mažinant nuo +2 V iki -2 V. Toks VACH kreivių nesutapimas yra stebimas ir plonųjų MO sluoksniuose, ir yra paaiškinamas krūvių persiskirstymu veikiant išoriniu elektriniu lauku (žr. 4.1 skyrių). Kita vertus, yra manoma [64], kad histerezės pavidalo VACH biomolekuliniuose sluoksniuose gali būti lemtos molekulių orientacijos kitimo, veikiant jas išoriniu elektriniu lauku. Čia reikėtų paminėti, kad tiek didinant matavimo įtampą, tiek ją mažinant, įtampos keitimo greitis buvo išlaikytas

pastovus ir buvo lygus 0,1 V/s, todėl kreivių nesutapimas nėra susijęs su matavimo metodika.



4.13 pav. TUNA srovės tekančios tarp ADH sluoksnio paviršiaus ir SZM zondo, priklausomybė nuo tarp jų pridėtos įtampos ore. Matavimo įtampa keičiama nuo -2 V iki +2 V (1) ir nuo +2 V iki -2 V (2).



4.14 pav. TUNA srovės, tekančios tarp ADH sluoksnio paviršiaus ir SZM zondo, priklausomybė nuo tarp jų pridėtos įtampos į orą įleidus ~ 9% etanolio garų. Matavimo įtampa keičiama nuo -2 V iki +2 V (1) ir nuo +2 V iki -2 V (2).

Jeigu į orą, esantį virš bandinio, įleidžiame etanolio garų, TUNA VACH ženkliai pasikeičia. 4.14 pav. pavaizduotos TUNA VACH kreivės, kai ore virš

bandinio yra įleista ~ 9% etanolio garų. Čia matome kreivių nesutapimą, kaip kad buvo ir švariame ore, t. y. be etanolio garų, bet kreivių apėjimo kelias pakeitė kryptį, t. y. jeigu ore didinant matavimo įtampą buvo stebimos mažesnės tekančios srovės stiprio vertės, lyginant su srovėmis stebimomis mažinant įtampą, tai įvedus etanolio garų VACH šakos brėžiamos didinant ir mažinant įtampas apsiverčia. Toks VACH pakitimas rodo, kad etanolio buvimas atmosferoje pakeitė ADH molekulių būsenas ir šį pakitimą galime užfiksuoti elektriniais matavimais, o tai įgalina panaudoti ADH sluoksnius etanolio garų jutiklių gamyboje.

#### **4 skyriaus santrauka**

Taškinių kontakto VACH kreivės, plonuosiuose (5-30 nm storio)  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose, nesutampa didinant ir mažinant matavimo metu, tarp SZM zondo ir bandinio, prijungiamą įtampą. Toks nesutapimas paprastai stebimas, tik pasiekus tam tikrą slenkstinę įtampą, kuri yra 2-3 V eilės. Tokia VACH forma, gali būti paaiškinama, deguonies atomų judėjimu  $\text{SnO}_x$  sluoksnio gardelės vakansijomis išoriniame elektriniame lauke. Taškinių VACH forma,  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose, priklauso nuo atmosferos sudėties. CO dujų aplinkoje kreivių išsiskyrimas sumažėja, o srovės, matuojamos esant tai pačiai matavimo įtampai, yra didesnės.

Elektros srovė plonuosiuose  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose, matuojama SZM zondą spaudžiant prie paviršiaus didėjančia prispaudimo jėga, didėja netolygiai. Galima aiškiai išskirti prispaudimo jėgas, kurioms esant stebimi ryškūs srovės padidėjimai.

Taškinių elektrinių srovių SZM spektroskopijos metodais galima fiksuoti krūvio pernašą ir pernašos pakitimus, veikiant išoriniais veiksniais (pvz. atmosferos sudėtimi), biomolekulėse.

Taškinių elektrinių srovių SZM spektroskopijos metodus galima aprašyti remiantis tuneliavimo per oro tarpą, Šotki barjero ir MOS struktūros modeliais.

Šiame skyriuje aptariami rezultatai pagrindžia II-ąjį ginamąjį teiginį:

Paviršiaus taškinės elektros srovės, atsirandančios dėl krūvininkų tuneliavimo per barjerą ir/arba krūvininkų aktyvuoto transporto virš paviršinio

barjero, ir jų kitimas laike priklauso nuo nanosistemos savybių, pokyčių toje sistemoje ir tos nanosistemos sąveikos su dujine aplinka. Derinant tunelinių ir taškinio kontakto srovių spektroskopijas galima atskirti nanosistemos savitųjų procesų charakteristikas nuo parametrų, aprašančių paviršiaus savybes.

## 5. Tunelinių srovių stimuliuota struktūrų savitvarka ant nanometrinių storių metalo oksido plėvelių

### Ivadas

Yra gerai žinoma, kad paviršiaus savybių SZM vizualizavimas, pagrįstas mechaniniu kontaktu tarp zondo galo ir tiriamojo paviršiaus, gali keisti paviršiaus savybes [65]. Santykinai silpnos zondą prie paviršiaus spaudžiančiosios jėgos ( $1 \div 100$  nN) dėl nanometrinių zondo matmenų (galo skersmuo gali būti apie 10-20 nm) lemia santykinai didelį  $10^7 \div 10^9$  Pa slėgį į paviršių. Toks poveikis lemia gerai žinomą mechaninį paviršių ardymą, kurį pavyksta sumažinti iki praktiškai nestebimų dydžių, tinkamai parinkus SZM skenavimo metodikas bei prietaiso nustatymus. Šis tyrimuose neigiamas zondo poveikis, jį tinkamai valdant, buvo panaudotas kryptingam paviršiaus struktūros keitimui bei originalios nanotechnologijos kūrimui. Literatūroje yra pademonstruota [66,67,68], kad naudojant SZM zondą, pasižymintį mechaniniu tvirtumu, galima paviršiuje braižyti reguliarias planarines struktūras (nanoscratching) arba išpausti nanožymas (nanoindentation). SZM zondą padengus „dažančia“ medžiaga, galima ją paskleisti, braukiant zondą paviršiumi ir taip formuojant nanometrines linijas (dippenning) [69,70].

Ženklūs SZM poveikiai, lemiantys esminius paviršiaus savybių pokyčius, šiuo metu yra intensyviai tiriami, siekiant kurti naujas nanotechnologijos metodikas, kurių viena yra pagrįsta elektros srovės poveikiu paviršiui ir yra žinoma kaip paviršiaus nanooksidimas. Naudojant laidžius SZM zondus arba STM adatas, galimas paviršiaus nanooksidimas, kai tarp zondo (adatos) ir bandinio paviršiaus prijungiama įtampa, kuri sukuria elektrinę srovę. Pirmieji eksperimentiniai nanooksidavimo duomenys paskelbti 1990-aisiais metais, kai Dagata su kolegomis pastebėjo, kad pasirinktuose Si paviršiaus taškuose leidžiant elektrinę srovę, galimas SiO<sub>2</sub> sluoksnio formavimasis srovės tekėjimo vietoje [71]. Remiantis darbu [72], anodinis oksidavimas paviršiuje vyksta, kai prie zondo prijungiamas neigiamas potencialas, o prie paviršiaus – teigiamas. SiO<sub>2</sub> sluoksnio augimo ant Si paviršiaus veikiant išoriniu elektriniu lauku

mechanizmą sudaro 3 etapai: 1) paviršiaus pasyvacija adsorbuotais vandenilio atomais, kurie atsiranda iš paviršinio vandens sluoksnio dėl elektrinio lauko poveikio, kai yra viršijama slenkstinė įtampos vertė; 2) deguonies anijonų formavimasis vandens meniske tarp adatos ir paviršiaus; ir 3) deguonies anijonų difuzija link SiO<sub>x</sub>-Si paviršiaus, kurią sukelia elektrinis laukas. (1) ir (3) etapai vyksta tik esant teigiamam potencialui prie paviršiaus, o oksidacijos procesas gali būti aprašytas elektrochemine lygtimi



Čia h<sup>+</sup> pažymėti krūvio nešėjai (skylės).

Šiuo nanooksidinimo būdu suformuotas SiO<sub>2</sub> praktikoje naudojamas nanolitografijoje, kaip tvirta kaukė sausam arba drėgnam ėsdinimui. Kadangi šiuo būdu formuojamo SiO<sub>2</sub> plotį riboja tik SZM zondo matmenys, tai leidžia formuoti kelių nanometrų dydžio elektronikos elementus.

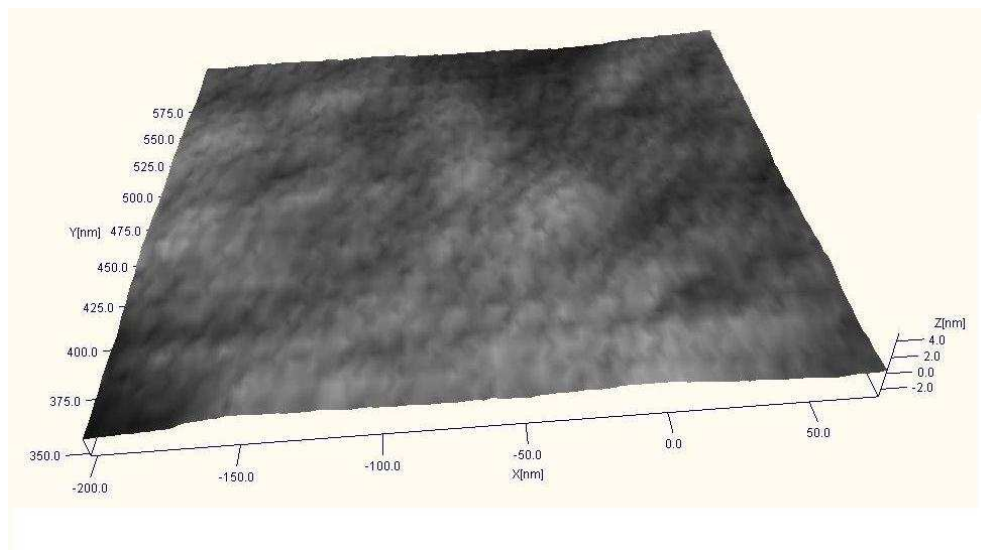
Eksperimentiniai tyrimai, atlikti Pუსlaidininkų fizikos instituto Jutiklių laboratorijoje parodė, kad išorinio elektrinio lauko pagalba galima sukurti nanometrinius paviršiaus pakitimus ne tik Si paviršiuje, bet ir plonųjų (iki 30 nm storio), nestechiometrinių metalų oksidų (SnO<sub>x</sub>, InO<sub>x</sub>) paviršiuje. Čia reikėtų paminėti, kad metalų oksidų atveju prie sluoksnio paviršiaus prijungiamas neigiamas elektrinio lauko potencialas, t. y. priešingo poliškumo negu buvo aprašyta literatūroje, Si oksidavimo atveju, o tai rodo, kad ir nanostruktūrų formavimosi metalų oksidų (MO) paviršiuje mechanizmas yra visiškai kitoks. Iki šiol, toks plonųjų MO sluoksnių paviršiaus keitimas taškiniu elektriniu lauku, nebuvo žinomas, todėl yra naujas ir originalus metodas formuoti nanometrinius darinius plonųjų plėvelių paviršiuje. Kadangi MO laidumas priklauso nuo stochiometrijos, tai sugebėjus ją keisti pasirinktose MO sluoksnio dalyse, būtų galima sukurti specialius, nanometrinių matmenų, elektrinius kontaktus, pvz. biomolekuliniams dariniams.

Šiame skyriuje ir aptarsime mūsų sukurtą originalų metodą, tinkantį nanostruktūroms MO paviršiuje formuoti bei tų struktūrų elektrinėms savybėms keisti. Šis mūsų metodas skiriasi nuo gerai žinomo paviršiaus nanooksidinimo, skirto cheminiam poveikiui atsparaus sluoksnio formavimui,

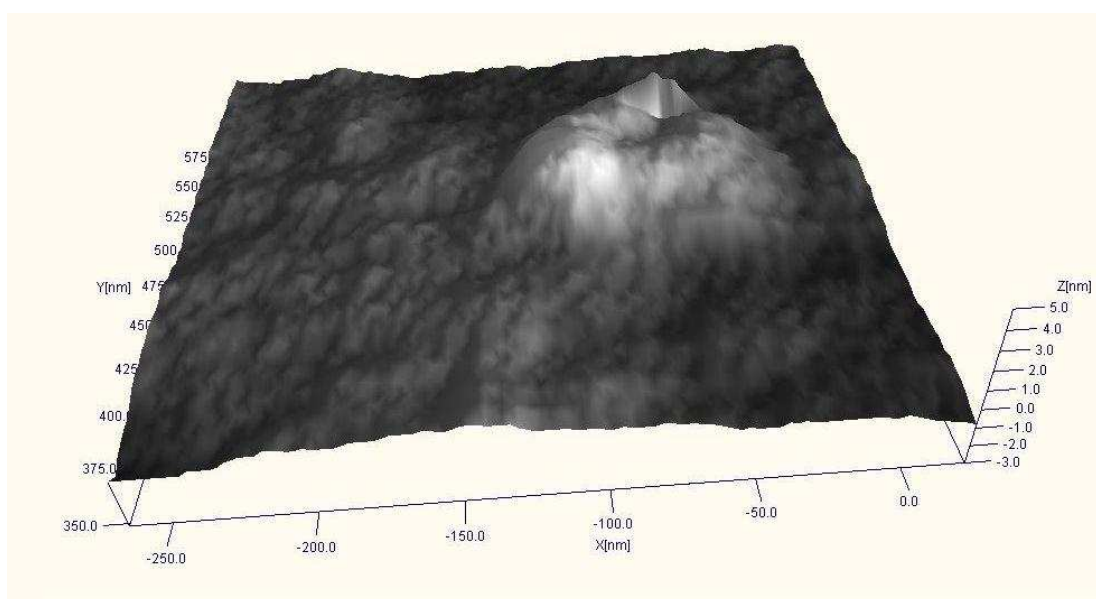


tu, jog gali būti pritaikytas formuoti įvairaus elektrinio laidumo nanostruktūras MO paviršiuje.

### 5.1 Nanostruktūrų formavimasis ant $\text{SnO}_x$ sluoksnio, veikiamo taškine elektros srove.



a)



b)

5.1 pav. Dėl išorinio elektrinio lauko poveikio 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiuje atsiradęs pakitimas: paviršius topografija a) prieš prijungiant įtampą, b) po  $t = 10$  s trukusio  $U_B = -5$  V įtampos prijungimo tarp SZM zondo ir  $\text{SnO}_x$  paviršiaus.

Tarp laidaus SZM zondo, prispausto prie paviršiaus, ir SnO<sub>x</sub> sluoksnio prijungus įtampą po zonu formuojasi darinys, kurio geometrija ir savybės priklauso tiek nuo įtampos, jos poveikio laiko bei kai kurių eksperimento sąlygų. Darinio aukštis gali pasiekti keletą nanometrų, o skersmuo gali būti 50-100 nm. Tokie matmenys yra tipiški dariniams, suformuotiems ant 5-6 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnių. Iš palyginimo seka, kad darinio skersmuo yra artimas SZM zondo adatos galo skersmeniui (30-40 nm). Kadangi zondo padėtis paviršiaus plokštumoje yra apibrėžiama keleto nanometrų tikslumu, tai, skenuojant tą patį paviršiaus plotą, galima stebėti paviršiaus savybių dinamiką susijusią su srovės per zondą poveikiu SnO<sub>x</sub> sluoksniui. 5.1 pav. pavaizduotas darinys, suformuotas ant 6 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio, kai prie sluoksnio pridėtas išorinis elektrinis potencialas. 5.1 pav. (a) vaizduoja paviršių iki prijungiant įtampą, o 5.1 pav. (b) atsiradęs sluoksnio paviršiaus iškilimas atsirado būtent toje vietoje, kur tarp adatos ir bandinio paviršiaus buvo 10 s buvo prijungta  $U_B = -5$  V įtampa.

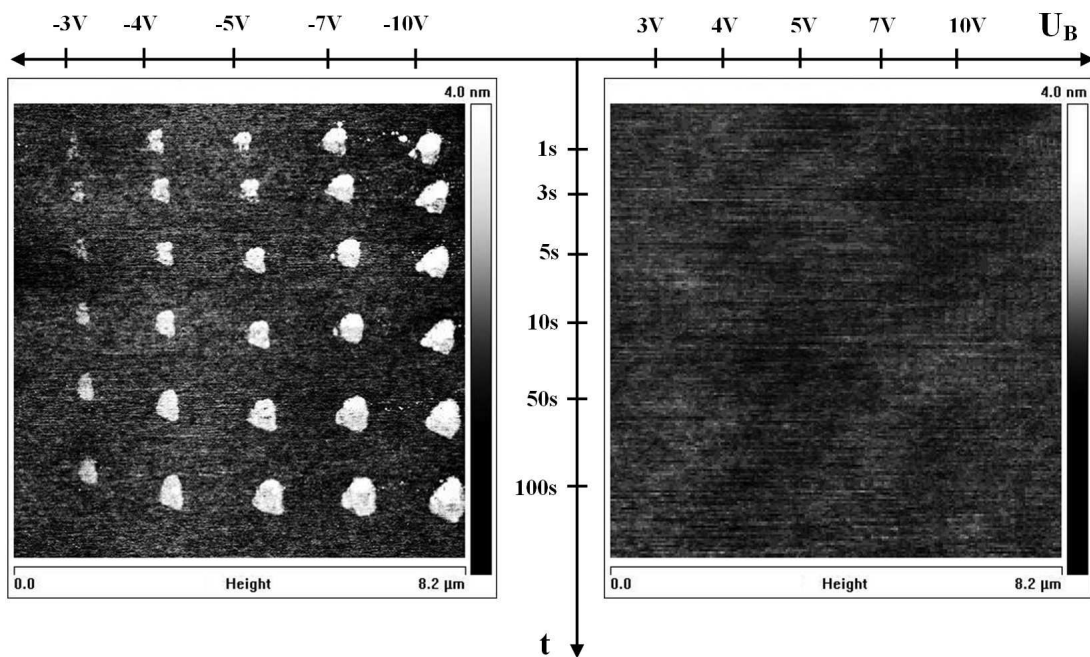
Esant tarp SZM zondo ir sluoksnio pridėtai įtampai  $U_B$ , elektrinio lauko stipris  $E$  gali siekti vertes:

$$E = \frac{U_B}{d} \quad (5.1)$$

čia  $d$  – kontaktinės srities ilgis, kuris individualaus eksperimento metu buvo pastovus. Eksperimentiniais tyrimais įrodyta, kad darinio matmenys priklauso nuo elektrinio lauko stiprio ir lauko poveikio trukmės  $t$ . Šias priklausomybes vaizdžiausiai iliustruoja nanodarinių matricos ant SnO<sub>x</sub> paviršiaus, kai atskiras darinys buvo formuojamas, pridėjus individualią auginimo įtampą  $U_B$  bei esant individualiai poveikio trukmei  $t$ . 5.2 pav. ir pavaizduota nanodarinių dvi matricos (po 5 x 6) suformuotos 6,5 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje. Paveikslėlyje parodytos įtampos  $U_B$  ir jos prijungimo laiko  $t$  kitimo skalės (skalių mastelis nėra išlaikomas). Kiekvieno nanodarinio formavimui svarbius parametrus ( $U_B$  ir  $t$ ) galime užrašyti kaip matricinį elementą. Tada viršutinę SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiaus nanostruktūrą kairėje (5.2 pav.) apibūdins matricinis

elementas  $a_{11} = -3V;1s$ , (t. y. jo formavimo metu buvo prijungta įtampa  $U_B = -3 V$  ir laikoma laiką  $t = 1 s$ ), o visą paviršiuje suformuotą reguliarią struktūrą galime aprašyti matrica:

$$a = \begin{pmatrix} -3V;1s & -4V;1s & -5V;1s & -7V;1s & -10V;1s \\ -3V;3s & -4V;3s & -5V;3s & -7V;3s & -10V;3s \\ -3V;5s & -4V;5s & -5V;5s & -7V;5s & -10V;5s \\ -3V;10s & -4V;10s & -5V;10s & -7V;10s & -10V;10s \\ -3V;50s & -4V;50s & -5V;50s & -7V;50s & -10V;50s \\ -3V;100s & -4V;100s & -5V;100s & -7V;100s & -10V;100s \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

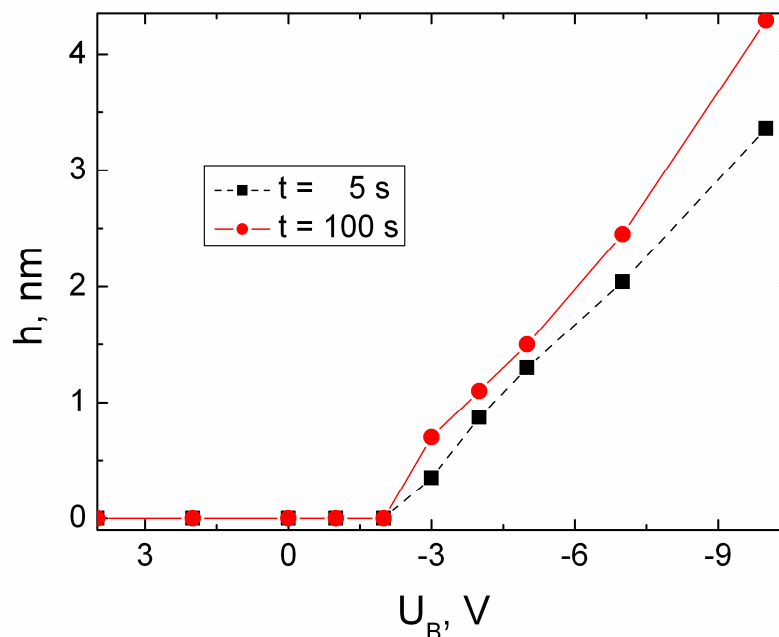


5.2 pav. 6,5 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiaus pakitimai suformuoti naudojantis SZM su TUNA modulių, kai sluoksnio paviršius buvo veikiamas matricose  $a$  (kairėje) ir  $b$  (dešinėje) nurodytomis įtampoms  $U_B$  bei jos prijungimo trukmės  $t$  vertėmis.

Reikia pažymėti, kad naodarinių formavimasis nėra simetriškas įtampoms  $U_B$ , prijungtos tarp SZM zondo ir SnO<sub>x</sub> paviršiaus, dydžio atžvilgiu. Bandant suformuoti nanodarinių matricą  $b$ , analogišką matricai  $a$ , tik esant teigiamoms  $U_B$ , vertėms:

$$b = \begin{pmatrix} 3V;1s & 4V;1s & 5V;1s & 7V;1s & 10V;1s \\ 3V;3s & 4V;3s & 5V;3s & 7V;3s & 10V;3s \\ 3V;5s & 4V;5s & 5V;5s & 7V;5s & 10V;5s \\ 3V;10s & 4V;10s & 5V;10s & 7V;10s & 10V;10s \\ 3V;50s & 4V;50s & 5V;50s & 7V;50s & 10V;50s \\ 3V;100s & 4V;100s & 5V;100s & 7V;100s & 10V;100s \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

jokių SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiaus topografijos pakitimų pastebėti nepavyksta. 5.2 pav. dešinėje pavaizduotas SnO<sub>x</sub> paviršius paveiktas matricoje  $b$  nurodytomis  $U_B$  ir  $t$  vertėmis.. Šiame paveikslėlyje matyti lygus sluoksnio paviršius, lygiai toks pat koks buvo prieš įtampos  $U_B$  prijungimą pasirinktuose taškuose. Šis eksperimentinis rezultatas rodo, kad šių paviršiaus pakitimų susiformavimo mechanizmas yra kitoks negu Si nanooksidacijos atveju.



5.3 pav. 6,5 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje (kambario temperatūroje) suformuotų nanostruktūrų aukščio  $h$  priklausomybė nuo jų auginimo metu pridėtos įtampos  $U_B$  vertės esant skirtingai įtampos išlaikymo trukmei: 5 s ir 100 s.

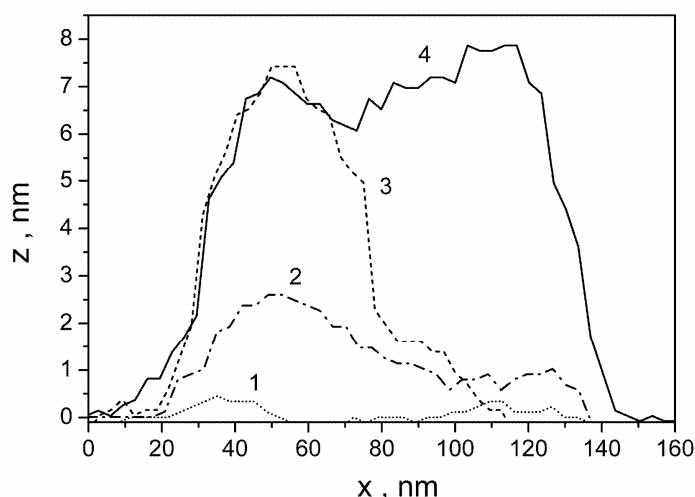
5.3 pav. pavaizduota 6,5 nm storio SnO<sub>x</sub> paviršiuje suformuotų nanodarinių (pavaizduotų 5.2 pav.), aukščio  $h$  priklausomybė nuo įtampos, pridėtos tarp

zondo ir bandinio, vertės  $U_B$  esant skirtingam  $U_B$  prijungimo laikui  $t$ , atitinkamai 5 s ir 100 s. Kaip matyti iš šių priklausomybių, kai prie  $\text{SnO}_x$  paviršiaus prijungiamas teigiamas potencialas, jokių paviršiaus pokyčių nėra stebima. Pakeitus poliškumą ir esant mažoms ( $U_B < |-2 \text{ V}|$ ) pridėtos įtampos vertėms, sluoksnio paviršius, įtampos prijungimo vietoje, taip pat nekinta. Bet kai  $U_B < -2 \text{ V}$ , įtampos prijungimo vietoje stebima  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiaus deformacija, kurios dydis priklauso nuo  $U_B$  vertės, t. y. kuo didesnis  $U_B$  modulis tuo didesnio aukščio struktūra susiformuoja (5.3 pav.). Darinio aukštį įtakoja ir įtampos  $U_B$ , prijungimo trukmė  $t$ . 5.3 pav. atidėtos susiformavusių darinių aukščio  $h$  priklausomybės nuo įtampos  $U_B$ , esant dviems skirtingoms įtampos  $U_B$  prijungimo trukmėms:  $t = 5 \text{ s}$  ir  $t = 100 \text{ s}$ . Matome, kad kai pastovi įtampa  $U_B$  buvo prijungta 100 s, po zonu susiformavę dariniai yra aukštesni už darinius, susiformavusius per 5 s trukmę, bet kurioms išorinės įtampos vertėms iš intervalo  $-10 \text{ V} \leq U_B < -2 \text{ V}$ .

Nanodariniai plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiuje susiformuoja ir matuojant taškines VACH, kai tarp zondo ir bandinio pridėta išorinė įtampa  $U_B$  matavimo metu yra keičiama pastoviu greičiu, ir, vadinasi, per kontaktą paviršiuje teka ne tik kintančios vertės bet ir skirtingo poliariškumo elektros srovė. Čia svarbu paminėti, kad nanodarinyje  $\text{SnO}_x$  paviršiuje susiformuoja, kai taškinėse VACH stebimas šakų išsiskyrimas, detaliau aptartas 4 skyriuje. Kadangi, VACH šakų išsiskyrimas gali būti paaiškinamas deguonies jonų judėjimu gardelės vakansijomis, veikiant elektriniam laukui, tai ir sluoksnio paviršiaus pakitimas VACH matavimo vietoje turi būti sąlygojamas deguonies jonų judėjimo į sluoksnio paviršius, kurį sukelia išorinis elektrinis laukas. Kadangi ore  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršius yra padengtas adsorbuotais deguonies atomais, tai keičiant deguonies paviršinę koncentraciją (pvz. redukuojančiomis dujomis) turėtume stebėti ir pakitusį darinių formavimąsi, esant fiksuotiems kitiems formavimo parametrams ( $U_B$  ir  $t$ ). Todėl buvo atlikti eksperimentai, keičiant atmosferos sudėtį virš sluoksnio ir registruojant susiformavusių darinių matmenis bei formą.

## 5.2 Nanodarinių formavimosi savitumai skirtingose dujinėse aplinkose

Iš MO atsako į dujas modelių yra žinoma, kad MO sluoksnių paviršius ore yra padengtas adsorbuotais deguonies atomais, kurie lemia paviršiaus savybes ir sluoksnio elektrinį laidumą, o nuo aplinkoje esančių dujų keičiasi deguonies koncentracija paviršiuje. Remiantis išsiskiriančių taškinės VACH šakų interpretacija ir prielaida, kad plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiuje susiformavęs nanodarinytis yra sąlygotas deguonies jonų judėjimo elektriniame lauke, darinio dydis turėtų priklausyti nuo deguonies tankio  $\text{SnO}_x$  paviršiuje. Paviršinių deguonies tankį galima pakeisti keičiant atmosferą virš sluoksnio, pvz. redukuojančiųjų dujų (CO) aplinkoje paviršiuje adsorbuoto deguonies tankis sumažėja, nes dalis jo sureaguoja su dujomis ir desorbuojasi nuo paviršiaus.

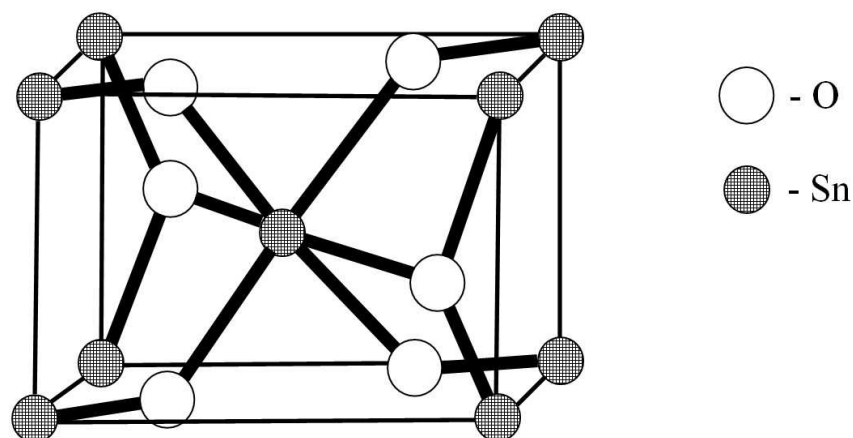


5.4 pav. 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  paviršiuje, skirtingose atmosferose suformuotų nanodarinių skerspjūviai: 1 – paviršius prieš auginimą; 2 – auginant ore; 3 –  $\text{N}_2$  atmosferoje; 4 – ore esant 1000 ppm CO dujų.

Eksperimentiniai rezultatai patvirtina prielaidą, kad plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiuje, elektriniu lauku suformuotų, nanodarinių matmenys priklauso nuo aplinkos esančios virš  $\text{SnO}_x$  sluoksnio darinių formavimo metu, kai likę parametrai ( $U_B$  ir  $t$ ) nekeičiami. 5.4 pav. matome skerspjūvius einančius per darinius, suformuotus 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  paviršiuje, esant skirtingai dujų aplinkai. Darinių formavimo metu  $t=10$  s buvo prijungiama  $U_B=-5$  V įtampa tarp sluoksnio ir SZM zondo. Iš darinių skerspjūvių aiškiai matome, kad jų

forma ir aukštis akivaizdžiai priklauso nuo atmosferos sudėties, buvusios darinio formavimo metu. 1 linija 5.4 pav. vaizduoja  $\text{SnO}_x$  paviršiaus skerspjūvį prieš darinių formavimą. Ore suformuoto darinio skerspjūvis pažymėtas linija 2. Šis darinys yra aiškiai mažesnis, negu dariniai užauginti  $\text{N}_2$  atmosferoje (3 linija) ir ore esant  $\sim 1000$  ppm CO dujų (4 linija). Šie rezultatai dar kartą patvirtina prielaidą, kad pagrindinis faktorius įtakojantis darinių formavimąsi yra susijęs su deguonies jonų judėjimu elektriniame lauke. Kitame skyrelyje suformuluosime elektriniu lauku formuojamų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių nanodarinių kokybinį modelį.

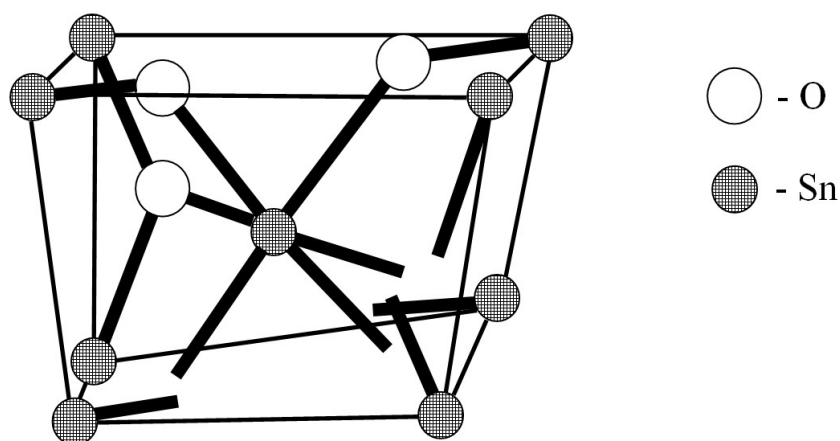
### 5.3 $\text{SnO}_x$ nanodarinių formavimosi kokybinis modelis



5.5 pav. Rutilo tipo  $\text{SnO}_2$  kristalinė gardelė.

Paprastumo dėlei laikysime, kad plonuosiuose  $\text{SnO}_x$  sluoksniuose dominuoja  $\text{SnO}_2$  kristalinė gardelė, kuri yra rutilo tipo (5.5 pav.). Remiantis  $\text{SnO}_x$  sluoksnių cheminės sudėties matavimais (4 skyrius), galime laikyti, kad sluoksnius sudaro kristalitiniai turintys rutilo tipo kristalinę gardelę bei pasižymintys defektais mazguose, t.y. deguonies vakansijomis. Kaip jau buvo minėta 4 skyriuje bei IBM laboratorijos darbe [33], elektrinio lauko veikiami deguonies jonai, esantys gardelės mazguose, gali peršokti į greta esančius vakuojančius gardelės mazgus. Toks  $\text{SnO}_x$  sluoksnių veikimas elektriniu lauku, kai prie SZM zondo pridėtas teigiamas potencialas, o prie sluoksnio neigiamas,

sumažina deguonies vakansijų skaičių sluoksnio paviršiuje, bet padidina tūryje. Dėl šios priežasties dalis SnO<sub>2</sub> tipo gardelių esančių sluoksnio tūryje suyra, nes iš gardelės pasišalina ne vienas, o keli deguonies atomai (5.6 pav.). Taip pat SnO<sub>x</sub> sluoksnis, įtampos prijungimo vietoje, pasidaro nehomogeninis, t. y. sukuriama alavo ir deguonies koncentracijų gradientas. Esant koncentracijų gradientui atomai difunduoja iš didesnės koncentracijos zonos į mažesnės koncentracijos zoną. Deguonies jonai difunduoti į tūrį negali, nes juos veikia išorinis elektrinis laukas, todėl jie lieka susitelkę paviršiuje. Toks netolygus deguonies pasiskirstymas gali sukurti vidinį elektrinį lauką, kuris verčia judėti link paviršiaus ir alavo katijonus. Dėl Sn difuzijos į sluoksnio paviršių bei deguonies jonų traukimo elektriniu lauku, sukuriama sąlyga formuoti naujoms gardelėms SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje. Taigi plonųjų SnO<sub>x</sub> sluoksnių paviršiuje, elektrinio lauko veikimo zonoje, auga SnO<sub>2</sub> nanokristalas link prijungto teigiamo potencialo.



5.6 pav. SnO<sub>2</sub> kristalinės gardelės irimas, kai dalis deguonies atomų elektriniu lauku buvo ištraukta į sluoksnio paviršių.

Pakeitus atmosferos sudėtį virš sluoksnio, pakinta susiformavusių darinių dydžiai, nes inertinių dujų atmosferoje vyksta intensyvesnė deguonies desorbcija nuo paviršiaus, šiuo atveju atmosferoje yra deguonies deficitas. Todėl elektriniu lauku traukiant deguonies jonus į paviršių, dalis deguonies desorbuojasi nuo paviršiaus ir į jų vietą gali patekti daugiau deguonies iš tūrio,



todėl inertinių dujų ( $N_2$ ) atmosferoje išauga didesnis darinys lyginant su struktūra užaugusia ore. Jeigu atmosferoje atsiranda redukuojančiųjų dujų (pvz. CO,  $H_2$ ,  $CH_4$ ), tai paviršiuje gali vykti cheminė reakcija su deguonimi, o susidarę reakcijos produktai nulėkti nuo paviršiaus atlaisvindami vietą iš tūrio traukiamiems deguonies jonams. Dėl šios priežasties, atmosferoje su CO dujomis,  $SnO_x$  sluoksnio paviršiuje susiformuojantis darinys (esant tai pačiai pridėtos įtampos vertei ir prijungimo trukmei) yra didesnis lyginant su dariniu užaugusiu ore.

Kadangi Sn nanokristalų augimui gali būti imamas tik iš greta esančio  $SnO_x$  sluoksnio, tai kuo ilgiau auginamas kristalas tuo jo augimas turėtų lėtėti, nes Sn turi „ateiti“ iš tolimesnių sluoksnio sričių. Kad tuo įsitikinti panagrinėkime, kaip priklauso paviršiuje suformuoto darinio aukštis nuo pridėtos įtampos  $U_B$  ir jos pridėjimo trukmės  $t$ .

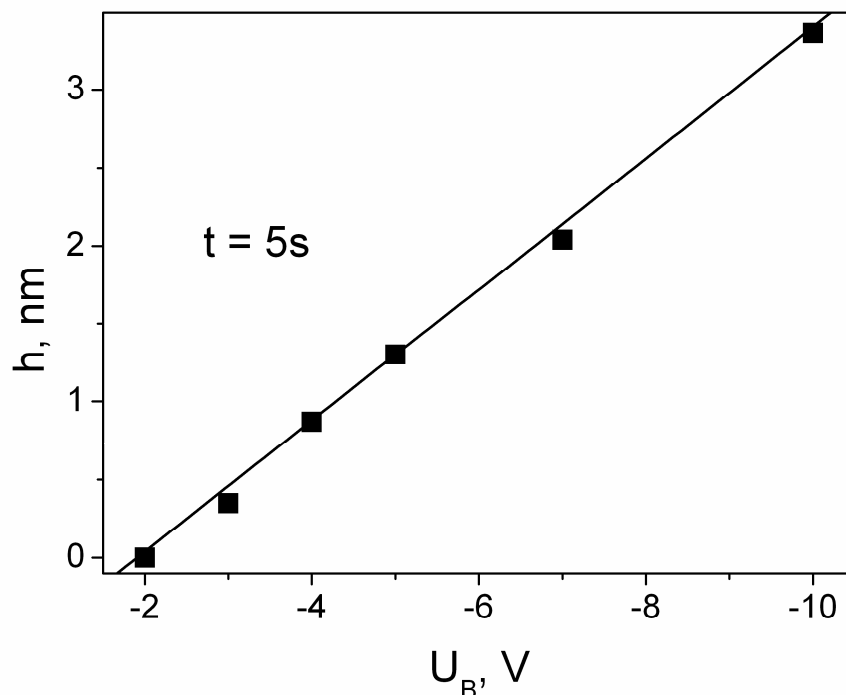
#### 5.4 Elektrinio lauko įtaka $SnO_x$ nanodarinių formavimuisi

Detaliau panagrinėkime kiekybines,  $SnO_x$  sluoksnių paviršiuje, elektriniu lauku suformuotų, nanodarinių priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio (arba jam tiesiškai proporcingos, tarp laidaus SZM zondo ir bandinio paviršiaus prijungtos, įtampos  $U_B$ ) bei jo išlaikymo trukmės  $t$ , charakteristikas. 5.7 pav. atidėta nanodarinių, suformuotų 6,5 nm storio  $SnO_x$  sluoksnio paviršiuje, aukščio  $h$  priklausomybė nuo įtampos  $U_B$  vertės, kai įtampa  $U_B$  buvo išlaikoma prijungta  $t = 5$  s. Taškais atidėtos eksperimentinės struktūrų aukščio  $h$  vertės, o ištinė linija yra eksperimentinių rezultatų aproksimacija tiesiniu dėsniumi, kurį galima užrašyti, kaip:

$$h(U_B) = c_1 - c_2 \cdot U_B, \quad (5.4)$$

kur  $c_1$  ir  $c_2$  empiriniai koeficientai. 5.7 pav. tiesės koeficientai yra  $c_1 = -0,8$  nm ir  $c_2 = 0,42$  nm. Tiesinė  $h$  priklausomybė nuo  $U_B$  gerai aprašo eksperimentinius rezultatus ir esant kitoms  $U_B$  prijungimo trukmėms (nuo 1 s iki 100 s), kai  $SnO_x$  sluoksnio, ant kurio formuojamos struktūros, storis yra 5-7 nm. Iš 5.4 lygybės galime apskaičiuoti minimalią įtampą  $U_{Bmin}$ , kuri reikalinga, kad 6,5 nm  $SnO_x$  sluoksnio paviršius imtų deformotis, tuo tikslu

kairiąją 5.4 lygties pusę prilyginame nuliui, tada  $U_{Bmin} = -1,9$  V. Kai  $|U_B| < |U_{Bmin}|$ , jokių 6,5 nm SnO<sub>x</sub> paviršiaus deformacijų pastebėti nepavyko, o tai rodo prielaidos, kad SnO<sub>x</sub> paviršiaus struktūrų formavimui egzistuoja ribinė įtampa  $U_B$  ir tik ją viršijus ( $|U_B| > |U_{Bmin}|$ ) gali deformuotis sluoksnio paviršius, teisingumą.



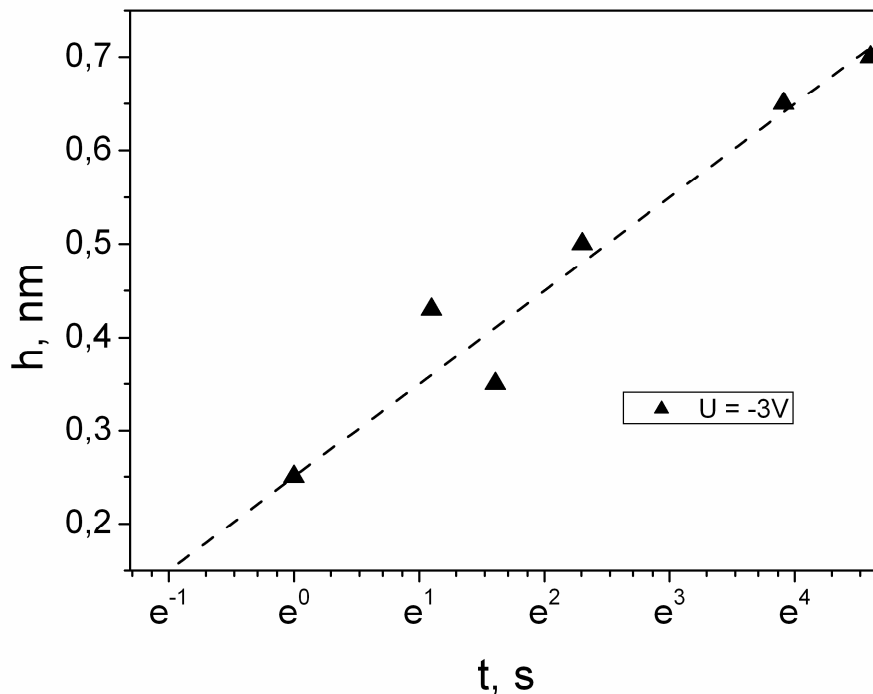
5.7 pav. 6,5 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje susiformavusių nanodarinių aukščio  $h$  priklausomybė nuo jų formavimo metu pridėtos įtampos  $U_B$  vertės, kai įtampos išlaikymo trukmė buvo  $t = 5$  s. Taškais pažymėtos eksperimentinės vertės, o išsistinė linija aproksimacija tiesiniu dėsnium:  $h(U) = c_1 - c_2 * U$ .

Kaip jau buvo minėta, elektriniu lauku SnO<sub>x</sub> sluoksnių paviršiuje suformuotų struktūrų aukštis priklauso ne tik nuo  $U_B$ , bet ir nuo  $U_B$  prijungimo trukmės  $t$ , t. y. kuo ilgiau laikome pridėtą įtampą tuo aukštesnis darinys susiformuoja paviršiuje. 5.8 pav. iliustruoja SnO<sub>x</sub> paviršinės struktūros aukščio priklausomybę nuo įtampos  $U_B$  prijungimo trukmės  $t$ , darinio formavimo metu. Šiuo atveju struktūra buvo auginama 6,5 nm SnO<sub>x</sub> storio sluoksnio paviršiuje, esant pridėtai -3 V įtampai  $U_B$ . Taškais pažymėtos eksperimentinės aukščių

vertės, o punktyrinė kreivė yra eksperimentinių duomenų aproksimacija logaritminiu dėsnium:

$$h(U) = c_3 + c_4 \cdot \ln(t) . \quad (5.5)$$

Formulėje 5.5  $c_3$  ir  $c_4$  yra empiriniai koeficientai, kurių vertės 5.8 pav. nubrėžtai kreivei yra atitinkamai  $c_3 = 0,25$  nm ir  $c_4 = 0,1$  nm. Ši logaritminė priklausomybė patvirtina, kad laikui bėgant nanodarinių augimas lėtėja. Šio lėtėjimo priežastis yra tai, kad atomai, reikalingi formuoti nanodariniams, turi atkelti iš tolimesnių  $\text{SnO}_x$  sričių.



5.8 pav. 6,5 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiuje susiformavusių nanodarinių aukščio  $h$  priklausomybė nuo jų auginimo metu pridėtos  $U_B = -3$  V įtampos išlaikymo trukmės  $t$ . Trikampiais pažymėtos eksperimentinės vertės, o punktyrinė linija aproksimacija  $h(U) = c_3 + c_4 \cdot \ln(t)$ .

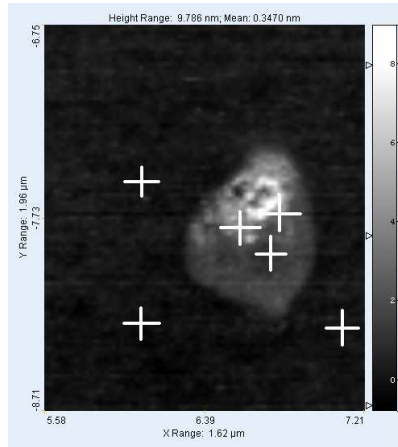
### 5.5 Mechaninės ir elektrinės paviršinių nanodarinių savybės

Šiame skyrelyje panagrinėkime elektriniu lauku, plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių paviršiuje, suformuotų nanodarinių savybes, kurias būtina žinoti praktiniuose taikymuose.

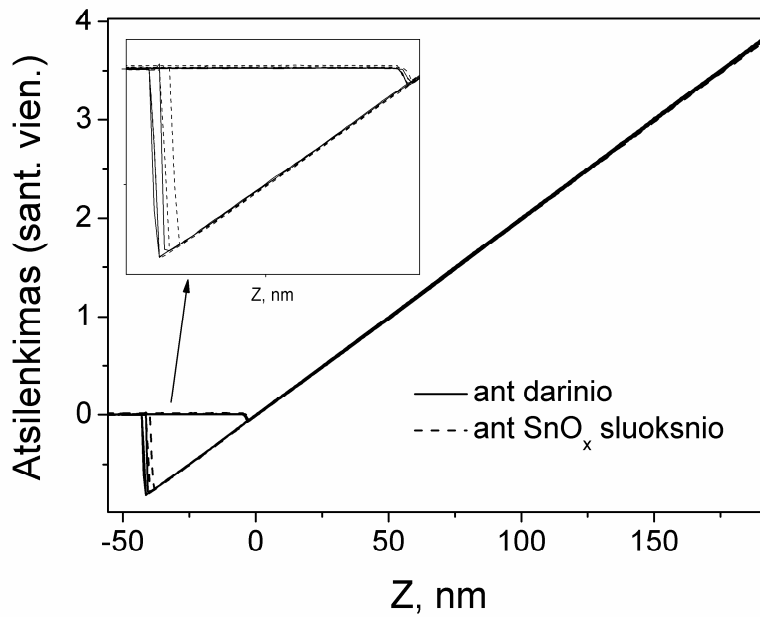
Pirmiausiai įsitikinkime, kad toks nanodarinio susiformavimas nėra susijęs su matavimo metodikos ypatumais, pvz. nuo mikroskopo zondo, dėl didelių,  $\sim 10^8$  V/cm siekiančių, elektrinių laukų išsilydžiusia medžiaga (Pt, Ir) ir pan. Tam palyginkime mechanines,  $\text{SnO}_x$  sluoksnio ir jo paviršiuje susiformavusių nanonaodarinių deformacijų savybes. Mechaninės savybės buvo tiriamos matuojant sąveikos jėgas tarp zondo ir tiriamojo paviršiaus, kai yra keičiamas atstumas tarp zondo ir paviršiaus. Šių tyrimų iliustracijai pateikiami charakteringiausių matavimų rezultatai. 5.9 pav. a) parodytas 6,5 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršius, kuriame šviesus objektas yra darinys, užaugintas esant prijungtai  $-10$  V įtampai tarp laidžios adatos ir sluoksnio ir išlaikytai 100 s. Kryžiais pažymėti taškai kuriuose matuotos sąveikos jėgos tarp zondo adatos ir paviršiaus. Paveikslėlyje pavaizduoti 3 taškai matuoti užauginto darinio ir 3 taškai  $\text{SnO}_x$  paviršiuose. 5.9 pav. b) pavaizduota kaip priklauso, SZM zondo liežuvėlio laisvojo galo, kuriame yra adata, atsilenkimas nuo zondo atstumo iki paviršiaus. Matavimų metu šis atsilenkimas yra tiesiškai proporcingas sąveikos jėgai tarp adatos, esančio liežuvėlio laisvajame gale, ir tiriamojo paviršiaus, todėl šios kreivės dar vadinamos jėgos-atstumo kreivėmis. Atstumas, kuriam esant susikerta dvi tiesės: 1) kai liežuvėlio atsilenkimas yra toks pat, kaip ir jam esant toli nuo paviršiaus ir 2) kai liežuvėlio atsilenkimas tolygiai kinta artinant zondą link paviršiaus, yra laikomas tašku, kuriame adata pasiekia paviršų t. y. zondo aukštis paviršiaus atžvilgiu yra  $Z = 0$ . Kreivės dalis, kur  $Z > 0$  rodo paviršiaus deformaciją veikiant jėga, kurią lemia liežuvėlio kietumo konstanta  $k$  ir įtvirtinto zondo galo atstumas nuo paviršiaus. Kaip matyti iš 5.9 pav. jėgos-atstumo kreivės, išmatuotos ant  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršius ir ant elektriniu lauku suformuoto nanodarinio, sutampa, o tai reiškia, kad visi paviršių apibūdinantys mechaniniai parametrai yra vienodi šiuose paviršiaus taškuose. Mechaninių parametų sutapimas leidžia manyti, kad susiformavę nanodariniai yra sudarytos iš to paties tipo medžiagos, t. y.  $\text{SnO}_x$ .

Jėgos-atstumo kreivių nesutapimą intarpe išskirtuose trikampiuose (5.9 pav. b), kurie atsiranda SZM zondo adatą atitraukiant nuo paviršiaus ir yra sąlygoti sluoksnio adhezinių jėgų bei vandens esančio paviršiuje, galima paaiškinti,

sąveikos ploto tarp adatos ir paviršiaus kitimu, atsirandančiu dėl smulkių, ~ 1-2 nm dydžio, paviršiaus nelygumų.



a)

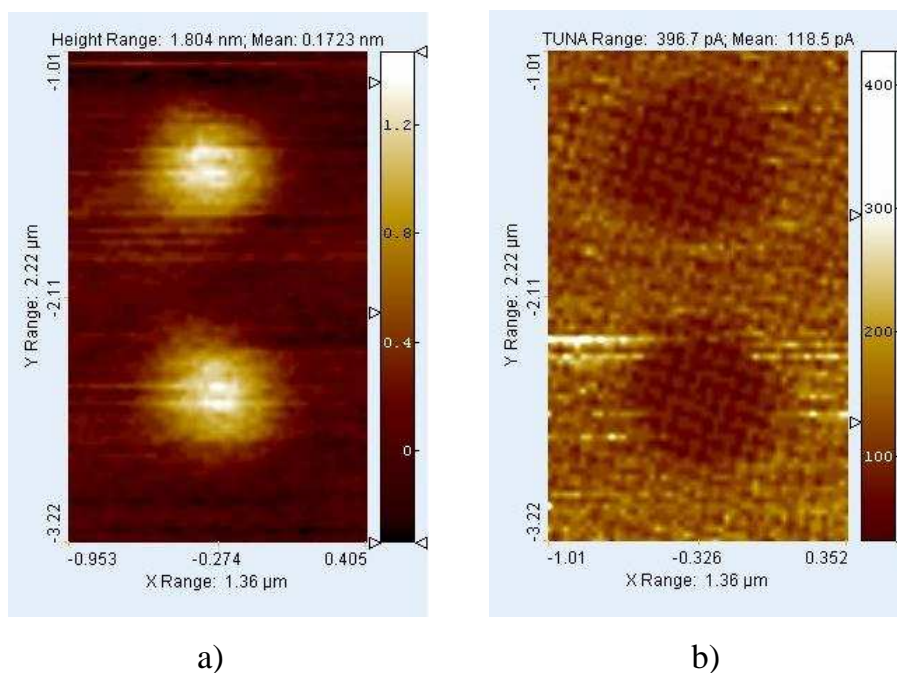


b)

5.9 pav. Jėgos-atstumo kreivės išmatuotos  $\text{SnO}_x$  paviršiuje a) paviršiaus topografija ir kryžiais pažymėti taškai, kuriuose matuotos jėgos-atstumo kreivės; b) jėgos-atstumo kreivės pažymėtuose taškuose.

Panašūs rezultatai gaunami ir lyginant nanodarinius užaugintus esant kitoms pridėtoms įtampoms  $U_B$  vertėms ir įtampos prijungimo laikams  $t$ . Taigi galima daryti prielaidą, kad nepriklausomai nuo elektrinio lauko stiprio ir jo veikimo

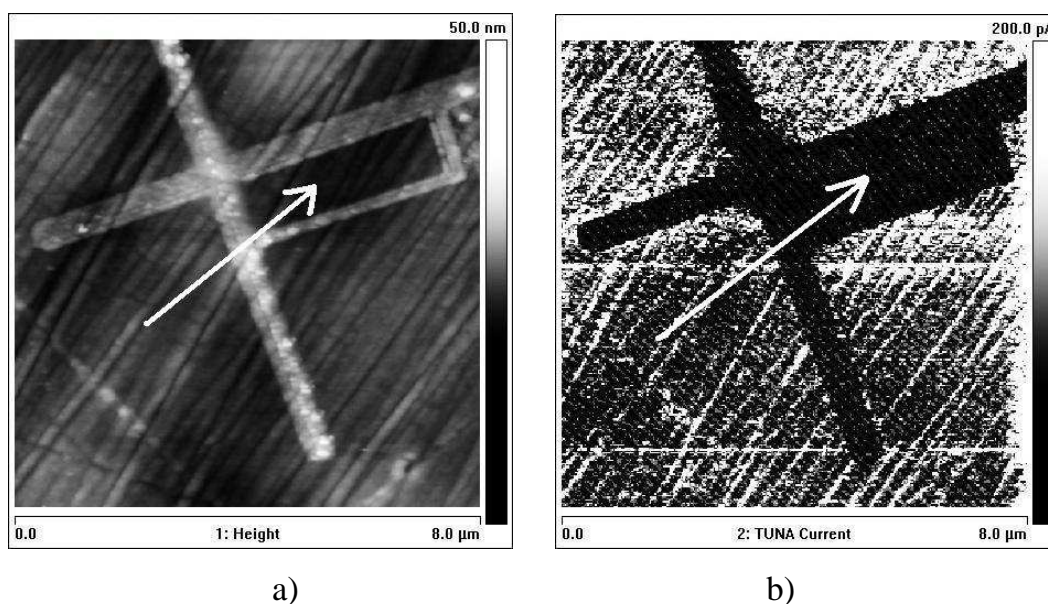
trukmės  $\text{SnO}_x$  paviršiuje suformuoti dariniai yra sudaryti iš tos pačios medžiagos kaip ir visas  $\text{SnO}_x$  sluoksnis.



5.10 pav. 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio paviršiuje elektriniame lauke susiformavusios nanostruktūros: a) topografija, b) TUNA srovės pasiskirstymas paviršiuje.

$\text{SnO}_x$  paviršiuje, elektriniu lauku suformuoto darinio aplinkoje, išnyksta didesnio laidumo sritys. Šį reiškinį iliustruoja 5.10 pav., kuriame (a) matome 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  paviršiaus topografiją su 2 elektriniu lauku suformuotomis struktūromis, o (b) – to paties paviršiaus TUNA srovių pasiskirstymą. Nors prieš elektrinio lauko prijungimą sluoksnio paviršius buvo tolygiai pasidengęs laidžiomis sritimis, bet po struktūrų susiformavimo, jų vietoje laidesnės sritys išnyko, tą iliustruoja tamsios dėmės srovių žemėlapyje (5.10 pav. b). Taigi iš pirmo žvilgsnio atrodo, kad užaugęs darinys yra elektriškai nelaidus. Jeigu užauginame uždaros formos figūrą su centre esančia nepakitusia  $\text{SnO}_x$  sluoksnio sritimi (5.11 pav. a), tai pastebima ryškus laidumo sumažėjimas ne tik darinio vietoje, bet ir visame jos ribojamame uždarame plote (5.11 pav. b), o tai reiškia, kad suformuotasis darinys nutraukia elektrinį ryšį tarp darinio ribojamo ploto ir likusio  $\text{SnO}_x$  sluoksnio. Kadangi sluoksniai yra užauginti ant

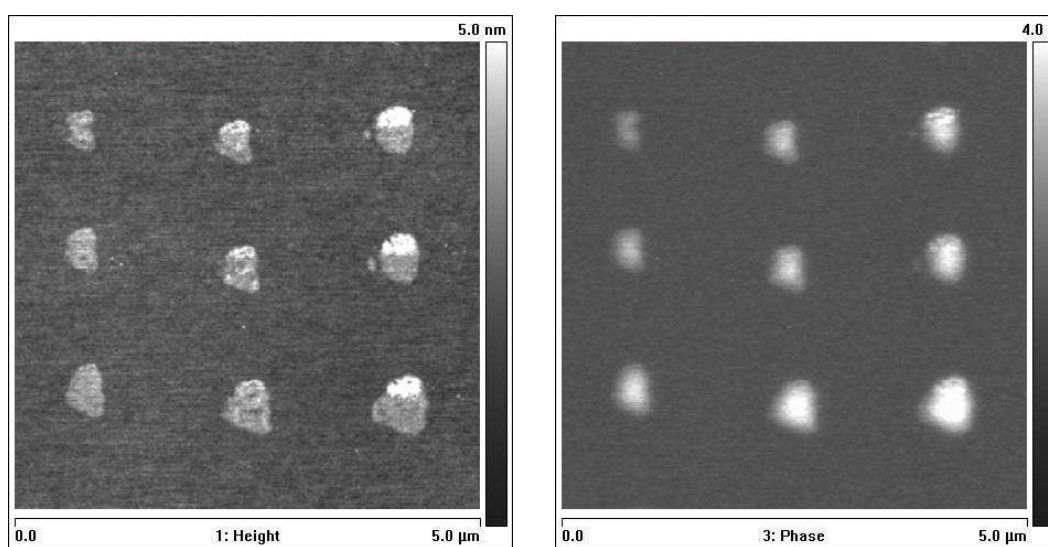
izoliuojančiojo  $\text{SiO}_2$ , tiesiog gali būti nutraukiamas elektrinis kontaktas su likusiu  $\text{SnO}_x$ . O tai gali būti viena iš priežasčių, kodėl nanodarinių susiformavimo vietoje išnyksta laidesnės sritys ir vienareikšmiškai teigti, kad paviršiuje susiformavęs darinys yra izoliatorius negalima.



5.11 pav. Elektriniu lauku ( $U_B = -7$  V) 6 nm storio  $\text{SnO}_x$  paviršiuje užauginta figūra, kurios viduje yra iš visų pusių ribojamas, lauku nepaveiktas, plotas (pažymėtas rodyklėmis). a) paviršiaus topografija, b) TUNA srovės pasiskirstymas paviršiuje.

Siekiant nustatyti, ar susiformavusių nanodarinių elektrinis krūvis pakinta, kas sektų iš neigiamų deguonies jonų persiskirstymo sluoksnyje, buvo atlikti elektrinių jėgų mikroskopijos (EJM) matavimai. Jų rezultatai patvirtino, kad  $\text{SnO}_x$  sluoksniu paviršiuje iš tiesų įvyksta krūvio persiskirstymas, taigi ne tik kad neprieštarauja kokybiniam darinių formavimosi modeliui, bet jį patvirtina. 5.12 pav. pavaizduoti nanodariniai, suformuoti elektriniu lauku, 6,5 nm storio  $\text{SnO}_x$  paviršiuje. a) yra paviršiaus topografija, o b) pavaizduota, kaip kinta SZM zondo liežuvėlio periodinių svyravimų fazės poslinkis paviršiuje. EJM fazės poslinkio matavimų metu, SZM zondo adata judėjo atkartodama paviršiaus reljefą (taip išvengiant bandinio paviršiaus įtakos fazės poslinkiui) pakelta 20 nm atstumu nuo paviršiaus, o tarp bandinio ir SZM zondo buvo prijungta 6 V įtampa. Fazės poslinkis yra sąlygotas elektrostatiinių jėgų, kurias

sukelia bandinio paviršiuje esantys krūviai, todėl EJM faziniame vaizde išskiriame skirtingą krūvį turinčias paviršiaus vietas. Kaip matyti iš 5.12 pav. b), SnO<sub>x</sub> paviršiuje susidarę dariniai ryškiai išsiskiria savo elektriniu krūviu nuo likusio SnO<sub>x</sub> sluoksnio. Keičiant pridėto potencialo poliškumą elektrinės fazės vaizdas nepakinta, t. y. fazės postūmis yra tuo ryškesnis, kuo didesnis pridėto potencialo modulis (nepriklauso nuo ženklo). Iš to galima daryti išvadą, kad susiformavęs darinys nėra vienalytės struktūros, bet yra sudarytas tiek iš teigiamai, tiek iš neigiamai įkrautų elementų.



a)

b)

5.12 pav. Nanodariniai užauginti prijungus elektrinį lauką 6,5 nm storio SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje: a) paviršiaus topografija, b) EJM fazinis vaizdas.

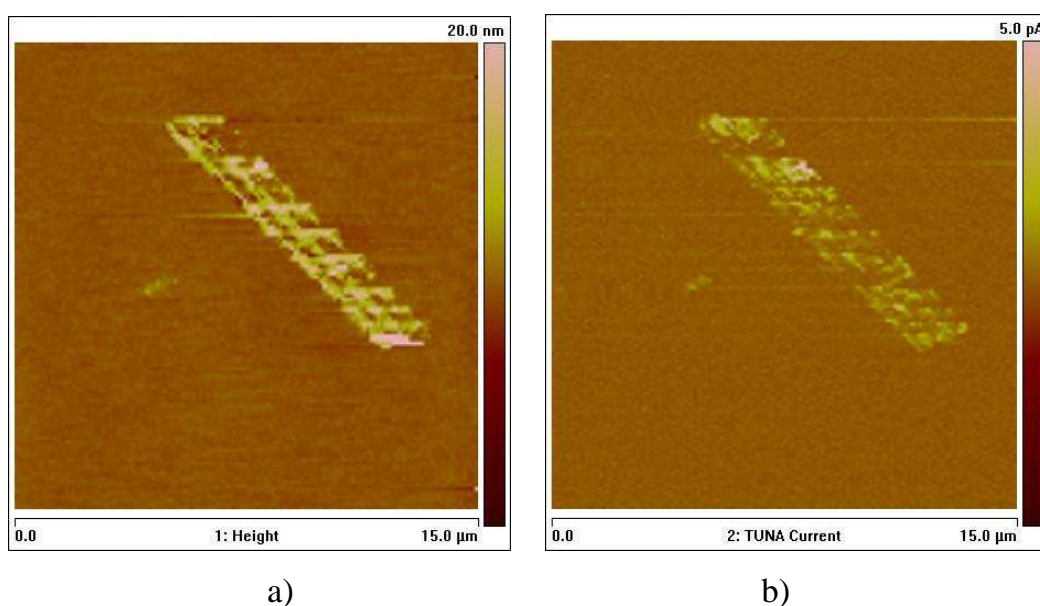
Kadangi užauginti nanodariniai metalų oksidų paviršiuje sukaupia elektrinį krūvį, tai šią ypatybę galima išnaudoti tvarkingam hibridinių darinių, su biologinėmis komponentėmis, konstravimui paviršiuje, nes dauguma biologinių medžiagų pasižymi skirtingu kibimu prie paviršiaus, jeigu paviršius yra elektriškai užkrautas lyginant su elektriškai neužkrautu.

## 5.6 Nanodarinių formavimosi savitumai kituose metalų oksiduose

Iki šiol aptarti eksperimentiniai rezultatai buvo gauti su SnO<sub>x</sub> sluoksniais, bet pagal elektriniu lauku formuojamų SnO<sub>x</sub> nanodarinių formavimosi modelį, paviršiaus pakitimai turėtų būti stebimi ir kituose MO, turinčiuose deguonies



vakansijų. Tą patvirtina analogiški tyrimai atlikti su  $\text{InO}_x$ . 5.13 pav. pavaizduotas 5 nm storio  $\text{InO}_x$  sluoksnio paviršius, po to kai SZM zondo adata,  $45^\circ$  kampu, buvo perbrauktos kelios linijos sluoksnio paviršiumi,  $2 \mu\text{m/s}$  greičiu, tarp zondo ir bandinio paviršiaus esant pridėtai įtampai  $U_B = -10 \text{ V}$ . Paviršiuje stebimi paviršiaus pakitimai analogiški plonųjų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių pakitimams, kai prie jų prijungiamas elektrinis laukas. Nors ant visų matuotų  $\text{SnO}_x$  sluoksnių suformuoti nanodariniai pasižymėjo sumažėjusiu laidumu, tai dariniai suformuoti ant  $\text{InO}_x$  sluoksnių pasižymėjo didesniu laidumu lyginant su likusiomis sluoksnio dalimis (5.13 pav. b). Tiesa, toks padidėjęs, elektriniu lauku paveiktos  $\text{InO}_x$  sluoksnio dalies, laidumas nėra ilgalaikis ir matuojant  $\text{InO}_x$  paviršinių laidumą po  $\sim 10$  minučių jis nebesiskiria tiek ant darinio, tiek ant likusio sluoksnio. Kol kas laidumo padidėjimo priežastis nėra aiški, bet jeigu pavyktų tokį padidėjusį laidumą išlaikyti ilgesnį laiką, būtų galima „nusipiešti“ elektrinius kontaktus prie paviršiuje esančių nanometrinių darinių, pvz. biomolekulių, nanotaškų ir pan. ir tiesiogiai matuoti jų elektrines savybes.



5.13 pav.  $\text{InO}_x$  paviršiuje elektriniame lauke ( $U = -10 \text{ V}$ ) užauginta struktūra pasižymėjo padidėjusiu laidumu lyginant su likusiu sluoksniu a) topografija, b) TUNA srovės pasiskirstymas paviršiuje.

## 5.7 Galimi MO paviršiaus nanodarinių taikymai

Naudojant SZM ir specialią jo valdymo programinę įrangą, galime preciziškai kontroliuoti SZM zondo adatos padėtį bandinių paviršiuje (~1-10 nm tikslumu bandinio plokštumoje) bei tarp bandinio ir adatos prijungtos įtampos vertes (~1 mV tikslumu). Tai leidžia ne tik suformuoti atskirus nanodarinius MO sluoksnių paviršiuje, bet įgalina formuoti juos reguliarius, o taip pat pasirinkto dydžio ir formos. Praktiniam panaudojimui svarbu, kad suformuoti dariniai išliktų stabilūs ilgą laiką. Ilgalaikio stabilumo tyrimai parodė, kad paviršiniai  $\text{SnO}_x$  dariniai mažiausiai 5 mėnesius nuo jų suformavimo išlieka nepakitę tiek morfologija, tiek elektrinėmis savybėmis.

Eksperimentiniai rezultatai, gauti atliekant tyrimus su plonaisiais  $\text{SnO}_x$  ir  $\text{InO}_x$  sluoksniais, rodo, kad SZM metodais galima suformuoti įvairaus elektrinio laidumo nanostruktūras MO oksidų paviršiuje, atitinkamai parinkus medžiagas ( $\text{SnO}_x$ ,  $\text{InO}_x$  ir pan.). Šį ypatumą galima panaudoti laidžių, kelių nanometrų dydžio, kontaktų formavimui. Taip būtų galima elektriškai prisijungti nanometrinių matmenų objektus, pvz. biologines molekules arba kietakūnes nanodaleles ir tiesiogiai matuoti jų elektrines savybes ir atsaką į išorinį poveikį.

Gebėjimas formuoti pasirinktos formos, dydžio, laidumo, elektrinio krūvio reguliarias struktūras leidžia gaminti ir vadinamąsias metamedžiagas, pasižyminčias ypatingomis, gamtoje nesutinkamomis savybėmis. Žinomiausias metamedžiagos pavyzdys yra neigiamu lūžio rodikliu pasižyminti struktūra. Taip pat reguliarias MO struktūras galima panaudoti, kaip griaučius sudėtingesnių, savitvarkių hibridinių paviršiaus darinių formavimui, pasinaudojant netolygiai pasiskirsčiusiu elektriniu krūviu. Dėl skirtingos elektrostatinės sąveikos galima reguliari hibridinių struktūrų savitvarka.

## 5 skyriaus santrauka

Eksperimentiškai parodyta, kad plonuosiuose (iki 30 nm storio) MO sluoksniuose, prijungus išorinį elektrinį lauką, jo prijungimo vietoje susiformuoja paviršiaus topografijos pakitimas – nanodarins. Darinys

susiformuoja tik esant prijungtam neigiamam potencialui prie MO sluoksnio ir teigiamam prie laidaus SZM zondo. Plonasluoksnių MO paviršiaus darinių susiformavimo mechanizmas yra kitoks negu iki šiol žinomo anodinio oksidavimo, stebimo Si paviršiuje, kai prie SZM zondo prijungus neigiamą potencialą ir elektriniu lauku deguonies atomai įterpiami į Si gardelę, taip suformuojant  $\text{SiO}_2$ , kuris stebimas kaip Si paviršiaus pakitimas.

Nanodarinių, plonasluoksnių  $\text{SnO}_x$  paviršiuje, formavimosi elektriniame lauke mechanizmas yra paaiškinamas deguonies jonų šuoliniu dreifu per gardelės vakansijas link teigiamo zondo, prispausto prie metalo oksido paviršiaus. Kryptinga deguonies pernaša lemia ženkliai netolygų stochiometrijos pasiskirstymą  $\text{SnO}_x$  sluoksnyje dėl ko stebimas sluoksnio struktūros persitvarkymas.

Suformuoto 6,5 nm storio  $\text{SnO}_x$  paviršiuje, darinio aukštis tiesiškai priklauso nuo lauko stiprumo (prijungtos išorinės įtampos  $U_B$ ) ir kaip  $\ln(t)$  nuo jo prijungimo trukmės  $t$ , kai  $-2 \text{ V} > U_B > -10 \text{ V}$ , o  $1 \text{ s} < t < 100 \text{ s}$ .

Susiformavę nanodariniai savo mechaninėmis savybėmis nesiskiria nuo likusio MO sluoksnio, bet juose susikaupia elektrinis krūvis, ryškiai besiskiriantys nuo likusio sluoksnio. Susiformavusių nanodarinių elektrinis laidumas gali tiek sumažėti ( $\text{SnO}_x$ ) lyginant su MO sluoksniu, tiek ir padidėti ( $\text{InO}_x$ ).

SZM metodai leidžia formuoti reguliarias bei norimos geometrijos (nuo kelių nanometrų iki šimtų mikronų) struktūras plonasluoksnių MO paviršiuje., kurias galima panaudoti formuojant nanometrinius elektrinius kontaktus arba karkasą hibridinėms struktūroms formuoti.

Šiame skyriuje aptariami rezultatai pagrindžia III-ąjį ginamąjį teiginį:

Plonusiose metalo oksido plėvelėse išorinis elektrinis laukas gali nulemti tūrinių deguonies jonų judėjimą į paviršines būsenas ir su tuo susijusias metalo oksido struktūros deformacijas, pasireiškiančias nanometrinių matmenų darinio augimu sluoksnio paviršiuje. Metalų oksidų paviršiniai dariniai pasižymi nevienalyčiu elektriniu laidumu ir tokiais pat kaip visas sluoksnis mechaninėmis savybėmis.

## **6. Hibridinių darinių tyrimas skenuojančio zondo mikroskopijos metodais**

### **Įvadas**

Kryptingas kietojo kūno darinių, naudojamų išorinio, įskaitant ir dujų, poveikio detekcijai, savybių keitimas yra vienas iš aktualiausių uždavinių, sprendžiamų kuriant praktinį pritaikymą turinčias poveikio atpažinimo ir matavimo sistemas. Nežiūrint į sparčiai besivystančias kietųjų nanodarinių technologijas, leidžiančias kurti itin savitomis charakteristikomis pasižyminčius prietaisus, vis intensyviau tiriamos galimybės sujungti kietuosius darinius su biomolekuliniais junginiais. Tikimasi, jog hibridiniame darinyje galima sulieti pasirinktas kietojo paviršiaus savybes su biologinių medžiagų savybe, vadinama bioatpažinimu, kuris nulemia ne tik specifinę biomolekulių sąveiką su aplinka, bet ir tų molekulių savitvarką į unikalų struktūrų daugiakomponentes daugiafunkcines sistemas. Hibridinių paviršių ir medžiagų kūrimo bei tyrimų plėtrą skatina jau gauti rezultatai (pvz., [73]), įrodantys proveržio krypčių realumą. Tokių rezultatų pagrindu formuojasi unikalios technologijų vystymo kryptis, pagrįsta vadinamu „iš apačios aukštyn“ principu, kai molekulės susitvarko į apibrėžtos struktūros darinius. Tyrimais įrodyta, jog tokių darinių struktūrą bei savybes galima keisti išoriniais faktoriais, tokiais kaip specialus padėklų paruošimas [74], temperatūra, drėgmė ir apšvietimas [75]. Kita vertus, hibridinių medžiagų savybės ženkliai priklauso tiek nuo kietojo paviršiaus pradinės struktūros bei savybių, tiek ir nuo molekulinės struktūros savitvarkėse biologinės kilmės agreguotose sistemose. Dėl to struktūriniai tyrimai gali būti itin naudingi siekiant suprasti ir valdyti hibridinių paviršių bei medžiagų savybes.

Siekiant aprašyti hibridinių paviršių ir medžiagų savybes sukurta ir pritaikyta daug originalių tyrimo metodikų, leidžiančių išmatuoti charakteringuosius parametrus nanometrinių matmenų sistemose.

Hibridinių dangų tyrimams yra naudojama daug metodų, bet pastaraisiais metais ypatingai dažnai naudojamos SZM metodikos. Itin daug metodo

modifikacijų bei originalių taikymo būdų pastaruoju metu buvo pasiūlyta SZM pagrindu. Įrodyta [76], jog SZM itin tinka biologinių (minkštų) paviršių charakterizavimui, nes 1) gauname 3D informaciją apie paviršiaus objektus; 2) pasiekama molekulinė skiriamoji geba, kuri įgalina išskirti objektus, kurių dydis gali būti nuo kelių atomų iki šimtų mikrometrų; 3) Tiriamieji bandiniai gali būti elektriškai nelaidūs; 4) Bandiniams tirti nereikia vakuuminės aplinkos, arba žemos temperatūros. 5) Bandinio paviršiaus aukščio svyravimų kitimas išskiriamas su itin didele rezoliucija (paprastai iki 0,1 nm tikslumu).

Šiame skyriuje yra aptariami originalūs rezultatai, gauti kontaktines ir nekontaktines SZM metodikas savitai pritaikant ir kombinuojant hibridinių paviršių tyrimuose. Mūsų darbe tiriami tiksliai hibridiniai paviršiai, suformuoti jungiant kietuosius paviršius su trimis biomolekulinių sistemų tipais: (i) beta-klostiniais dariniais, panašiais į fibriles, (ii) DNR ir (iii) fermentais. Priklausomai nuo eksperimento tikslų ir taikomų metodų, buvo tiriami hibridiniai paviršiai iš netrūkos biomolekulinės dangos ant kietojo pagrindo ir paviršiai, sudaryti iš tvarkingai ar netvarkingai išsidėsčiusių ant kietojo pagrindo ir jį tik iš dalies dengiančių biomolekulinių struktūrų.

## **Hibridiniai paviršiai**

### **6.1 Smulkioji hibridinės dangos iš daugiamolekulinių $\beta$ -amiloidų darinių struktūra**

Hibridinių paviršių apibendrintuosius fizikinius parametus galima efektyviai aprašyti naudojant optinius metodus, bet atskirų sudedamųjų komponentų fizikinių savybių bei struktūros tyrimai yra sudėtingi ir šiuo metu vienas geriausių sprendimų yra SZM metodai. Smulkiosios darinių struktūros tyrimai, iš vieno pusės, leidžia nustatyti ar biomolekuliniai dariniai, nusodinti iš tirpalo, nepakeičia savo vidinės struktūros, iš kitos pusės, leidžia derinant optinius, pvz. IR spektroskopijos, metodus su SZM nustatyti šių darinių vidinę sandarą. Vien tik optinių metodų naudojimas turi trūkumą, nes optiniai spektrai yra sąlygoti visų elektromagnetinės spinduliuotės kelyje esančių objektų, todėl

šiais tyrimais stebime vidutines dydžių, apibūdinančių tiriamą medžiagą, vertes.

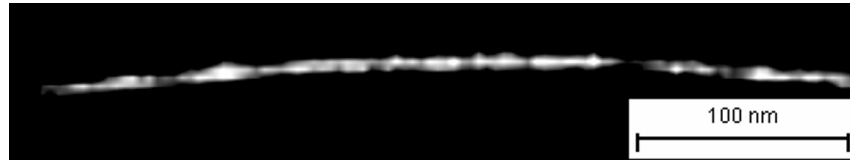
Norint ištirti individualius hibridinių darinių objektus reikia kitokio tipo metodų, o vienas iš tokių metodų ir yra SZM. Šiuo atveju galime (ir esame priversti) tyrinėti atskirus objektus. SZM naudojimas kelia tam tikrus reikalavimus bandiniams. Pirmiausiai, norint išskirti smulkiają nanometrinių darinių sandarą, reikalingas ypatingai lygus bandinio paviršiaus. Paviršiaus nelygumą galima įvertinti iš aukščio kitimo vidutinio kvadratinio nuokrypio *RMS*, kuris yra aprašomas formule:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (z_i)^2}{N}}. \quad (6.1)$$

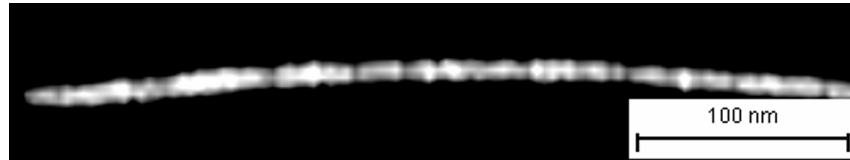
Čia  $Z_i$  yra atskiro paviršiaus taško aukštis, kur  $i$  kinta nuo 1 iki  $N$ , o  $N$  šių taškų skaičius. Norint sėkmingai taikyti SZM metodus smulkiosios struktūros tyrimams, *RMS* vertė, tiriamame bandinio paviršiaus plote, turi neviršyti 0,1 nm. Taip pat svarbus ir aukščių skirtumas tarp aukščiausio ir žemiausio paviršiaus taškų, kuris neturi viršyti 1-2 nm, plote, į kurį telpa tiriamasis objektas. Šiuos reikalavimus atitiko ir smulkiosios biomolekulinių darinių struktūros tyrimams buvo naudojami šviežiai skelto žėručio padėklai.

Siekiant parodyti SZM galimybę vizualizuoti biomolekulinių objektų vidinę struktūrą buvo pasirinktos amiloidinių baltymų nanosiūlai, vadinami fibrilėmis. Vieno paprasčiausių daugiamolekulinių darinių – Aβ40 fibrilių, vidinė struktūra parodyta 6.1 pav. Ją pavyko vizualizuoti SZM virpančiojo zondo metodu, skenuojant tą pačią fibrilę dviem statmenomis viena kitai kryptimis. Viena iš skenavimo krypčių sutampa su išilgine fibrilės ašimi (6.1 pav. a), o antroji yra statmena tai ašiai (6.1 pav. b). Aukščio kitimus iliustruoja 6.1 pav. c grafiškai pavaizduotos reljefo linijos išilgai fibrilės ašies. Kreivė 1 atitinka skenuojant išilgai fibrilės ašies išskiriamą topografiją, o kreivė 2 – to paties paviršiaus ploto topografiją, kai skenavimas buvo atliktas kryptimi statmena fibrilės ašiai. Reljefo linijose galima rasti periodiškai pasikartojančius aukščio

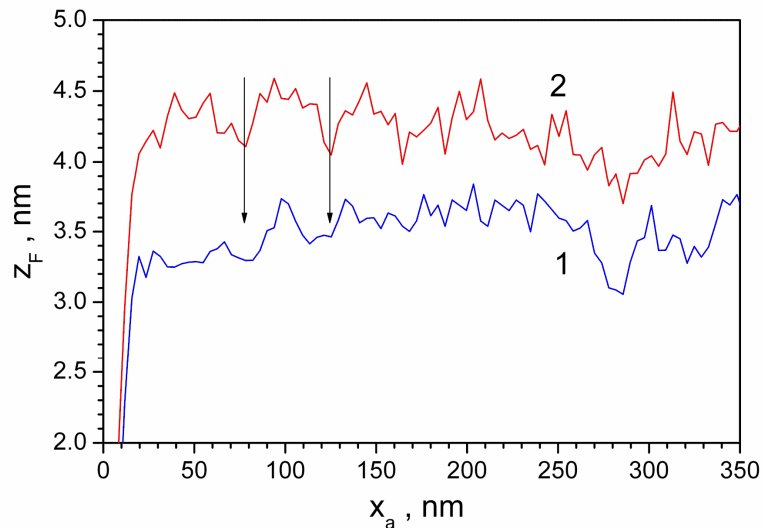
kitimus, kurie grafiškai identifikuoja topografiniuose vaizduose matomus, fibrilės smulkiąją struktūrą sudarančius, fragmentus.



a)



b)



c)

6.1 pav. A $\beta$ 40 fibrilės ant žėručio paviršiaus SZM atvaizdas gautas skenuojant išilgai (a) ir statmenai (b) fibrilės ašies. (c) šių atvaizdų pjūviai: linija 1 atitinka atvaizdą (a), o linija 2 – atvaizdą (b).

Iš 6.1 pav. galima pastebėti, kad išilginio skenavimo topografiniuose SZM vaizduose signalų triukšmai ženkliai iškraipo periodinių fragmentų profilį, todėl kontrastingesnę topografijos vaizdą galima gauti skenavimą atliekant skersai tiriamojo objekto. Šiuo atveju reikia atkreipti dėmesį į tai, kad esant santykinai didelėms sąveikos jėgoms tarp SZM zondo adatos ir bandinio, galima deformuoti arba net pažeisti paviršiuje esančius minkštesnius objektus (ypač biologinius), todėl to paties objekto skenavimas įvairiais kampais leidžia

identifikuoti tokius paviršiaus pakitimus ir išvengti klaidingo rezultatų interpretavimo. Iš 6.1 pav. c matyti, kad fibrilės aukščio kitimas išilgai jos ašies atkartojamas tiek skenuojant skersai, tiek išilgai, todėl galime teigti, kad topografiniai vaizdai nėra iškraipomi dėl paviršiaus deformacijų ar pažeidimų.

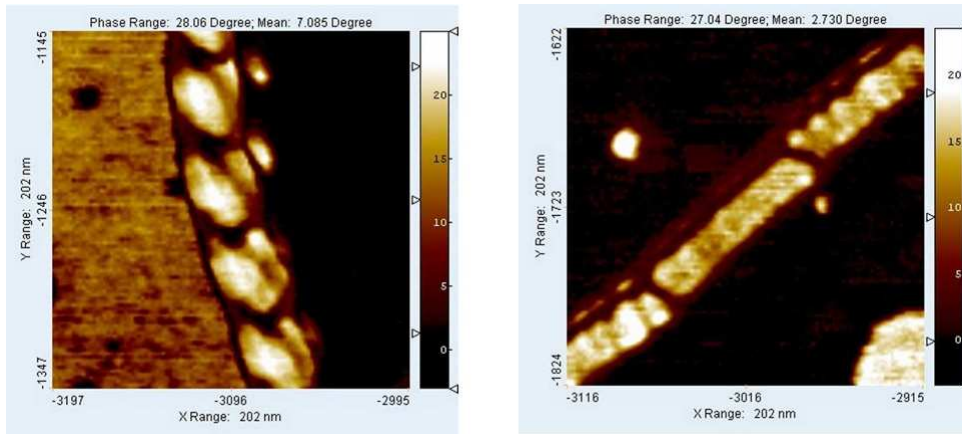
Iš topografijos paveikslų ir pjūvių (6.1 pav.) seka, kad fibrilės yra sudarytos iš fragmentų, kurių ilgis faktiškai sutampa su fibrilės pločiu, o storis yra apie 10-20 nm. Šie fragmentai yra orientuoti kampu artimu statmenam fibrilės išilginės ašies atžvilgiu ir gali būti paaiškinami  $\beta$ -klostėmis, kurios yra specifinė tokio tipo fibrilių struktūra.

Sudėtingesnių hibridinių darinių vidinę struktūrą iškirti padeda vadinamasis fazinis virpančiojo zondo metodo vaizdas. Šiuo atveju matuojame fazių skirtumą tarp SZM zondo liežuvėlio virpesių ore, zondui esant toli nuo paviršiaus ir virpesių, kai zondo adata dalį svyravimo periodo liečia paviršių, t. y. pradeda sąveikauti adatos ir paviršiaus atomų elektronų orbitalės. Detalesnis metodo veikimo principas aprašytas 2 skyriuje. Čia svarbu paminėti, kad zondo liežuvėlio svyravimų fazės postūmis yra sąlygojamas sąveikos jėgų (adhezijos, trinties ir pan.), kurios yra skirtingos įvairioms medžiagoms. Hibridinėse medžiagose sąveikos jėgas lemia įvairūs cheminiai ryšiai esantys paviršiuje, todėl tuo pasinaudojant galima juos išskirti SZM metodais.

Sudėtingesnių hibridinių darinių smulkioji struktūra yra detektuojama kombinuotuose baltyminiuose dariniuose, kur A $\beta$ 40 fibrilės buvo modifikuotos cisteinu (toliau A $\beta$ 40cys2). Kaip parodė SZM tyrimai A $\beta$ 40cys2 sudaro dviejų tipų fibriles (6.2 pav.). Detalesnis didelės skiriamosios gebos SZM tyrimas įrodo, jog dviejų tipų struktūros ženkliai skiriasi viena nuo kitos ir sudarančiaisiais fragmentais, arba komponentais. Didelės skiriamosios gebos SZM faziniai vaizdai, gauti skenuojant mutantinio A $\beta$ 40cys2 peptido fibriles, yra parodyti 6.2 pav. „Smulkios grandinės“ tipo fibrilės komponentai (6.2 pav. a) yra panašūs į santykinai didelius elipsoido formos darinius, kurie yra sudaryti iš nevienalytės medžiagos. Antrojo tipo dariniai (6.2 pav. b) yra sudaryti iš lazdelės formos komponentų, kurie savo smulkiaja struktūra yra



labai panašūs į Aβ40 fibrilių struktūrą, parodytą 6.1 pav. Lazdelės formos komponentai yra tarpusavyje sujungti stiprių sąveikos jėgų, tokių, jog fibrilės yra atsparios zondo mechaniniam ardymui ir išlieka nesuplėšytos po SZM skenavimo kontaktiniu metodu.



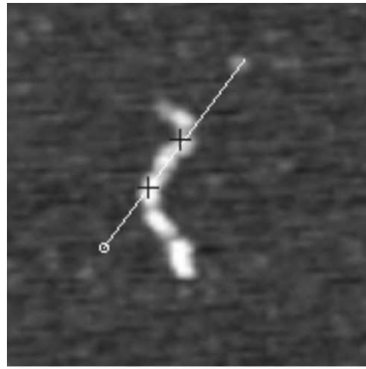
a)

b)

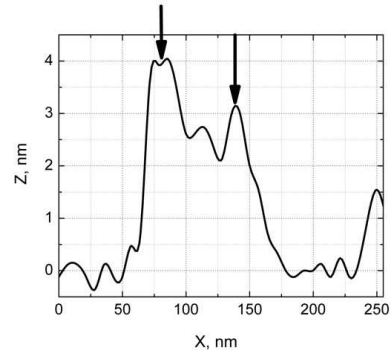
6.2 pav. Aβ40 peptidų, modifikuotų cisteinu jungtyje 2, fibrilių mineralizuotų Au nanodalelėmis smulkiosios struktūros pagrindiniai tipai.

## 6.2 Daugiamolekuliniai agregatai hibridinėse medžiagose

Formuojant hibridinius paviršius jų savybes lemia ne tik vidinė sudedamųjų dalių struktūra, bet ir jų geometrija arba forma. Siekiant efektyviai nustatyti hibridinių paviršių elementų formą SZM metodais, reikalingi specialiai suformuoti bandiniai. Pirmiausia reikia lygaus padėklo paviršiaus, kurio nelygumai (atstumas tarp aukščiausių ir žemiausių vietų) būtų bent kelis kartus mažesnis už tiriamų darinių aukštį. Net ir esant lygiam padėklo paviršiui tyrimus apsunkinta didelis darinių tankis, t. y. jeigu dariniai persikloja sunku vienareikšmiškai nustatyti ar tai vientisas darinys, ar grupė ir ar mus dominančio darinio paviršius nėra uždengtas kitų elementų. Dėl šios priežasties bandinio paviršiuje tiriamieji objektai turi būti išsidėstę pavieniui.



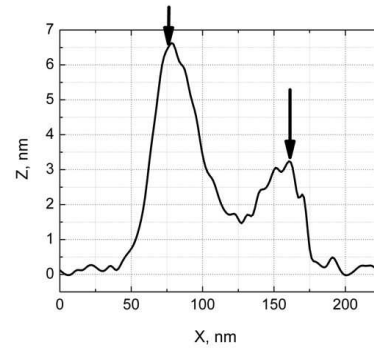
a)



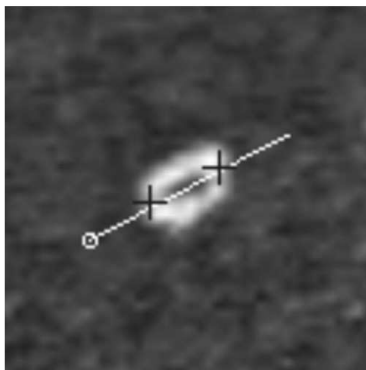
b)



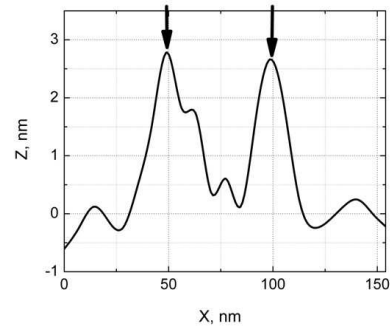
c)



d)



e)



f)

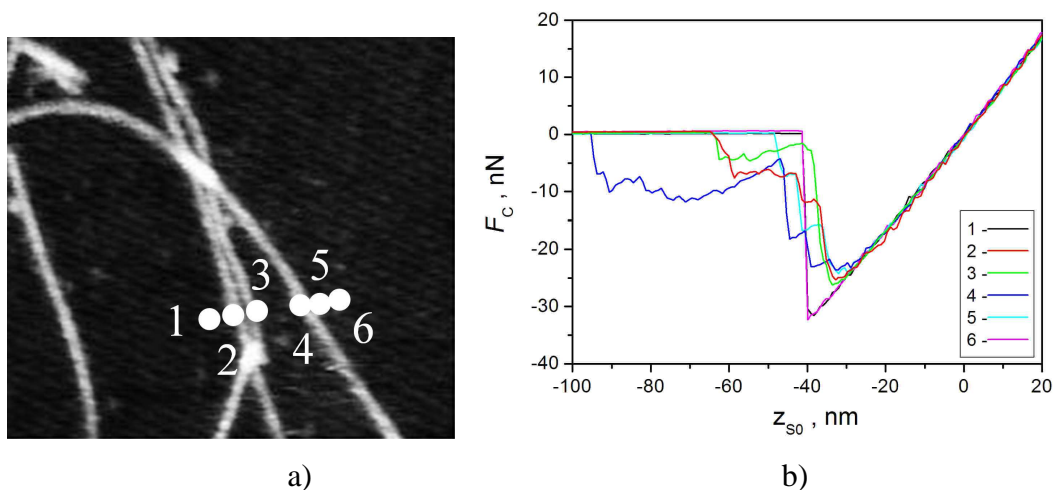
6.3 pav. Skirtingos aklio lizocimo fibrilių, nusodintų ant žėručio paviršiaus, formos: a), c) ir e) topografija, b), d) ir f) topografijos pjūviai. Rodyklės pjūvių grafikuose rodo kryžiais pažymėtas vietas iš topografijos žemėlapių.

Labai mažas tiriamųjų objektų tankis paviršiuje vėl gi nėra gerai, nes apsunkina jų paiešką SZM metodu, kadangi vieno skenavimo metu aprėpiamas plotas paprastai būna iki 100 x 100  $\mu\text{m}$  eilės ir aptikti nanometrinių matmenų objektus tokiam plote sunku dėl mažo paviršiaus aukštį rodančių taškų

skaičiaus. Pvz. dažniausiai vieno SZM paveikslo sudarymui naudojame 512 taškų vienoje linijoje ir jeigu linijos ilgis yra 100  $\mu\text{m}$ , tai atstumas tarp gretimų taškų paviršiuje yra 195 nm. Taigi mažiausias objektas, kurį galime aptikti tokiomis skenavimo sąlygomis yra apie 200 nm. Todėl norint aptikti objektus, kurių dydis yra kelių nanometrų eilės, reikia mažinti skenuojamą plotą, arba didinti taškų skaičių, bet tai reikalauja daugiau laiko. Todėl tiriamųjų objektų tankis paviršiuje turi būti optimizuotas pagal jų dydį, t.y vienas objektas turi tecti apie 10-20 kartų didesnis paviršiaus plotas negu užima jis pats.

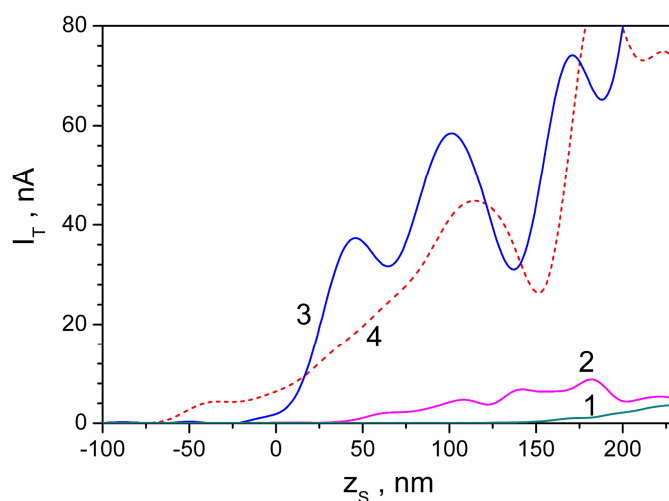
Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad darinių, sodinamų iš koloidinių tirpalų, formą lemia tiek tirpalas, tiek sodinimo sąlygos (džiovinimo temperatūra, plovimas, džiovinimo prieš plovimą laikas ir pan.). Optimizavus šiuos parametrus buvo pagaminti bandiniai ištirti arklio lizocimo fibrilių formai. Tipiški ant žėručio nusodintų fibrilių topografijos atvaizdai pavaizduoti 6.3 pav. Matome, kad iš to paties baltymo susidarė įvairių formų fibrilės: siūlo (a), trikampio (b) ir elipsės (c) pavidalo.

SZM metodais galima ne tik vizualizuoti smulkiają nanodarinių struktūrą ir jų formą, bet ir nustatyti mechanines bei elektrines darinių savybes. Toliau panagrinsime pagrindinius medžiagos fizikinių savybių tyrimų SZM metodais aspektus.



6.4 pav.  $\alpha$ -sinukleino fibrilių nusodintų ant žėručio paviršiaus SZM topografinis vaizdas su pažymėtais jėgos-atstumo kreivių matavimo taškais (a) ir šiuose taškuose išmatuotos jėgos-atstumo kreivės (b).

Naudojant SZM jėgos-atstumo kreivių metodą, galima efektyviai nustatyti sąveikos jėgas hibridiniuose dariniuose tarp juos sudarančių komponentų. Eksperimentiniai sąveikos jėgų matavimai buvo atlikti ant įvairių paviršių, apibrėžtuose taškuose. 6.4 pav. (a) parodyta bandinio, su trūkia  $\alpha$ -sinukleino fibrilių danga, paviršiaus topografija. 6.4 pav. (b) pavaizduotos jėgos-atstumo kreivės bandinio paviršiuje, traukiant SZM zondą nuo paviršiaus tolyn. Šių kreivių matavimo vieta pažymėta taškais 6.4 pav. (a). Neigiama jėga  $F_C$ , čia reiškia zondo adatos prikibimą prie paviršiaus ir jo liežuvėlio nulinkimą pradinės ašies atžvilgiu link padėklo. Status trikampio kraštinė ties maždaug 40 nm atitinka zondo atkibimą nuo paviršiaus. Svarbiausios tarp šių jėgos kreivių yra tos, kuriose atkibimo srityje stebimi „laipteliai“ (2, 3, 4 ir 5 kreivės, 6.4 pav. b). Laiptelio aukštis atitinka nutrūkstančio ryšio jėgą. Dėl to galima manyti, kad  $\alpha$ -sinukleinų fibrilės struktūrą sudarantys komponentai susieti vienas su kitu maždaug 2-10 nN jėgomis.



6.5 pav. Srovės tekančios per bandinį priklausomybė nuo SZM zondo atstumo iki paviršiaus: „švarus“  $\text{SnO}_x$  paviršius 3, 4 ir  $\text{SnO}_x$  padengtas SA sluoksniu 1, 2.

Reikia pažymėti, jog fibrilės pavidalo biomolekuliniai dariniai gali būti elektriškai laidūs, jeigu yra veikiami pastoviu išoriniu trukdžiu, pvz., mechanine jėga. Eksperimentiniam šio teiginio pagrindimui buvo pagamintas specialus bandinys ant laidaus (specifinis laidumas  $\rho = 20 \text{ k}\Omega/\text{cm}$ )  $\text{SnO}_x$

sluoksnio užnešus streptavidino fibrilių (SA) sluoksnį. Matavimams naudotas paviršiaus taškinių elektrinių srovių spektroskopijos metodas detaliau aprašytas 2 skyriuje. Tipišką SZM zondo spaudimo į bandinį poveikio į fibrilės tipo darinių rezultatą iliustruoja 6.5 pav.

6.5 pav. atidėta tarp bandinio ir SZM zondo adatos tekančios srovės  $I_T$  priklausomybė nuo įtvirtintojo zondo galo atstumo iki bandinio paviršiaus  $z_S$ .  $z_S$  yra proporcingas bandinio paviršių veikiančiai jėgai, kurią sukelia zondo adata. Kreivės 1 ir 2 yra išmatuotos ant SA fibrilių sluoksnio atitinkamai spaudžiant ir traukiant SZM zondą paviršiaus atžvilgiu. Matome, kad tunelinė srovė ir, vadinasi, elektrinis kontaktas atsiranda tik esant santykinai stipriam prispaudimui, kuris šiuo eksperimento metu atitinka jėgą  $F \approx 40$  nN ( $z_S = 200$  nm). Zondui kylant, fibrilių tipo darinių gniuždymas silpnėja, ir tuo metu (2 kreivė 6.5 pav.) išauga tunelinė srovė. Čia būtina pažymėti, kad jokios tunelinių srovių kitimo asimetrijos nėra stebima, jeigu matavimai atliekami SnO<sub>x</sub> sluoksnio paviršiuje be fibrilės tipo darinių (3 ir 4 kreivės 55 pav.), todėl galime laikyti, kad kreivė 2 rodo elektrinį fibrilės atsaką į išorinės jėgos poveikį, kurį galima paaiškinti tuo, kad padidėjusią srovę atitraukiant zondą lemia fibrilės padėtis: ji dalinai pakeliama nuo padėklo paviršiaus ir srovė teka ne tik skersai fibrilių sluoksnio, bet ir išilgai atskirų fibrilės atkarpu. Ši prielaida remiasi analogiškos siūlo formos nanodarinių – vienasienių anglies nanovamzdelių laidumu, kuris yra didesnis išilgai vamzdelio [77].

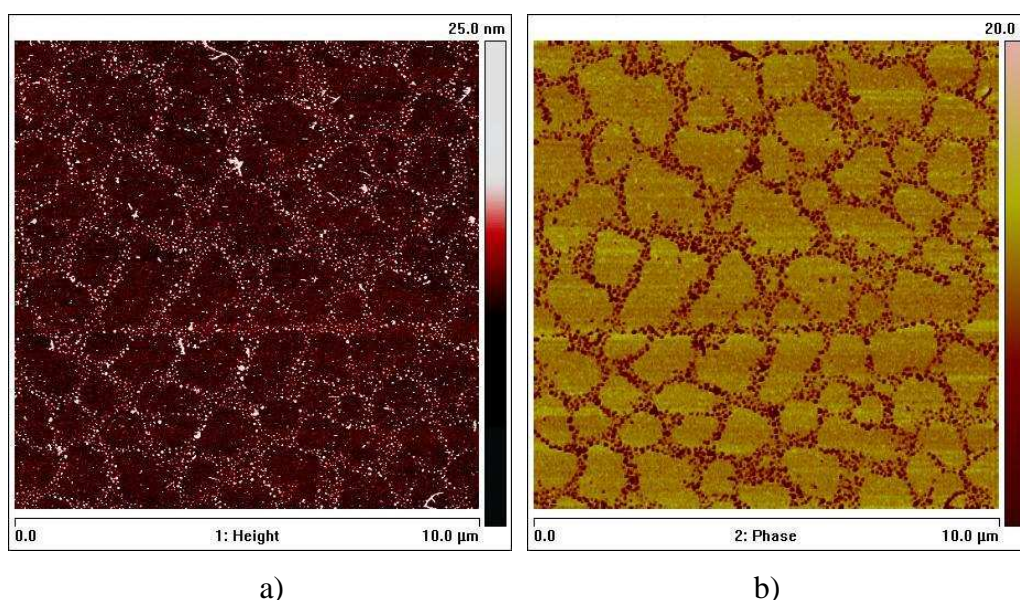
### **6.3 Periodinės sandaros hibridiniai paviršiai**

Kaip jau buvo parodyta ankstesniuose skyriuose, sėkmingam SZM panaudojimui hibridinių paviršiaus tyrimams reikia tinkamai paruošti bandinius. Šiame skyrelyje panagrinėsime išorinio magnetinio lauko įtaką paviršiaus formavimuisi.

Tai kas nusėda paviršiuje priklauso ne tik nuo koloidinio tirpalo sudėties, bet ir nuo padėklo paviršiaus bei bandinio džiūvimo metu esančių sąlygų (temperatūros, drėgmės, išorinių laukų ir pan.) [78,79,80].  $\alpha$ -synukleino savitvarkos procesą kietojo kūno paviršiuje galima kontroliuoti išoriniu

magnetiniu lauku, jeigu į koloidinį tirpalą įvedama tam tikrų metalų jonų. Šį teiginį patvirtina eksperimentiniai rezultatai gauti sodinant  $\alpha$ -synukleino fibriles ant Si paviršiaus iš koloidinio tirpalo. Prieš nusodinimą tirpalas buvo skiedžiamas destiliuotu vandeniu bei įmaišoma metalo ( $\text{Fe}^{3+}$ ) jonų. Bandiniai, džiūvimo metu, buvo patalpinami į nuolatinį magnetinį lauką, statmeną paviršiui, kurio stiprumas buvo 0.3 T.

$\alpha$ -synukleino fibrilizacija atlikta koloidiniam tirpalui esant 330 K temperatūroje ir reguliariai paimant po 50  $\mu\text{l}$  koloidinio tirpalo, kuris buvo praskiedžiamas destiliuotu vandeniu santykiu 1:200 ir į tirpalą įdedama metalo  $\text{Fe}^{3+}$  jonų. Toks tirpalas buvo nusodinamas ant Si padėklo ir išdžiovinamas. Kaip parodė tyrimų rezultatai, iš tam tikru metu paimtų tirpalų, džiovinant bandinį magnetiniame lauke, jo paviršiuje susiformuodavo periodinės struktūros dariniai. Jų forma dažniausiai būdavo žiedo pavidalo arba susiformuodavo tinklas. Yra žinoma, kad įvairių medžiagų tinklo susiformavimas yra sąlygojamas džiūvimo greičio ir aplinkos temperatūros [81]. Mūsų atveju džiūvimo greitis ir temperatūra buvo išlaikomi pastovūs visų eksperimentų metu, bet periodinės struktūros susiformuodavo tik iš tam tikru metu paimtų tirpalų ir kurie buvo džiovinami magnetiniame lauke.

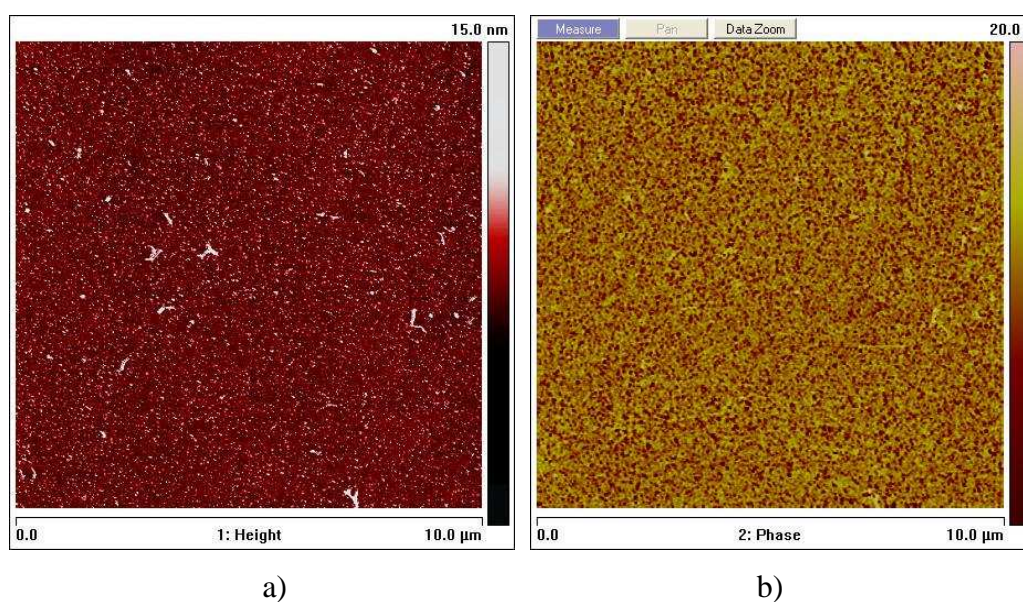


6.6 pav. Periodinių žiedo formos struktūrų tinklas Si paviršiuje, suformuotas magnetiniame lauke iš koloidinio, 5 paras fibrilizuoto,  $\alpha$ -synukleino fibrilių tirpalo, į kuri įmaišyta  $\text{Fe}^{3+}$  jonų



Periodinės struktūros tinklo, suformuoto iš  $\alpha$ -synukleino koloidinio tirpalo, jį džiovinant magnetiniame lauke, pavyzdys yra parodytas 6.6 pav. Toks tinklas matomas tiek paviršiaus topografijoje (6.6 pav. a), tiek medžiagos mechaninių savybių skirtumus iliustruojančiame SZM fazės žemėlapyje (6.6 pav. b). Tai rodo, kad tinklą ir jo „akutes“ sudarančios medžiagos skiriasi savo mechaninėmis savybėmis.

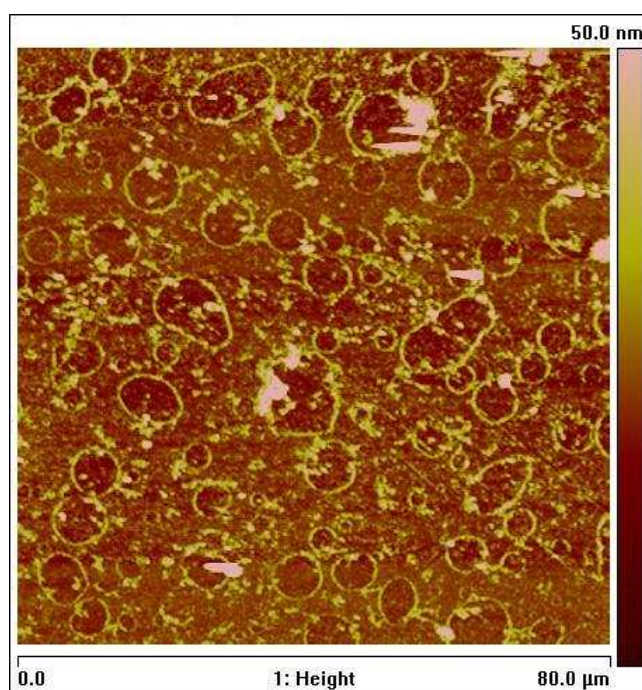
Reikia pažymėti, kad iš tuo pačiu metu paimto koloidinio tirpalo, džiovinimą atliekant be magnetinio lauko, jokių periodinių struktūrų nesusidaro (6.7 pav.). Bandinio paviršiaus topografija yra tolygi su netvarkingai išsidėsčiusiomis aukštesnėmis sritimis, kurios dažniausiai yra siūlo pavidalo (6.7 pav. a). Mechaninių paviršiaus savybių skirtumai yra tolygiai pasiskirstę visame bandinio paviršiuje, bet jokių pasikartojančių elementų nesudaro (6.7 pav. b). Tai rodo, kad periodinių  $\alpha$ -synukleino struktūrų formavimąsi lemia magnetinis laukas.



6.7 pav. Hibridiniai dariniai Si paviršiuje a) topografija, b) SZM fazės pasiskirstymas, suformuoti be magnetinio lauko iš koloidinio, 5 paras fibrilizuoto,  $\alpha$ -synukleino fibrilių tirpalo, į kurį įmaišyta  $\text{Fe}^{3+}$  jonų.

Periodinės struktūros bandinio paviršiuje, magnetiniame lauke susiformuodavo tik iš tam tikru metu nuo fibrilizacijos pradžios paimtų koloidinių tirpalų. Pirmosios periodinės struktūros Si paviršiuje, veikiant

statmenu magnetiniu lauku, susiformuodavo iš tirpalų paimtų praėjus 5 paroms nuo fibrilizacijos pradžios (6.6 pav.). Iš para anksčiau ir para vėliau paimtų tirpalų periodinės struktūros nesusidarydavo, nei džiovinant magnetiniame lauke, nei be jo. Iš tirpalų paimtų praėjus 13 parų nuo  $\alpha$ -synukleino fibrilizavimo pradžios, Si paviršiuje, džiovinant bandinius magnetiniame lauke, vėl susiformuodavo periodinės struktūros (6.8 pav.). Šį kartą paviršiuje susidarydavo nebe tinklas, bet žiedo formos dariniai, tolygiai pasiskirstę bandinio paviršiuje. Susidariusių žiedų skersmuo svyruoja nuo 2  $\mu\text{m}$  iki 10  $\mu\text{m}$ , o aukštis siekia 10-20 nm.



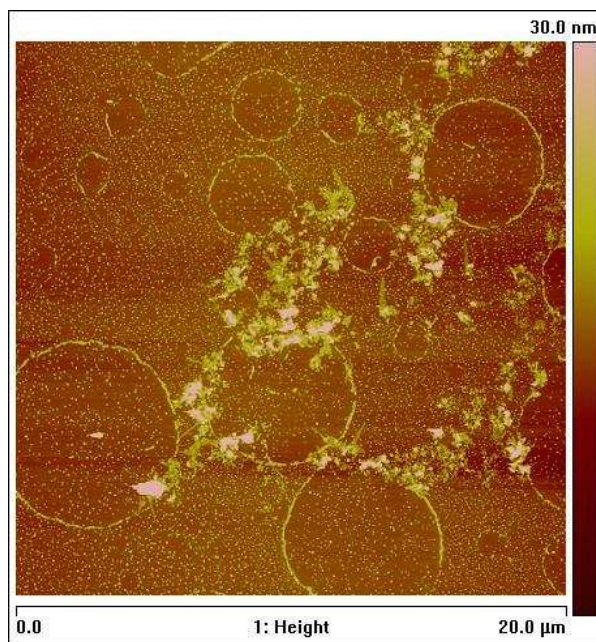
6.8 pav. Tvaringos žiedo formos dariniai Si paviršiuje, suformuoti magnetiniame lauke iš koloidinio, 13 parų fibrilizuoto,  $\alpha$ -synukleino fibrilių tirpalo, į kurį įmaišyta  $\text{Fe}^{3+}$  jonų.

Reikia pažymėti, kad iš para vėliau paimtų tirpalų, džiovinant juos tomis pačiomis sąlygomis periodinės struktūros nesusiformuodavo. Taigi galime teigti, kad periodinių darinių susiformavimą paviršiuje lėmė, ne tik magnetinis laukas, bet ir koloidinio tirpalo būseną, kuri yra kintanti.

Nors  $\alpha$ -synukleino koloidiniai tirpalai laike kinta, bet nusodinus ant kietojo paviršiaus jų forma išlieka stabili ilgą laiką. Siekiant tuo įsitikinti 6.8 pav.



matomos žiedinės struktūros buvo vizualizuojamos praėjus keliems mėnesiams po bandinių pagaminimo. Kaip parodė rezultatai, žiedai neišnyksta ir po pusės metų. 6.9 pav. parodyta bandinio, su žiedinės formos struktūromis paviršius praėjus 4 mėn. po jo pagaminimo. Paveikslėlyje pavaizduota kita bandinio paviršiaus vieta bei paviršiaus plotas, todėl vaizdas skiriasi nuo matomo 6.8 pav., bet žiedo formos struktūros aiškiai išlikę ir jų dydžiai yra tokie patys (žiedo skersmuo 2-11  $\mu\text{m}$ , aukštis 10-15 nm).



6.9 pav. Tvaringos žiedo formos struktūros Si paviršiuje, suformuotos magnetiniame lauke iš koloidinio, 13 parų fibrilizuoto,  $\alpha$ -synukleino fibrilių tirpalo, į kurį įmaišyta  $\text{Fe}^{3+}$  jonų, praėjus 4 mėnesiams po bandinio paruošimo.

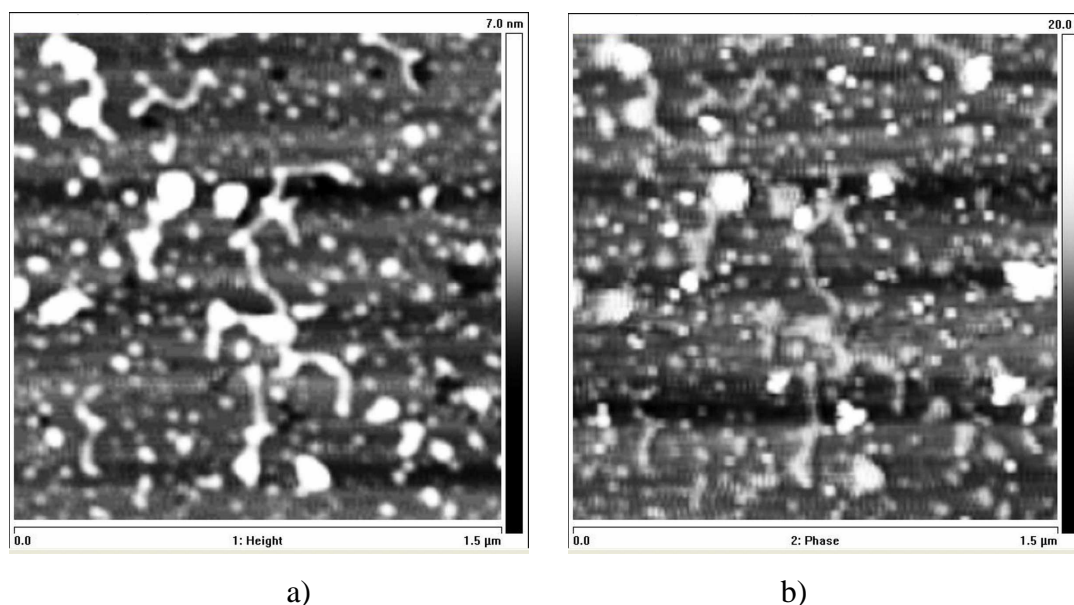
## Hibridiniai sluoksniai

### 6.4 Savybės ir giluminė sandara hibridiniuose sluoksniuose iš DNR ir sidabro nanodalelių.

SZM metodais galima vizualizuoti medžiagas ne tik esančias bandinio paviršiuje, bet ir gilesniuose bandinio sluoksniuose. Tai ypač naudinga tiriant hibridinius sluoksnius, kurie ištisai padengia padėklą ir yra sąlyginai stori.

Hibridinių sluoksnių struktūros tyrimams buvo pasirinkti hibridiniai dariniai suformuoti iš metalo nanogranulių ir DNR molekulių. Pirmiausiai, atskiros DNR struktūros nusodintos iš koloidinio tirpalo ant žėručio paviršiaus ir

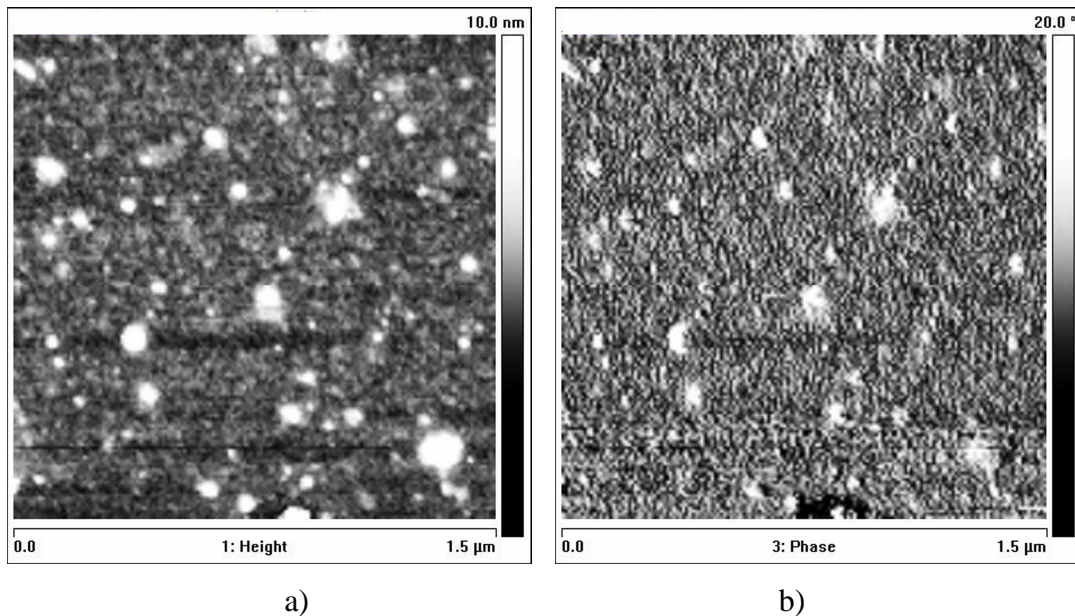
atvaizduotos SZM kaip atraminiai bandiniai, siekiant įsitikinti, kad koloidiniame tirpale yra DNR molekulių ir nusodintos ant kietojo kūno paviršiaus jos nesuyra. Atraminiams bandiniams padėklui pasirinktas žėručis dėl savo ypatingai lygaus paviršiaus (nelygumai mažesni negu 1-2 nm tarp aukščiausio ir žemiausio taškų atsitiktinai pasirinktame  $\sim 1 \mu\text{m}^2$  plote). 6.10 pav. a matome žėručio paviršiaus topografiją su jame nusodintomis koloidinio DNR tirpalo komponentėmis. Panašūs DNR molekulių vaizdai randami kitų autorių literatūroje [82,83]. Įskaičius adatos radiuso įtaką paviršiaus vaizdui, nustatyta kad DNR struktūrų diametras yra apie 7-8 nm. Darinių ilgis svyruoja nuo 0.5  $\mu\text{m}$  iki 2  $\mu\text{m}$ . Paviršiaus padengimas DNR molekulėmis buvo tolygus per visą paviršiaus plotą ir skirtinguose ta pačia technologija ir sąlygomis pagamintuose bandiniuose. Žėručio paviršiuje nusodintų DNR molekulių atvaizdai nekito ilgą laiką (daugiau negu savaitę), todėl galima teigti, kad DNR molekulės paviršiuje yra stabilios ilgą laiką.



6.10 pav. DNR molekulių savitvarka iš koloidinio tirpalo ant žėručio paviršiaus a) topografija, b) SZM fazės vaizdas.

SZM fazės vaizde (6.10 pav. b), kuri lemia paviršiaus trinties-kietumo savybės, matome pilka spalva pavaizduotas DNR molekules (minkštesnis objektas), o šviesūs balti taškai rodantys santykinai kietą medžiagą gali būti priskiriami tirpale buvusioms druskų liekanoms. Šviesiai pilki taškai

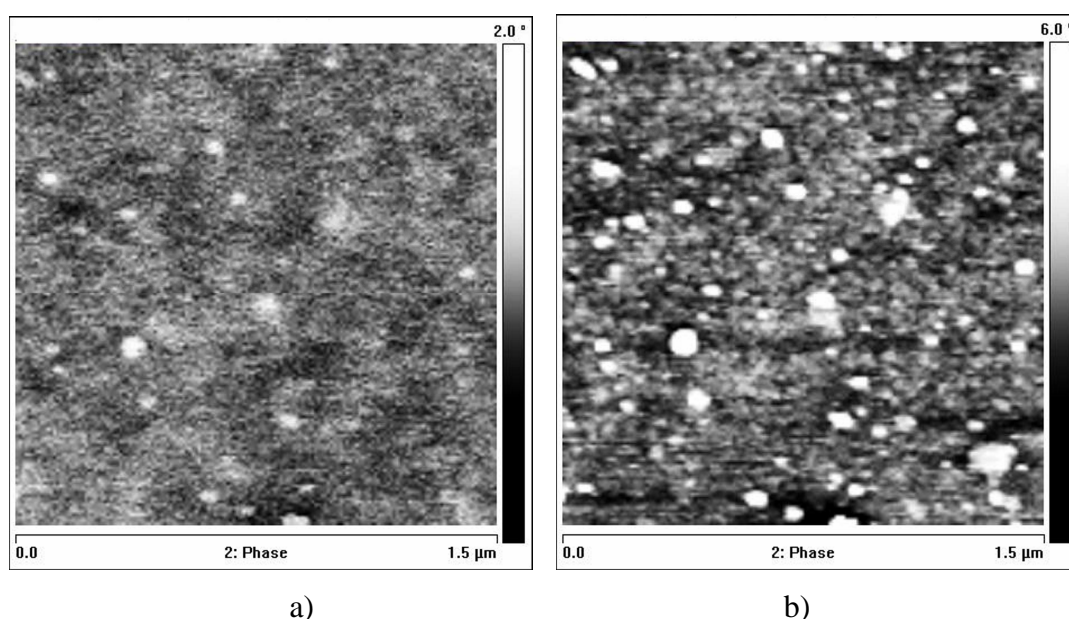
greičiausiai priklauso biomolekuliniams dariniams likusiems tirpale po DNR gryninimo procedūrų.



6.11 pav. Ag nanodalelės nusodintos iš koloidinio tirpalo ant žėručio su DNR sluoksniu paviršiaus a) topografija, b) SZM fazės vaizdas.

Ant bandinių, kurių paviršiuje buvo nusodintos DNR molekulės užlašinta koloidinio tirpalo su sidabro (Ag) nanodalelėmis, kurių dydis svyravo nuo 1 nm iki 10 nm ir buvo panašaus dydžio kaip ir DNR molekulių skersmuo kietojo kūno paviršiuje. 6.11 pav. (a) pavaizduotas sidabru metalizuotos DNR sluoksnio paviršius. Matome, kad paviršius padengtas tolygiu medžiagos sluoksniu (pilkos spalvos pagrindas) ir aiškiais iškilimais, kurie yra tarsi paskendę pagrindo sluoksnyje, arba iškilę virš jo (šviesūs taškai). Pastarųjų objektų aukštis svyruoja nuo 7 nm iki 15 nm. Tai kad dalis šių objektų aiškiai besiskiria nuo likusio sluoksnio įrodo SZM fazės vaizdas (6.11 pav. b). SZM faziniame vaizde matomi šviesūs taškai pasižymi didesniu SZM fazės pokyčiu ir greičiausiai yra kietesni negu aplinkui esantis sluoksnis. Kadangi Ag nanodalelės buvo sodinamos ant paviršiaus iš koloidinio tirpalo, tai logiška manyti, kad šie šviesūs taškai ir vizualizuoja Ag nanodaleles esančias struktūros paviršiuje.

Vis tik, dalis šviesesniais taškais pavaizduotų darinių matomų paviršiaus topografijoje, SZM fazės vaizde neišsiskiria iš viso sluoksnio, o tai reiškia, kad jie skiriasi savo kietumu nuo aukščiausiai paviršiuje esančių Ag dalelių. Šių skirtumų priežastis greičiausiai yra nenusiplovęs apsauginis Ag apvalkalas. Ag nanodalelės koloidiniame buvo padengtos apsauginiu polivinylpropileno (PVP) sluoksniu, kuriuo Ag dengiamas galutinėje nanodalelių auginimo stadijoje, kad sustabdyti tolimesnį dalelių augimą, taip užfiksuojant jų tuo metu esamą dydį. Taigi manome, kad Ag dengiantis PVP sluoksnis nėra tolygus, ką ir rodo SZM fazinis vaizdas.



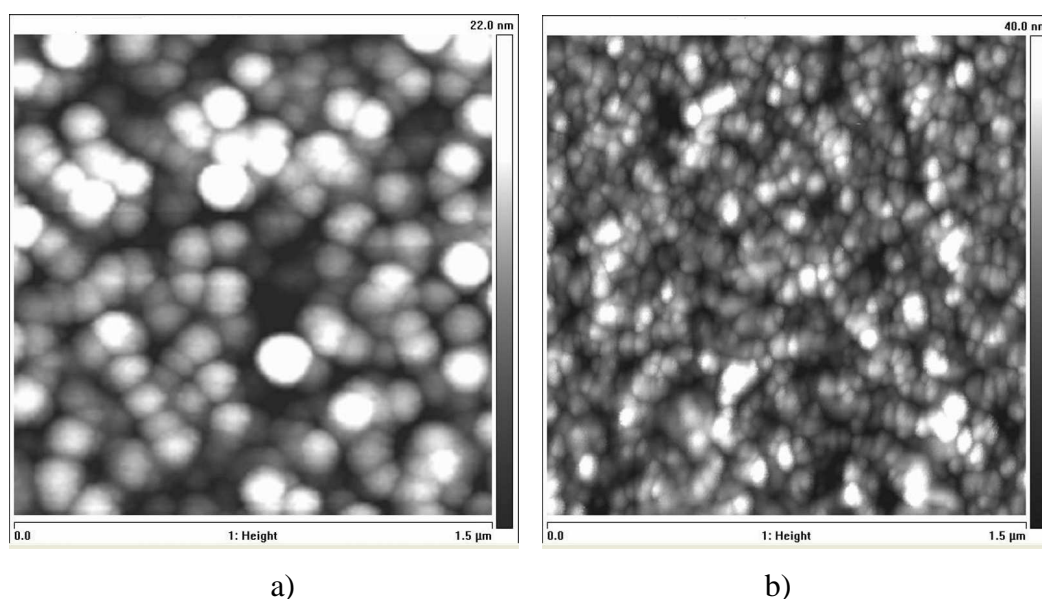
6.12 pav. Ag nanodalelių nusodintų iš koloidinio tirpalo ant žėručio su DNR sluoksniu paviršiaus EJM fazės vaizdai tarp zondo ir bandinio esant a) +1V ir b) +10V įtampoms.

Tai, kad 6.11 pav. a matomos šviesesnes dėmes galime priskirti Ag nanodalelėms rodo elektrinių jėgų mikroskopijos (EJM) matavimai (6.12 pav.). Čia pavaizduoti to paties 6.11 pav. a matyto ploto SZM elektrinės fazės vaizdai, tarp zondo ir paviršiaus esant pridėtoms +1 V (6.12 pav. a) ir +10 V (6.12 pav. b) įtampoms. Šviesūs taškai, matomi elektrinės fazės vaiduose rodo elektriškai užkrautas daleles. Esant pridėtai didesnei įtampai matavimo metu matome daugiau šviesių taškų faziniame vaizde. Taip yra todėl, kad didesnė



įtampa padidina elektrostatinių sąveikos jėgų, veikiančių tarp SZM zondo ir bandinio paviršiaus, dydį, dėl ko turime didesnę elektrinės fazės jautrumą elektriškai įkrautoms dalelėms. Taigi 6.12 pav. a matomas šviesias dėmes galime priskirti DNR sluoksnio paviršiuje esančioms Ag nanodalelėms, kurios nėra padengtos izoliuojančiu PVP sluoksniu. Padidinus matavimo metu pridėtą įtampą galime vizualizuoti giliau esančias Ag nanodaleles bei padengtas PVP sluoksniu, ką ir matome 6.12 pav. b. Taigi EJM metodu galima vizualizuoti ne tik paviršiuje esančius objektus, bet ir tuos bandinio tūryje esančius objektus, kurie išsiskiria savo elektrinėmis savybėmis nuo likusios bandinio dalies.

Iš SZM paviršiaus atvaizdų galima daryti išvadą, kad didžioji dalis Ag nanodalelių yra padengtos apsauginiu sluoksniu ir tik maža dalis Ag yra „švarus“.



6.13 pav. Daugiasluoksnių bandinių, suformuotų ant Si padėklo modifikuoto APTES sluoksniu ir padengtų iš koloidinių tirpalų nusodintų DNR ir Ag nanodalelių sluoksniais, paviršius: a) ką tik pagamintas, b) po plovimo etanoliu.

Prielaidą, kad dalis Ag nanodalelių nusodintų ant kieto paviršiaus lieka pasidengę PVP sluoksniu, patvirtina daugiasluoksnių struktūrų tyrimai. Šios struktūros pagamintos naudojant Si padėklą padengtą (3-aminopropyl)-trietoksisilanas  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (toliau vadinsime APTES) sluoksniu,

kuris skirtas pagerinti DNR molekulių sukibimą su kietuoju paviršiumi, bei paeiliui iš koloidinių tirpalų nusodintų DNR ir Ag nanodalelių sluoksnių. 6.13 pav. matome šių struktūrų paviršiaus topografiją, gautą nuskenavus paviršių SZM. Čia pastebimas ryškus paviršiaus pasikeitimas praplovus bandinį etanoliu. 6.13 pav. a matomi didesnis objektai negu 6.13 pav. b, o tai verčia manyti, kad etanolis išplauna PVP sluoksnį nuo Ag paviršiaus ir atidengia „švarų“ Ag nanodalelių paviršių.

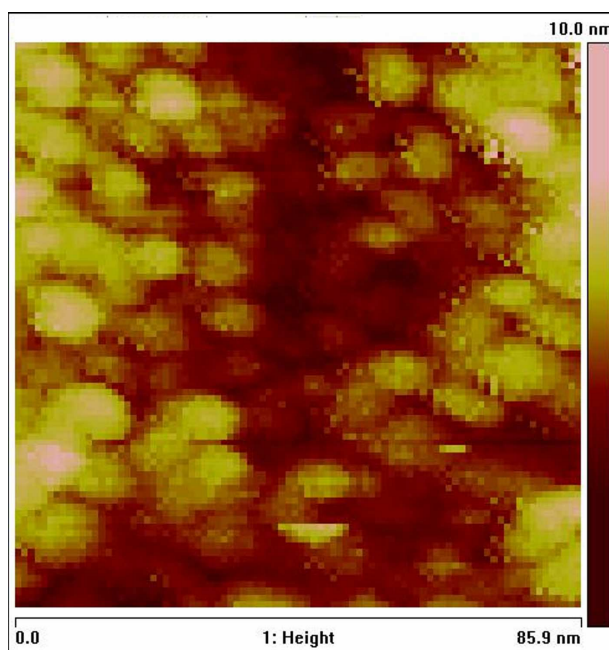
6.13 pav. matomuose atvaizduose galima nesunkiai pastebėti, kad juose yra keletas objektų susijungusių į ištisines grandinėles. Panašūs vaizdai gaunami faktiškai bet kuriame atsitiktinai pasirinktame bandinio paviršiaus plote, o tai rodo, kad daugiakomponenčiai objektai sudarantys ištisines linijas būdingi visam bandinio paviršiui ir neišnyksta po plovimo etanoliu (PVP pašalinimo). Šių ištisinių grandinių forma ir ilgiai yra panašūs į jau minėtų DNR darinių nusodintų žėručio paviršiuje (6.10 pav.), o tai leidžia manyti, kad Ag nanodalelės prisijungia prie DNR struktūrų. Ag prikibimas prie DNR molekulių buvo patvirtintas ir elipsometrijos metodais [84].

### **6.5 Daugiasluoksnės fermentų ADH struktūros**

Pastaraisiais metais ryškėja hibridinių darinių su biologinėmis komponentėmis potencialas pagerinti prietaisus, kuriuose iki šiol buvo naudojamos kietakūnės medžiagos. Viena iš tokių sričių yra jutikliai. Hibridinių sluoksnių panaudojimui įvairių tipų jutikliams reikia, kad bandiniai, veikiami išorinio faktoriaus, keistų tam tikras savo savybes, kurių pakitimą būtų galima išmatuoti. Vienas iš tokio panaudojimo pavyzdžių yra daugiasluoksnės alkoholio dehidrogenazės (ADH) fermentų struktūros, suformuotos ant laidaus Au padėklo. ADH molekulės, esančias ore, paveikus etanolio garais įvyksta cheminė reakcija dėl ko pasikeičia ADH elektrinis laidumas. Todėl tokias struktūras galima panaudoti, kaip etanolio garų jutiklį.

6.14 pav. parodyta ADH molekulių sluoksnio topografija, nuskenuota STM režimu, kurioje matomos atskiros 9-10 nm sferos, kurių tūriai artimi pagal cheminį modelį apskaičiuotiems ADH molekulių dydžiams. Tai leidžia manyti,

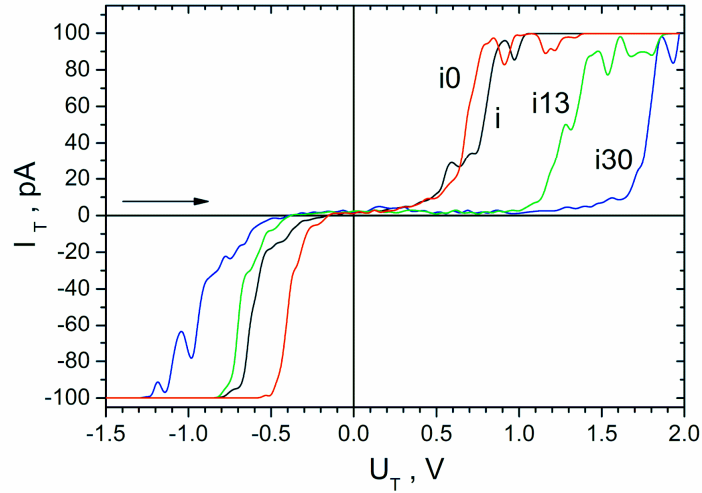
kad STM atvaizde matomos sferos ir yra atskiros ADH molekulės. Iš topografinės nuotraukos matome, kad tai daugiasluoksnė ADH molekulių struktūra ir yra sąlyginai stora, o Au padėklas visiškai padengtas biomolekulėmis. Tokią struktūrą galima panaudoti vertikaliems elektrinio laidumo matavimams, kai vienas kontaktas yra elektriškai laidas Au padėklas, o kitas laidusis SZM zondas.



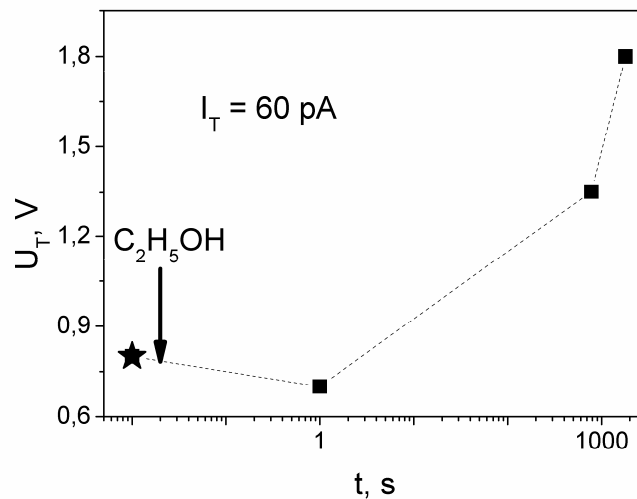
6.14 pav. ADH sluoksnio nusodinto iš koloidinio tirpalo ant Au padėklo topografijos STM atvaizdas.

Vertikalūs elektrinio laidumo matavimai buvo atliekami TUNA metodu matuojant taškines VACH ADH sluoksnio paviršiuje. Keičiant atmosferos sudėtį virš bandinio buvo stebimas VACH kitimas sąlygojamas etanolio garų atsiradimo ore. VACH evoliuciją ore, įleidus etanolio garų iliustruoja 6.15 pav., kur parodytos TUNA VACH šakos išmatuotos didinant matavimo įtampą nuo -2 V iki +2 V. Kreivė išmatuota ore pažymėta  $i_1$ , o kreivės išmatuotos įvedus etanolio garų pažymėtos  $i_0$ ,  $i_{13}$ ,  $i_{30}$ . Skaičiais prie  $i$  pažymėtas laikas praėjęs nuo etanolio įleidimo minutėmis. Įprastai stebima TUNA VACH ypatybė ADH sluoksniams yra kreivių asimetrija įtampos atžvilgiu. Ši asimetrija dar labiau išryškėja paveikus sluoksnį etanolio garais. Laikant, kad elektronų pernaša per savitvarkos būdu susiformavusias jungtis gali vykti tik viena kryptimi, stebima

srovė turi būti didesnė, kai prie SZM zondo pridamas neigiamas poliškumas. Tuo tarpu, kai prie zondo pridamas „+“, elektronų pernaša iš biomolekulinio sluoksnio į zondo adatą yra ribojama elektronų išlaisvinimo darbo vertės.



6.15 pav. TUNA srovės, tekančios tarp ADH sluoksnio paviršiaus ir SZM zondo, priklausomybė nuo tarp jų pridėtos įtampos ore (i) ir praėjus 0 min (i0), 13 min (i13) ir 30 min (i30) po etanolio garų įvedimo. Matavimo įtampa keičiama nuo -2 V iki +2 V.



6.16 pav. Įtampos  $U_T$ , kurią reikia prijungti tarp zondo ir bandinio, kad matuojama TUNA srovė  $I_T$  pasiektų 60 pA vertę, priklausomybė nuo laiko  $t$ , praėjusio po etanolio garų įleidimo (remiamasi 6.15 pav. duomenimis).



Srovė  $I_T$  matuojama iškart po etanolio garų įleidimo (6.15 pav.) yra didesnė negu buvo ore (palyginame  $i$  ir  $i_0$ ). Bet praėjus keletui minučių srovė tarp SZM zondo ir ADH paviršiaus sumažėja ( $i_{13}$  ir  $i_{30}$ ). Jeigu 6.15 pav. horizontaliai brėšime liniją ties tam tikra srovės  $I_T$  verte, tai šios linijos susikirtimą su išmatuotomis VACH atitiks tam tikra įtampa  $U_T$ . 6.16 pav. atidėta šios įtampos  $U_T$  (atitinkančios  $I_T = 60$  pA vertę), priklausomybė nuo laiko praėjusio po etanolio garų įleidimo. Remiantis Ohmo dėsnium  $U_T = I_T R_{ADH}$ , todėl 6.16 pav. pavaizduota priklausomybė tiesiškai proporcinga ADH sluoksnio varžos  $R_{ADH}$  kitimui laike. Žvaigždute pažymėtas taškas atitinka  $U_T$  vertę ore, o kvadratais pažymėtos  $U_T$  vertės virš ADH sluoksnio esant etanolio garams.

Srovės padidėjimą ( $R_{ADH}$  sumažėjimą) iškart po etanolio garų įvedimo, galima paaiškinti biocheminės reakcijos su etanoliumi metu, sukuriama papildomų laidumo elektronų generacija aktyviose ADH molekulių centruose. Kadangi aktyvių biocheminių centrų skaičius yra ribotas, o po kiekvienos biocheminės toks centras tampa neaktyvus, tai yra logiška tikėtis, kad po besitęsiančios ADH sluoksnio sąveikos su etanolio garais, elektrinė srovė tekanti tarp bandinio ir SZM zondo mažės. Tą ir rodo eksperimentiniai TUNA VACH matavimai į atmosferą įleidus etanolio garų.

## 6 skyriaus santrauka

Hibridinių paviršių, sudarytų iš santykinai didelio tankio vienasluoksnės arba daugiasluoksnės biomolekulinių junginių dangos, savybės yra iš esmės nulemtos tarpusavyje sąveikaujančių junginių visumos ir gali būti aprašomi charakteringaisiais parametrais, jautriais dangą sudarančių struktūrų individualiems bruožams. Tokių dangų sudėtinga struktūra dažnai komplikuoja detalią duomenų analizę, nuo kurios priklauso iš optinių ir skenuojančiojo zondo mikroskopijos eksperimentų gaunami biomolekulių ir savitvarkių objektų charakteringieji parametrai. Tačiau tokio hibridinio paviršiaus struktūrą bei funkcinės savybes dažniausiai galima aprašyti imobilizuoto daugiakomponenčio biomolekulinio objekto charakteringaisiais parametrais, gautais iš optinių, elektrinių, magnetinių ir mechaninių tyrimų.

Hibridinių paviršių, kuriuos sudaro itin žemo tankio danga iš praktiškai skyrium vienas nuo kito imobilizuotų biomolekulinių junginių, savybės gali būti sutapatintos su paskiro biomolekulinio objekto, kietojo paviršiaus arba sandūros tarp biomolekulės ir paviršiaus savybėmis, priklausomai nuo paviršiaus srities matmenų ir padėties, kai paviršius tiriamas skenuojančiojo zondo mikroskopijos metodais. Individualiais lokalinių charakteringųjų parametrų žemėlapiais buvo aprašyti ir įrodyti esantys stabilūs savitvarkiai dariniai iš pasirinktųjų kombinuotųjų baltyminių konstrukcijų.

Pritaikius originalius pakeitimus ir savitas metodų kombinacijas eksperimentais pademonstruoti būdai, tinkantys skenuojančiojo zondo mikroskopu gauti hibridinių paviršių charakteristikas, aprašančias struktūrines, chemines ir elektrines savybes įvairiais aspektais, priklausančiais nuo mikroskopo taikymo metodikos. Pademonstruota galimybė panaudoti matavimo įrangos poveikį į tiriamąjį objektą paties objekto savybėms aprašyti, pvz., tais atvejais, kai kombinuojami jėgos poveikio ir elektrinei matavimai, zondo bio-cheminis modifikavimas ir sąveikos zondas-paviršius tyrimai.

Naudojant biomolekulinių objektų ištempimą aukštyn keliamu SZM zonu, išmatuota elektros srovė, tekanti per biomolekulinius darinius, panašius į fibrilines struktūras ir įtvirtintus tarp elektrai laidžių elektrodų – mikroskopo zondo ir kietojo SnO<sub>x</sub> paviršiaus.

Įrodyta galimybė sukurti ant kietųjų paviršių (Si) periodiškai išsidėsčiusius tvarkingus hibridinius darinius, kurių savitvarka priklauso nuo apgalvotai pasirenkamų išorės faktorių, tokių kaip priemaišiniai jonai Fe<sup>3+</sup> bei magnetinis laukas. Nors tirpaluose dariniai dažnai būna nestabilūs, bet nusodinti ant paviršiaus jie išlaiko savo formą ne trumpiau negu 0,5 metų.

Hibridiniame darinyje įvedus biochemiškai aktyvias molekules (fermentus, pvz., ADH) modifikuojamos dujoms jautrios savybės. Tokių darinių galima pritaikyti dujų jutiklių optimizavimui, o tikslingai pakeičiamas dujoms jautrias savybes pritaikyti specializuotiems praktiniams uždaviniams.

Šiame skyriuje aptariami rezultatai pagrindžia IV-ąjį ginamąjį teiginį:

Santykinai mažo tankio trūkių hibridinių dangų, sujungiančių kietuosius ir (bio-)molekulinius darinius, komponentų smulkioji struktūra bei tų komponentų elektrinės ir mechaninės savybės gali būti detalios aprašytos skenuojančiojo zondo mikroskopijos metodais. Metodus savitai derinant galima charakterizuoti santykinai didelio tankio vientisos hibridinių medžiagų dangos giluminę sandarą bei įvertinti dangos apibendrintuosius elektrinių ir mechaninių savybių parametrus, nulemtus komponentų individualiomis savybėmis bei tarpusavio sąveika.

## 7. Bendrosios išvados

1. SnO<sub>x</sub> sluoksnių struktūros persitvarkymas dėl klasterizavimosi augimo metu iš amorfinės ( $d_f = 4-6$  nm) į polikristalinę ( $d_f > 15$  nm) padidina atsaką į dujas dėl to, kad padidėja santykis tarp paviršiaus ploto ir laidžiojo sluoksnio tūrio. Esant ženkliam atsako į dujas padidėjimui dėl struktūros pasikeitimo, atsako charakteringoji trukmė praktiškai nepasikeičia.

2. Remiantis plonųjų SnO<sub>x</sub> sluoksnių morfologijos, elektrinių parametrų, bei elektrinio atsako į dujas tyrimų rezultatais, buvo pagaminti dujų jutikliai propioninės rūgšties lakiųjų komponentų detekcijai ir sumontuoti specialioje dujų atpažinimo sistemoje.

3. Nanosistemose dėl krūvininkų tuneliavimo per barjerą arba aktyvacinio pobūdžio krūvio pernašos atsirandančios taškinės elektrinės srovės ir jų kitimas laike priklauso: 1) nuo pačios nanosistemos savybių; 2) pokyčių toje sistemoje sukeltų matavimo metu atsirandančių veiksnių (elektrinio lauko, mechaninio poveikio ir pan.) ir 3) nanosistemos sąveikos su oru arba dujine aplinka.

4. Sukurtas originalus metodas, tinkantis nanostruktūroms MO paviršiuje formuoti bei tų struktūrų elektrinėms savybėms keisti. Šis metodas skiriasi nuo gerai žinomo paviršiaus nanooksidavimo, skirto cheminiam poveikiui atsparaus sluoksnio formavimui, tuo, jog gali būti pritaikytas formuoti įvairaus elektrinio laidumo nanostruktūras MO paviršiuje.

5. Eksperimentiškai pademonstruota, kad panaudojant matavimo įrangos poveikį į tiriamąjį objektą, galima aprašyti paties objekto savybes, pvz. kombinuojant mechaninį poveikį su elektriniais matavimais.

6. Pritaikius originalius pakeitimus ir savitas SZM metodų kombinacijas eksperimentais pademonstruoti būdai, gauti hibridinių paviršių charakteristikas, aprašančias struktūrines, chemines ir elektrines savybes įvairiais aspektais, priklausančiais nuo mikroskopo taikymo metodikos.

7. Įrodyta galimybė sukurti ant kietųjų paviršių (Si) periodiškai išsidėsčiusius tvarkingus hibridinius darinius, kurių savitvarka priklauso nuo apgalvotai

pasirenkamų išorės faktorių, tokių kaip priemaišiniai jonai  $\text{Fe}^{3+}$  bei magnetinis laukas.

8. Įrodyta, kad nors ir esantys nestabilūs tirpaluose, nusodinti ant kietojo paviršiaus, biomolekuliniai dariniai išlaiko savo formą ir neyra ilgiau negu 0,5 metų.

### **Autoriaus publikacijos disertacijos tema**

### **Straipsniai įtraukti į Thomson ISI sąrašą**

1. V. Bukauskas, A. Mironas, V. Strazdienė, A. Šetkus, Nanostructures produced by SPM voltage ramping in metal oxide films, *Surface and Interface Analysis*, **42**, 991-995 (2009).

2. A. Šetkus, V. Bukauskas, A. Mironas, D. Senulienė, V. Strazdienė, Specific response of ultra-thin metal oxide films to gas, *Physica status solidi (c)*, **6**, 2753-2755 (2009).

3. V. Časaitė, S. Bružytė, V. Bukauskas, A. Šetkus, L. A. Morozova-Roche, R. Meškys, Expression and purification of active recombinant equine lysozyme in *Escherichia coli*, *Protein Engineering, Design and Selection*, **22**, 649-654 (2009).

4. V. Bukauskas, J. Babonas, A. Rėza, J. Sabataitytė, I. Šimkienė, A. Šetkus, Scanning probe microscopic and optical detection of DNA integration within multicomponent structures on Si surfaces, *Lithuanian Journal of Physics*, **48**, 287-297 (2008).

5. V. Bukauskas, A. Olekas, D. Senulienė, V. Strazdienė, A. Šetkus, S. Kaciulis, L. Pandolfi, Effect of thickness in ultra-thin tin oxide film based gas sensors, *Lithuanian Journal of Physics*, **47**, 475-483 (2007).

6. V. Bukauskas, A. Mironas, V. Strazdienė, A. Šetkus, V. Laurinavičius, R. Meškys, J. Razumienė, S. Kačiulis, and A. Mezzi, Metal-enzyme junction properties in gaseous surroundings: Conversion of biochemical reaction into electrical signal, *Lithuanian Journal of Physics*, **46**, 513-517 (2006).

7. A. Galdikas, V. Bukauskas, S. Kaciulis, V. Laurinavičius, R. Meškys, A. Mezzi, A. Mironas, J. Razumienė, A. Šetkus, Properties of the planar ADH-dry-layer structures based on electrically controlled coupling between enzyme molecules and metal surfaces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **118**, 60-66 (2006).

### **Straipsniai kituose leidiniuose**

1. V. Bukauskas, A. Šetkus, I. Šimkienė, J. Sabataitytė, A. Kinduryš, A. Rėza, J. Babonas, DNA-controlled assemblage of Ag nanoparticles on solid surfaces, *Interface controlled organic thin films*, Springer proceedings in Physics, **129**, 95-99 (2009).

2. V. Bukauskas, V. Strazdienė, A. Šetkus, S. Bružytė, V. Časaitė, R. Meškys,  $\beta$ -Sheeted Amyloid Fibril Based Structures For Hybrid Nanoobjects On Solid Surfaces, *Interface controlled organic thin films*, Springer proceedings in Physics, **129**, 61-65, (2009).

3. A. Šetkus, V. Bukauskas, S. Pavliuk, S. Bružytė, V. Časaitė, R. Meškys, Self assemblage of beta sheeted structures on solid state film for biosensors, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **7**, 491-496 (2009).

4. V. Bukauskas, A. Šetkus, Lizocimo nanofibrilių savitvarka kietojo kūno paviršiuje, 11-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ medžiaga, Vilnius: Technika, 88-95 (2008).

5. V. Bukauskas, A. Šetkus, Dujoms jautrios SnO plėvelės formavimosi ir savybių kitimo tyrimas SZM metodu, 10-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ medžiaga, Vilnius: Technika, 126-132 (2007).

## Literatūros sarakšas

1. N. Barsan, U. Weimar, Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**, R813–R839 (2003).
2. N. Yamazoe, Toward innovations of gas sensor technology, *Sensors and Actuators B* **108**, 2-14 (2005).
3. C. Malagu, M. C. Carotta, A. Giberti, V. Guidi, G. Martinelli, M. A. Ponce, M. S. Castro, C. M. Aldao, Two mechanisms of conduction in polycrystalline SnO<sub>2</sub>, *Sensors and Actuators B* **136**, 230-234 (2009).
4. T. S. Rantala, V. Lantto, T. T. Rantala, Rate equation simulation of the height of Schottky barriers at the surface of oxidic semiconductors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **13**, 234-237 (1993).
5. N. Yamazoe, K. Shimano, Theory of power laws for semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B* **128**, 566-573 (2008).
6. F. Greuter, G. Blatter, Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111-137 (1990).
7. G. Blatter, F. Greuter, Carrier transport through grain boundaries in semiconductors, *Physical review B*, **33**, 3952-3966 (1986).
8. M. Maciejewska, A. Szczurek, L. Ochromowicz, The characteristics of a “stop–flow” mode of sensor array operation using data with the best classification performance, *Sensors and Actuators B*, **141**, 417–423 (2009).
9. A. Šetkus, S. Kaciulis, L. Pandolfi, D. Senulienė, V. Strazdienė, Tuning of the response kinetics by the impurity concentration in metal oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B* **111-112**, 36–44 (2005).
10. A. Šetkus, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, A. Galdikas, Ž. Kancleris, G. Sberveglieri, D. Senulienė, Influence of metallic impurities on response kinetics in metal oxide thin film gas sensors, *Sensors and Actuators B* **103**, 448–456 (2004).



11. W. Tsujita, A. Yoshino, H. Ishida, T. Moriizumi, Gas sensor network for air-pollution monitoring, *Sensors and Actuators B* **110**, 304-311 (2005).
12. C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, C. Zhou, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as chemical sensors, *Applied physics letters* **82**, 1613-1615 (2003).
13. F. Patolsky, C. M. Lieber, Nanowire nanosensors, *Materials today*, 20-28 (2005).
14. J. Eriksson, V. Khranovskyy, F. Soderlind, P.-O. Kall, R. Yakimova, A. Lloyd Spetz, ZnO nanoparticles or ZnO films: A comparison of the gas sensing capabilities, *Sensors and Actuators B* **137**, 94-102 (2009).
15. N. Barsan U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *Journal of Electroceramics*, **7**, 143–67 (2001).
16. I. Willner, B. Willner, E. Katz, Biomolecule–nanoparticle hybrid systems for bioelectronic applications, *Bioelectrochemistry* **70**, 2–11 (2007).
17. S. Singh, Sensors – an effective approach for the detection of explosives, *Journal of Hazardous Materials* (2007), doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.018.
18. H. Haick, D. Cahen, Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world, *Progress in Surface Science* **83**, 217–261 (2008).
19. A. Stannard, C. P. Martin, E. Pauliac-Vaujour, P. Moriarty, U. Thiele, Dual-Scale Pattern Formation in Nanoparticle Assemblies, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15195–15203 (2008).
20. W. Hoyer, D. Cherny, V. Subramaniam, T. M. Jovin, Rapid Self-assembly of  $\alpha$ -Synuclein Observed by In Situ Atomic Force Microscopy, *J. Mol. Biol.* **340**, 127–139 (2004).
21. G. Hong, H. Heinz, R. R. Naik, B. L. Farmer, R. Pachter, Toward Understanding Amino Acid Adsorption at Metallic Interfaces: A Density Functional Theory Study, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 388-392 (2009).
22. R. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. Mirkin, Dip-pen nanolithography, *Science*, **283**, 661–663 (1999).
23. D. Ginger, H. Zhang, C. Mirkin, The evolution of dip-pen nanolithography, *Angew Chem Int Ed.* **43**, 30–45 (2004).

24. U. Durig, G. Cross, M. Despont, U. Drechsler, Haberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, T. Widmer, P. Vettiger, G. Binnig, W. King, K. Goodson, Millipede — An AFM data storage system at the frontier of nanotribology, *Tribol Letters*, **9**, 25–32 (2000).
25. R. Otero, F. Rosei, F. Besenbacher, Scanning tunneling microscopy manipulation of complex organic molecules on solid surfaces, *Annual rev. Phys. Chem.* **57**, 497-525 (2006).
26. S. Hla, K. Brown, K. Reider, Single-atom manipulation mechanisms during quantum corral construction, *Phys. rev. B*, **67**, 201402-201405 (2003).
27. L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 697–700 (1997).
28. W. Hofer, A. Foster, A. Shluger, Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 1287–331 (2003).
29. D. Eigler, C. Lutz, W. Rudge, An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope, *Nature*, **352**, 600–603 (1991).
30. H. Day, D. Allee, Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope, *Applied Physics Letters*, **62**, 2691–2693 (1993).
31. D. Stievenard, B. Legrand, Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy, *Progress in surface science*, **81**, 112-140 (2006).
32. S. Lee, E. Pyo, J. Oh Kim, J. Noh, H. Lee, J. Ahn, Growth behavior of oxide nanostructures by electrical and thermal conductivities of substrate in atomic force microscope nano-oxidation, *Journal of applied physics* **101**, 044905-1-044905-5 (2007).
33. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, The missing memristor found, *Nature. Letters*, **453**, 80–83 (2008).
34. V. Karpus, *Kristalinis būvis, Vilnius*, 248 (2002).
35. D. V. Sivukhin, *Mechanics, Moscow: Nauka*, 576 (1989).
36. N. V. Carlov, N. A. Kirichenko, *Oscillations, waves, structures, Moscow: PHYSMATLIT.*, 496 (2003).

37. C. Kowalski, L. Burrows, C. Fitzgerald, J. Thornton, Scanning probe Microscopy. Training notebook, 64 (2003).
38. C. Kowalski, L. Burrows, A. Varbel, M. Leilani, Dimension 3100 manual, 356 (2004).
39. J. L. Hutter, J. Bechhoefer, Calibration of atomic-force microscope tips, *Review of Scientific Instruments*, **64**, 1868 (1993).
40. B. Cappella, G. Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surface Science Reports*, **34**, 1-104 (1999).
41. V. Bukauskas, A. Mironas, V. Strazdienė, A. Šetkus, V. Laurinavičius, R. Meškys, J. Razumienė, S. Kačiulis, and A. Mezzi, Metal-enzyme junction properties in gaseous surroundings: Conversion of biochemical reaction into electrical signal, *Lithuanian Journal of Physics*, **46**, 513-517 (2006).
42. N. Barsan, U. Weimar, Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R813–R839 (2003).
43. N. Yamazoe, K. Shimano, New perspectives of gas sensor technology, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **138**, 100–107, (2009).
44. I. Petov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, S117-S128 (2003).
45. V. Kelley, C. Kowalski, T. Geschwender, Nanoscope software 6.13 user guide, 206 (2004).
46. M. D. Benoy, E. M. Mohammed, Suresh Babu M, Binu P. J., B. Pradeep, Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by activated reactive evaporation, *Brazilian Journal of Physics*, **39**, 629-632 (2009).
47. N. Yamazoe, K. Shimano, C. Sawada, Contribution of electron tunneling transport in semiconductor gas sensor, *Thin Solid Films*, **515**, 8302-8309 (2007).
48. G. R. Grimmett, *Percolation*, 2<sup>nd</sup> edition, Springer-Verlag, New-York, (1999).
49. M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory*, California, 258 (1994).

50. B. J. Last, D. J. Thouless, Percolation Theory and Electrical Conductivity, *Physical review letters*, **27**, 1719-1721 (1971).
51. A. Šetkus, Heterogeneous reaction rate based description of the response kinetics in metal oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, **87**, 346–357 (2002).
52. K. Murakami, K. Nakajima, S. Kaneko, Initial growth of SnO<sub>2</sub> thin film on the glass substrate deposited by the spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films*, **515**, 8632–8636 (2007).
53. М. Л. Миронов, Основы сканирующей зондовой микроскопии, Нижний Новгород, (2004).
54. J. Bardeen, Surface States and Rectification at a Metal Semiconductor Contact, *Physics Review* **71**, 717 (1947).
55. D. A. Neamen, *Semiconductor physics & devices*. 2<sup>nd</sup> Edition. McGraw-Hill, (1997).
56. S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2<sup>th</sup> edition, New Jersey, (1981).
57. V. Karpus, *Dvimačiai elektronai*, Vilnius UAB Ciklonas, (2004).
58. N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar, *Sens. Actuators B, Chemical*, **121**, 18 (2007).
59. A. Šetkus, C. Baratto, G. Faglia, A. Galdikas, Ž. Kancleris, G. Sberveglieri, D. Senulienė, *Sens. Actuators B, Chemical*, **103**, 448 (2004).
60. V. Bukauskas, A. Olekas, D. Senulienė, V. Strazdienė, A. Šetkus, S. Kaciulis, and L. Pandolfi, *Lithuanian J. Phys.*, **47**, 475 (2007).
61. P. Thangadurai, A. Chandra Bose, S. Ramasamy, R. Kesavamoorthy, T.R. Ravindran, High Pressure effects on electrical resistivity and dielectric properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 1621–1627 (2005).
62. A. Segura, J. A. Sans, F. J. Manjon, A. Munoz, M. J. Herrera-Cabrera, Optical properties and electronic structure of rock-salt ZnO under pressure, *Applied physics letters*, **83**, 278-280 (2003).

63. A. Galdikas, V. Bukauskas, S. Kaciulis, V. Laurinavičius, R. Meškys, A. Mezzi, A. Mironas, J. Razumienė, A. Šetkus, Properties of the Planar ADH-Dry-Layer Structures Based on Electrically Controlled Coupling between Enzyme Molecules and Metal Surfaces, *Sensors and Actuators, B, Chemical*, **118**, 60-66 (2006).
64. T. Komino, H. Tajima, M. Matsuda, An attempt to measure simultaneously molecular orientation and current–voltage characteristics in thin films, *Thin Solid Films*, **517**, 1358–136 (2008).
65. R. Resch, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, Investigation of surface changes on mica induced by atomic force microscopy imaging under liquids, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **358**, 352-355 (1997).
66. R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, Nanometer-Scale Surface Modification Using the Scanning Probe Microscope: Progress since 1991, *Chemical reviews*, **97**, 1195-1230 (1997).
67. X. Li, B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, *Materials Characterization*, **48**, 11–36 (2002).
68. Yu. I. Golovin, Nanoindentation and Mechanical Properties of Solids in Submicrovolumes, Thin Near-Surface Layers, and Films: A Review, *Physics of the Solid State*, **50**, 2205–2236 (2008).
69. D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, The Evolution of Dip-Pen Nanolithography, *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 30-45 (2003).
70. K. Salaita, Y. Wang, C. A. Mirkin, Applications of dip-pen nanolithography, *Nature Nanotechnology*, **2**, 145-155 (2007).
71. J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennet, Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunnelling microscope operating in air, *Applied Physics Letters*, **56**, 2001–2003 (1990).
72. D. Stievenard, B. Legrand, Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy, *Progress in surface science*, **81**, 112-140 (2006).

73. I. Willner, B. Willner, E. Katz, Biomolecule–nanoparticle hybrid systems for bioelectronic applications, *Bioelectrochemistry* **70**, 2–11 (2007).
74. M. Kind, C. Wöll, Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application, *Progress in Surface Science*, **84**, 230–278 (2009).
75. Y. Wang, H. Xu, X. Zhang, Tuning the amphiphilicity of building blocks: controlled self-assembly and disassembly for functional supramolecular materials, *Advanced materials*, **27**, 1-16 (2009).
76. B. Bhushan, H. Fuchs, M. Tomitori, *Applied Scanning Probe Methods X: Biomimetics and Industrial Applications*, Berlin, 427 (2008).
77. J. Razumienė, V. Gurevičienė, E. Voitechovic, J. Barkauskas, V. Bukauskas, A. Šetkus, Fine Structure and Related Properties of the Assembleable Carbon Nanotubes Based Electrode for New Family of Biosensors with Chooseable Selectivity, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, 1-9 (2010).
78. S. Mann, Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions, *Nature Materials*, **8**, 781-792 (2009).
79. C. Moitzi, I. Portnaya, O. Glatter, O. Ramon, D. Danino, Effect of Temperature on Self-Assembly of Bovine  $\beta$ -Casein above and below Isoelectric pH. Structural Analysis by Cryogenic-Transmission Electron Microscopy and Small-Angle X-ray Scattering, *Langmuir*, **24**, 3020–3029 (2008).
80. S. Sahoo, S. Husale, B. Colwill, T.-M. Lu, S. Nayak, P. M. Ajayan, Electric field directed self-assembly of cuprous oxide nanostructures for photon sensing, *ACS Nano*, **3**, 3935–3944 (2009).
81. A. Stannard, C. P. Martin, E. Pauliac-Vaujour, P. Moriarty, U. Thiele, Dual-Scale Pattern Formation in Nanoparticle Assemblies, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15195–15203 (2008).

82. M. Argaman, R. Golan, N.H. Thomson and H.G. Hansma, Phase imaging of moving DNA molecules and DNA molecules replicated in the atomic force microscope, *Nucleic Acids Research*, **25**, 4379–4384 (1997).

83. M. Kobayashi, K. Sumitomo and K. Torimitsu, Real-time imaging of DNA–streptavidin complex formation in solution using a high-speed atomic force microscope, *Ultramicroscopy*, **107**, 184–190 (2007).

84. V. Bukauskas, J. Babonas, A. Rėza, J. Sabataitytė, I. Šimkienė, A. Šetkus, Scanning probe microscopic and optical detection of DNA integration within multicomponent structures on Si surfaces, *Lithuanian Journal of Physics*, **48**, 287-297 (2008).