

Uniwersytet Jagielloński
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Kierunek: Zaawansowane materiały i nanotechnologia

Michał Kański

*Obrazowanie powierzchni TiO_2 metodą
mikroskopii bliskich oddziaływań*

Praca licencjacka wykonana
pod kierunkiem dr. Bartosza Sucha

Kraków 2013

Spis treści

Streszczenie	3
Abstract	3
Słów kilka o tlenku tytanu	4
Rutyl	4
Skaningowa mikroskopia tunelowa	6
Rys historyczny	6
Budowa	6
Mody pracy	7
Ostrza	8
Teoretyczne podstawy działania STM	8
Tunelowanie	8
Znaczenie polaryzacji	9
Wyniki	10
Aparatura pomiarowa	10
Przygotowanie próbki	11
Pomiary	11
Wnioski	17
Bibliografia	17

Streszczenie

Postęp w dziedzinie syntezy i modyfikacji materiałów w skali atomowej wymusza rozwój technik badawczych, służących do charakteryzacji tych struktur. Skaningowa mikroskopia tunelowa (Scanning Tunneling Microscopy – STM) jest jedną z metod, dzięki której można obrazować powierzchnię metali i półprzewodników z atomową zdolnością rozdzielczą.

Celem niniejszej pracy było zobrazowanie powierzchni [011] rutylu, jednej z odmian alotropowych tlenku tytanu (IV) przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej. Wszystkie badania przeprowadzono w warunkach ultrawysokiej próżni. Podczas opracowania danych zmierzono wysokość tarasów atomowych oraz przeprowadzono analizę struktury powierzchni półprzewodnika. Wyniki porównano z danymi literaturowymi.

Abstract

A progress in the field of synthesis and modification of materials in atomic scale forces an advancement in research techniques, which are used to characterise those structures. Scanning Tunneling Microscopy is one of possibilities, which allows imaging a surface of metals and semiconductors with an atomic resolution.

The goal of the thesis was to image surface [011] of rutile, one of allotropic forms of titanium dioxide, with using Scanning Tunnelling Microscope. The measurements were made in ultra high vacuum conditions. A height of atomic terraces were measured and an analysis of the structure of the surface was conducted. Results were compared with the literature data.

Słów kilka o tlenku tytanu

Dwutlenek tytanu (IV) jest jednym z najczęściej badanych substancji monokrystalicznych. Występuje on w trzech odmianach alotropowych – rutylu, anatazu i brukitu (Ilustracja 1 Ilustracja 3).

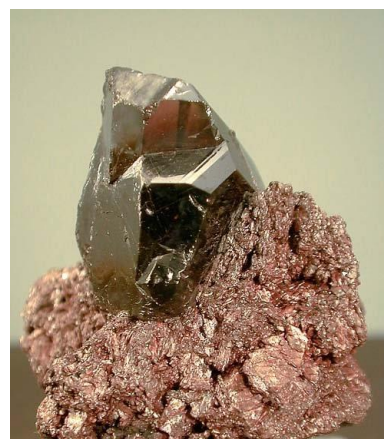
Pod względem przewodnictwa elektrycznego jest on półprzewodnikiem o przerwie wzbronionej rzędu 3 eV [4].

Tlenek tytanu posiada szerokie zastosowania: Jako fotokatalizator jest stosowany, w połączeniu z tlenkiem wanadu, do reakcji selektywnego utleniania [5]. Nanocząstki tlenku tytanu po naświetleniu promieniowaniem ultrafioletowym wykazują właściwości antybakteryjne [6] a wykonane z niego powłoki chronią przed korozją oraz posiadają właściwości samoczyszczące [7].

Pigment z tlenku tytanu jest wykorzystywany niemal w każdej farbie ze względu na jego wysoki współczynnik załamania światła. Ze względu na nietoksyczność, stosuje się go jako dodatek do żywności [8] oraz kosmetyków [9], a także w farmacji [10].

Rutyl

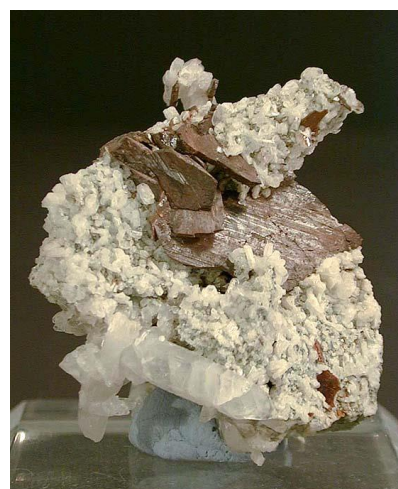
Stanowi najbardziej stabilną formę alotropową tlenku tytanu. Rutyl krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $P4_2/mnm$ (Ilustracja 4).



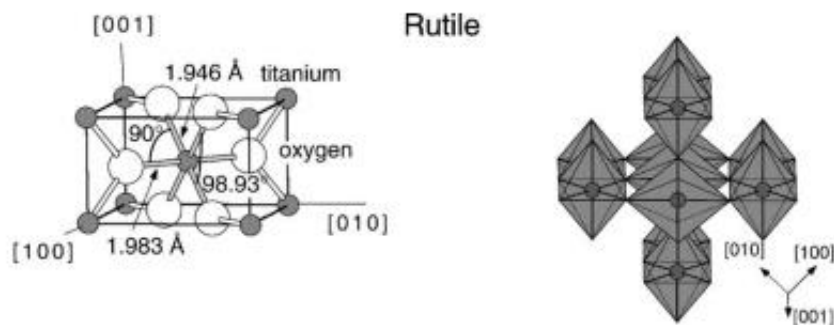
Ilustracja 1 - Kryształ rutylu na pirofyllicie [1]



Ilustracja 2 - Kryształ anatazu z kalcytem [2]



Ilustracja 3 - Kryształ brukitu [3]



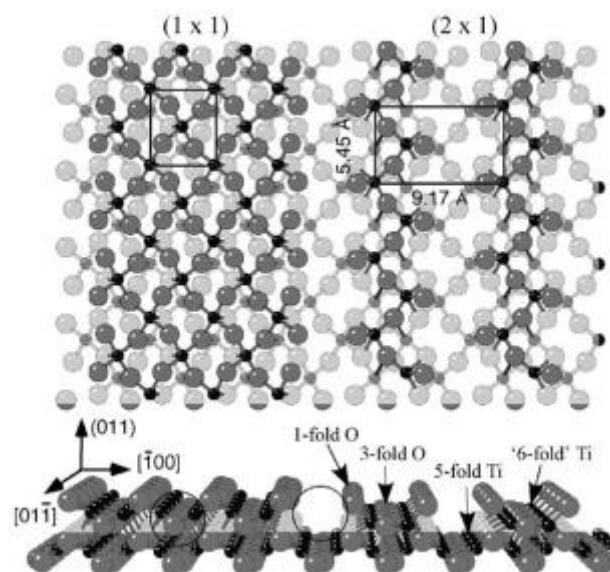
Ilustracja 4 - Komórka elementarna rutylu [5]

Czysty monokryształ rutylu jest bezbarwny i przezroczysty. Wgrzewanie go prowadzi do częściowej redukcji i wprowadzenia do struktury defektów punktowych, takich jak wakancje tlenowe oraz międzywęzłowe atomy Ti^{3+} i Ti^{4+} . Tworzą się również krystalograficzne płaszczyzny ścinania (CSP – Crystallographic Shear Planes) [5].

Tak zdefektowany kryształ staje się silnie domieszkowanym półprzewodnikiem typu n o wysokim przewodnictwie elektrycznym. Dzięki temu możliwe jest obrazowanie tlenku tytanu przy użyciu skaningowej mikroskopii tunelowej.

Przecięcie kryształu powoduje, że atomy znajdujące się na nowoutworzonej powierzchni tracą część wiązań, co prowadzi do podwyższenia energii układu.

W celu jej obniżenia zmienia się struktura powierzchni – następuje rekstrukcja – atomy powierzchniowe zmieniają swoje położenie. W przypadku badanej powierzchni jest to rekstrukcja (2 x 1) (Ilustracja 5).



Ilustracja 5 - Widok z góry oraz z boku powierzchni rutylu(011). Niezrekonstruowana (1 x 1) oraz zrekonstruowana (2 x 1) powierzchnia [16]

Skaningowa mikroskopia tunelowa

Rys historyczny

STM jest stosunkowo młodą techniką pomiarową. Prototyp pierwszego skaningowego mikroskopu tunelowego powstał w szwajcarskich laboratoriach firmy IBM.



Został on skonstruowany przez Gerda Binniga oraz Heinricha Rohrera (Ilustracja 6), którzy za swój wynalazek otrzymali nagrodę Nobla w roku 1986.

Ilustracja 6 - G. Binnig i H. Rohrer wraz z STM [20]

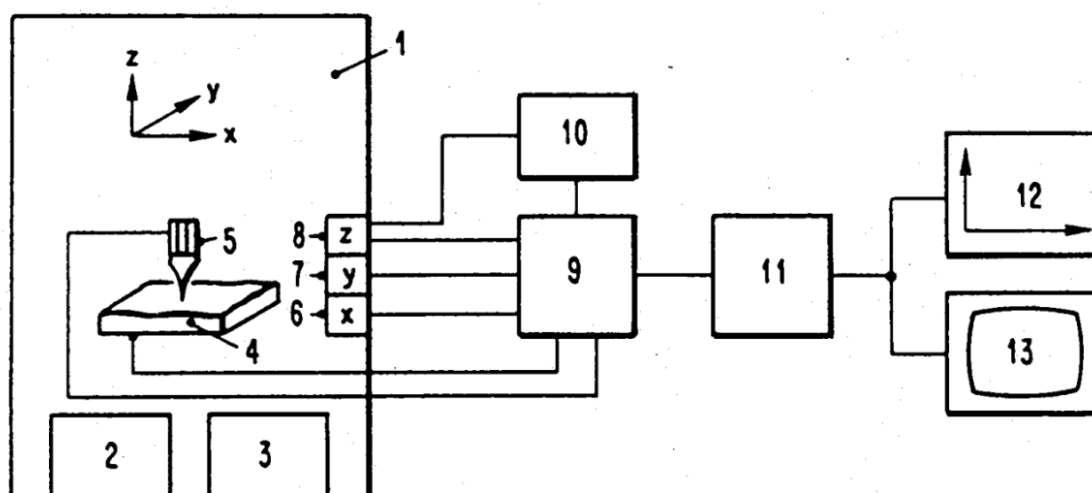
Budowa

Ilustracja 7 przedstawia oryginalny schemat skaningowego mikroskopu tunelowego, pochodzący z patentu, przyznanego Binnigowi i Rohrerowi w 1980 roku.

Układ eksperymentalny znajduje się w komorze (oznaczona numerem 1 na Ilustracja 7), w której jest utrzymywana ultrawysoka próżnia przez pompę próżniową (2). Bardzo niskie ciśnienie, rzędu stumiliardowej części milibara, zapewnia czystość badanej powierzchni, na której w innych warunkach mogłyby się adsorbować gazy, a także inne zanieczyszczenia znajdujące się w atmosferze.

W niewielkiej odległości nad badaną próbką (4) znajduje się ostrze skaningowego mikroskopu tunelowego (5). Względne położenie próbki i ostrza jest kontrolowane przez trzy silniki piezoelektryczne (6, 7, 8). Układy pomiarowe 9 i 10 sterują wzajemnym położeniem elementów oraz mierzą prąd przepływający pomiędzy ostrzem a próbką (lub odwrotnie, w zależności od polaryzacji). Dane przesyłane są do analizatora (11), który wyświetla wyniki pomiarów na ekranie (13) bądź drukuje je na ploterze (12).

W celu uzyskania lepszej jakości obrazów układ można schłodzić przy pomocy aparatury kriogenicznej (3). Pomiary w niższych temperaturach posiadają szereg zalet – dryf termiczny jest pomijalny, dyfuzja i inne procesy aktywowane termicznie są znacznie ograniczone. [11]



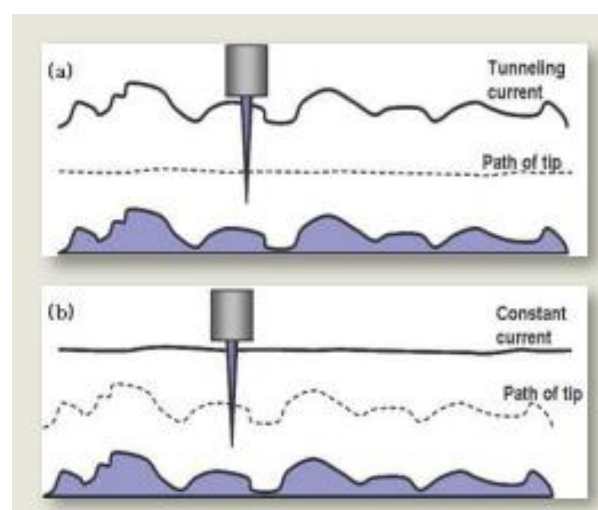
Ilustracja 7 - Schemat budowy skaningowego mikroskopu tunelowego [12]

Mody pracy

Pomiar przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego polega na przesuwaniu ostrza nad próbką linia po linii i rejestrowaniu natężenia przepływającego prądu tunelowego.

Można wyróżnić dwa główne mody pracy STM: stałoprądowy i stałej wysokości. W tym pierwszym, podczas pomiaru zachowywane jest stałe natężenie prądu tunelowego, a zmienia się wysokość ostrza nad powierzchnią (Ilustracja 8b). Największą zaletą tego trybu pracy jest możliwość obrazowania powierzchni o dużej różnicy wysokości.

W trybie stałej wysokości ostrze nie porusza się, zmienia się zaś wartość natężenia prądu tunelowania. Pomiary wykorzystujące ten mod są znacznie szybsze, gdyż niepotrzebny jest układ sprzężenia zwrotnego, który jest wykorzystywany w modzie stałoprądowym do kontroli wysokości. Jednakże ten tryb pracy można wykorzystywać jedynie do obrazowania stosunkowo płaskich próbek.

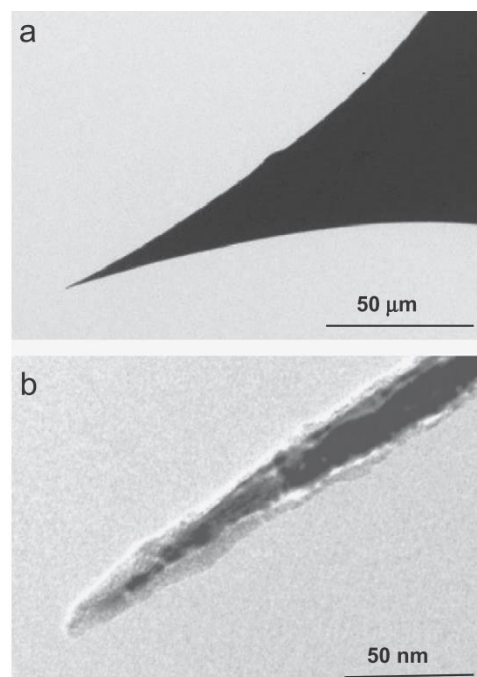


Ilustracja 8 - Porównanie modu stałej wysokości (a) i stałoprądowego (b) [21]

Ostrza

Jakość ostrza jest jednym z najważniejszych parametrów, wpływających na wyniki pomiarów STM. Idealne ostrze powinno być monokrystaliczne i mieć na szczycie pojedynczy atom, oddziaływujący z pojedynczym atomem próbki. W rzeczywistości jest to kilka-kilkanaście atomów (Ilustracja 9).

Ostrza są zrobione z metalu, charakteryzującego się dobrymi właściwościami mechanicznymi i wysoką temperaturą topnienia, np. z wolframu [13].



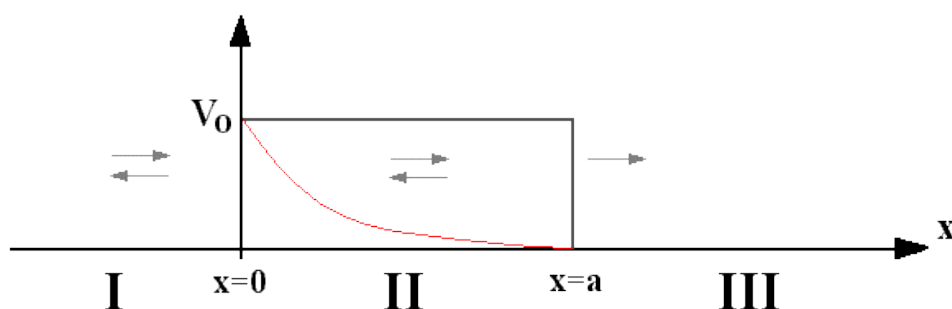
Ilustracja 9 - Obrazy TEM wolframowego ostrza STM [13]

Teoretyczne podstawy działania STM

Tunelowanie

Jeżeli zbliżyć do siebie dwa przewodniki na bardzo niewielką odległość to elektrony zaczną przenikać przez przerwę między elektrodami. Zjawisko to nosi nazwę tunelowania i jest tłumaczone przez mechanikę kwantową:

Rozważmy przypadek jednowymiarowego układu złożonego z elektronu i prostokątnej bariery potencjału o wysokości V_0 (Ilustracja 10).



Ilustracja 10 - Tunelowanie przez prostokątną barierę potencjału [14]

W takim przypadku, w obszarze II, równanie Schrödingera przyjmie postać:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\partial}{\partial x^2} \varphi(x) + [V_0 - E] \varphi(x) = 0 \quad (1)$$

Rozwiązania takiego równania mają poniższą postać:

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (x < 0) \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & (0 < x < a) \\ Fe^{ikx} & (x > a) \end{cases} \quad (2)$$

Gdzie:

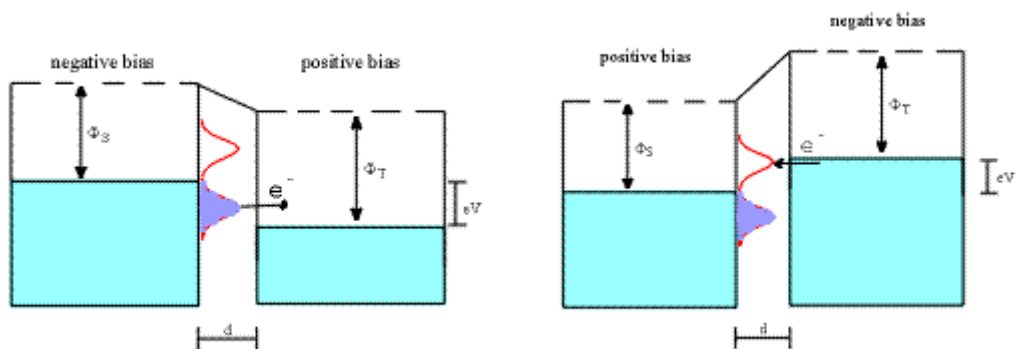
$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

W obszarze II funkcja falowa elektronu zanika eksponentalnie, ze stałą zaniku równą $1/\kappa$. Współczynnik transmisji przez barierę jest równy: $T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 \cong \frac{16\kappa^2 k^2}{\kappa^2 + k^2} e^{-2\kappa a}$. Wynika z tego, że **prawdopodobieństwo transmisji elektronu zależy eksponentalnie od szerokości bariery**. Na tej zależności opiera się pomiar przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego. Natężenie prądu jest proporcjonalne do prawdopodobieństwa transmisji, więc nawet niewielka zmiana odległości między ostrzem a próbką znacznie zmieni przepływający prąd tunelowy. Zwiększenie szerokości bariery o 10%, powoduje obniżenie natężenia prądu o rząd wielkości.

W obszarze III funkcja falowa elektronu propaguje jedynie w prawą stronę, przez co w rozwiązaniu znajduje się tylko jedna eksponenta.

Znaczenie polaryzacji

Istnieją dwa możliwe sposoby polaryzacji próbki – może ona być spolaryzowana dodatnio bądź ujemnie (Ilustracja 11). W zależności od tego, przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego można obrazować stany puste (w przypadku ujemnej polaryzacji ostrza) lub pełne (w przypadku ujemnej polaryzacji próbki).

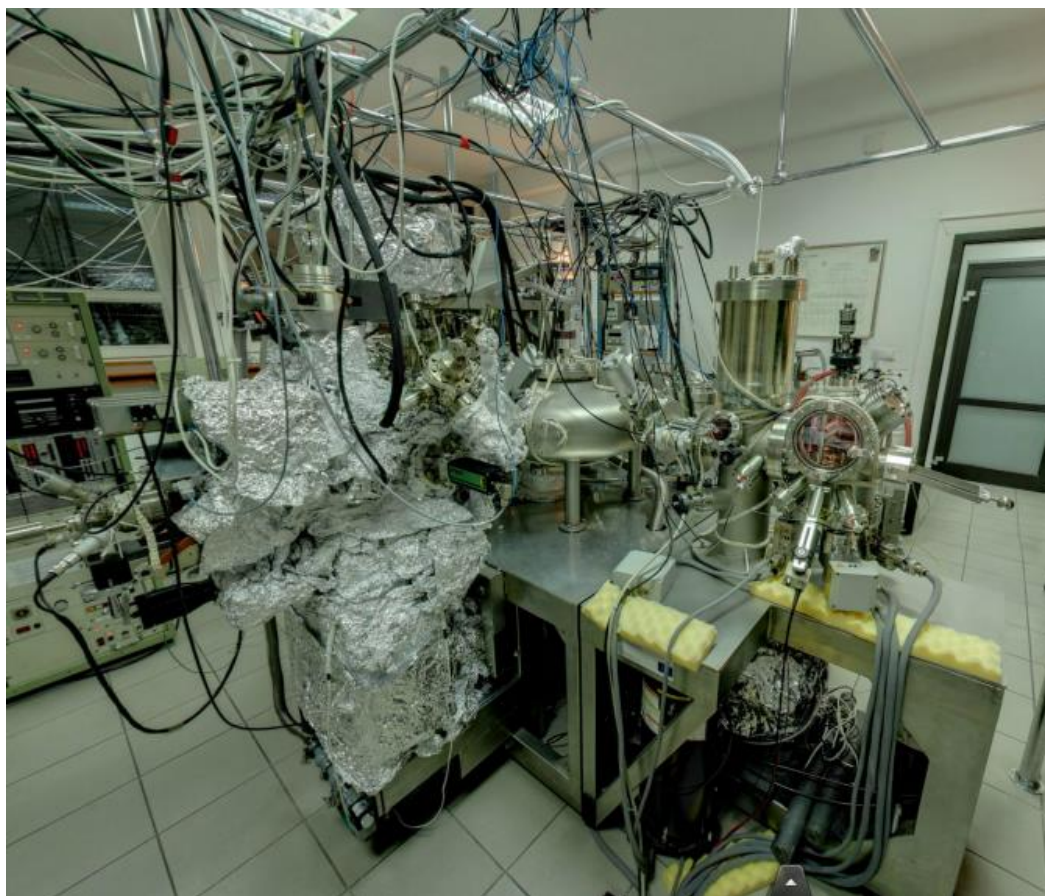


Ilustracja 11 - Gęstość stanów w ostrzu (po lewej) i w próbce (po prawej) dla różnych polaryzacji [15]

Wyniki

Aparatura pomiarowa

Wszystkie badania przeprowadzono przy wykorzystaniu aparatury UHV Nanoprobe, wyprodukowanej przez firmę Omicron NanoTechnology GmbH (Ilustracja 12).



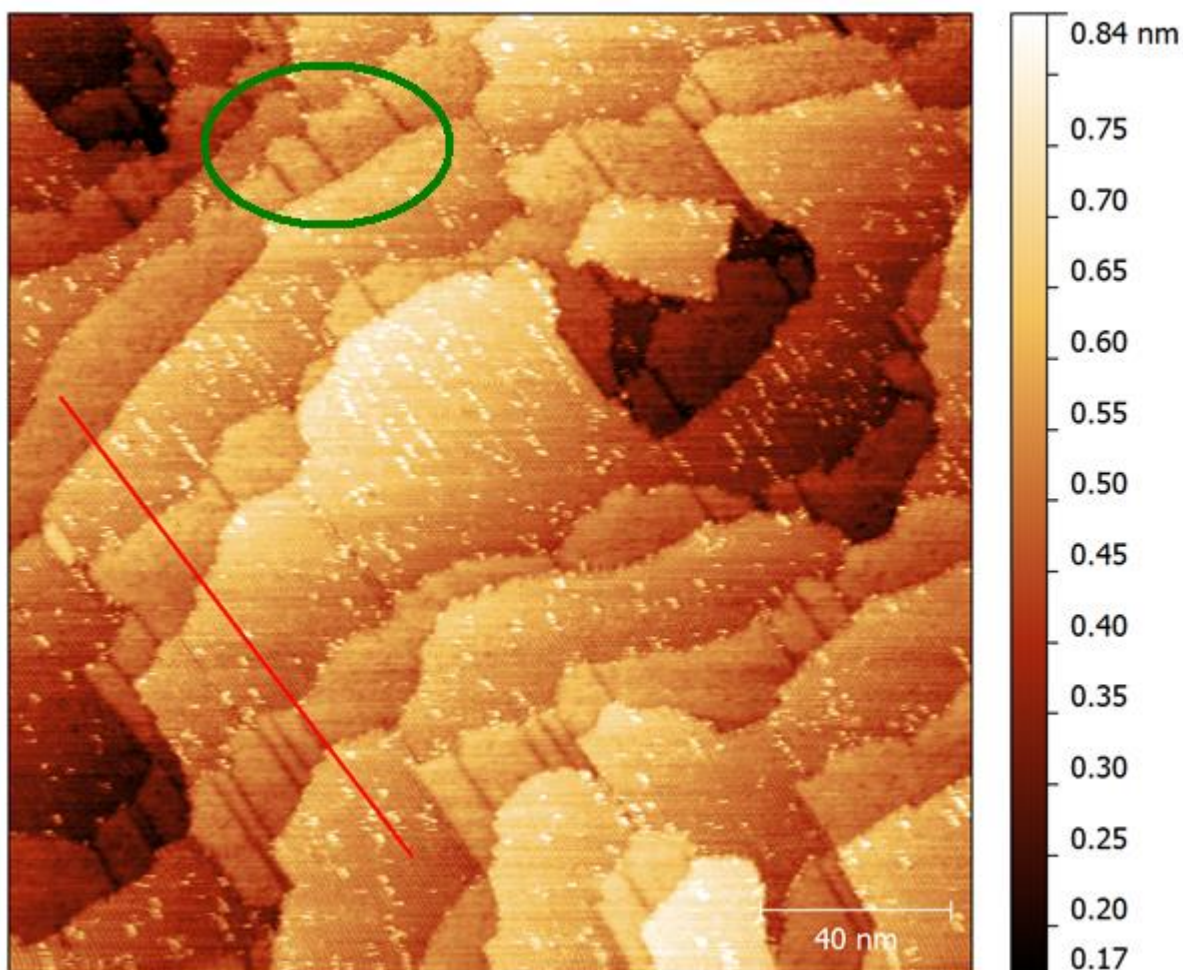
Ilustracja 12 - Układ pomiarowy

Przygotowanie próbki

Próbka została poddana kilkanaście razy cyklowi czyszczenia, złożonego z bombardowania powierzchni wiązką jonu argonu o energii równej 800 eV przez 15 min a następnie wygrzewania próbki w temp. 900 K i powolnego jej chłodzenia.

Pomiary

Wszystkie pomiary przeprowadzono przy napięciu równym +2 V, czyli obrazowane były stany puste próbki, w modzie stałoprądowym. Zadany prąd tunelowania wyniósł 80 pA.

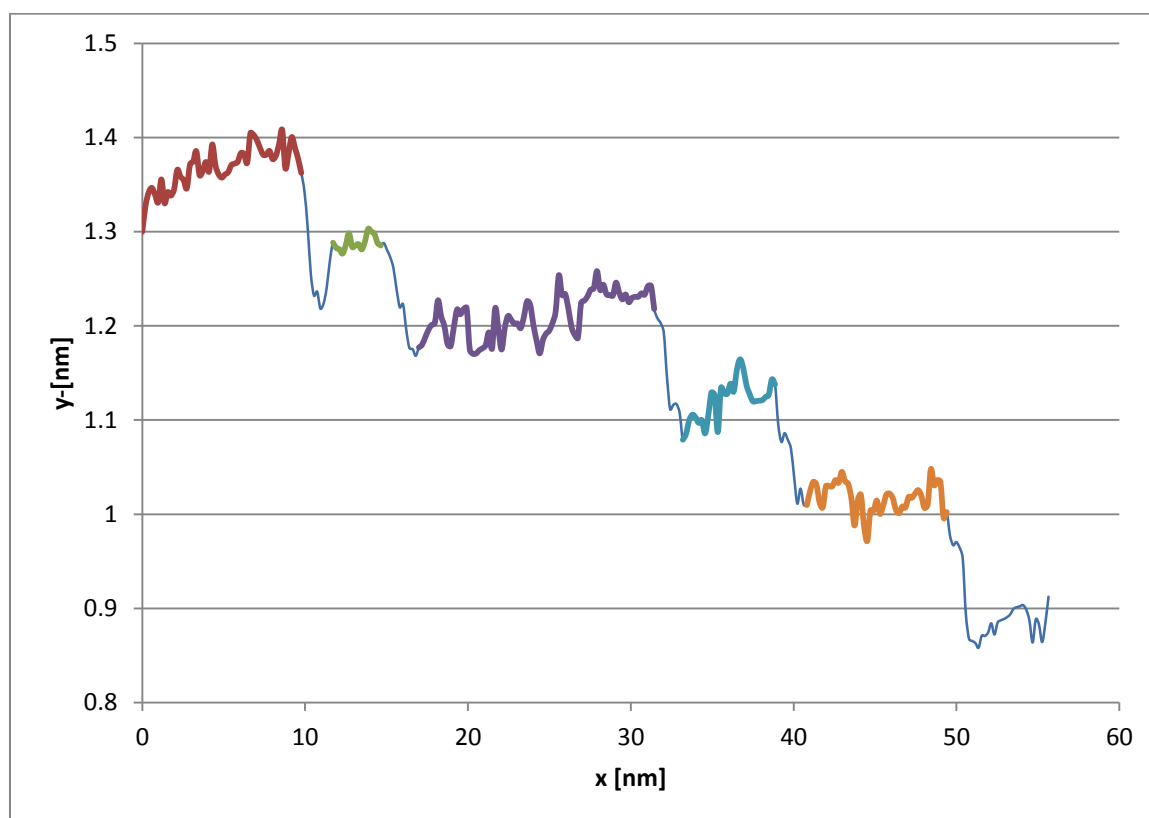


Ilustracja 13 - Uzyskany obraz powierzchni (011) rutyłu o wymiarach 200 x 200 nm

Powyżej przedstawiono pierwszy otrzymany obraz uzyskany przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego. Powierzchnia tlenku tytanu nie jest jednorodna, ale składa się z dwóch rodzajów tarasów. Na pierwszym z nich można zauważyć białe punkty, będące prawdopodobnie zanieczyszczeniami powierzchni, m. in. zaadsorbowanymi gazami reszkowymi. Szersze wyjaśnienie przedstawiono w dalszej części pracy.

Tarasy pierwszego i drugiego typu występują naprzemiennie, na tych drugich nie zaobserwowano zanieczyszczeń oraz nie można wyszczególnić jasnych i ciemnych rzędów. Inną charakterystyczną cechą są podłużne ciemne pasy (zielona elipsa), skierowanie dokładnie tak, jak rzędy znajdujące się na tarasach typu I. Odpowiadają one brakowi pojedynczego rzędu atomowego.

Najczęstszymi zanieczyszczeniami kryształów tlenku tytanu są pierwiastki dwóch pierwszych grup układu okresowego (metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych), które mają skłonność do segregacji na powierzchni [16], co tłumaczy obecność tarasów drugiego rodzaju.



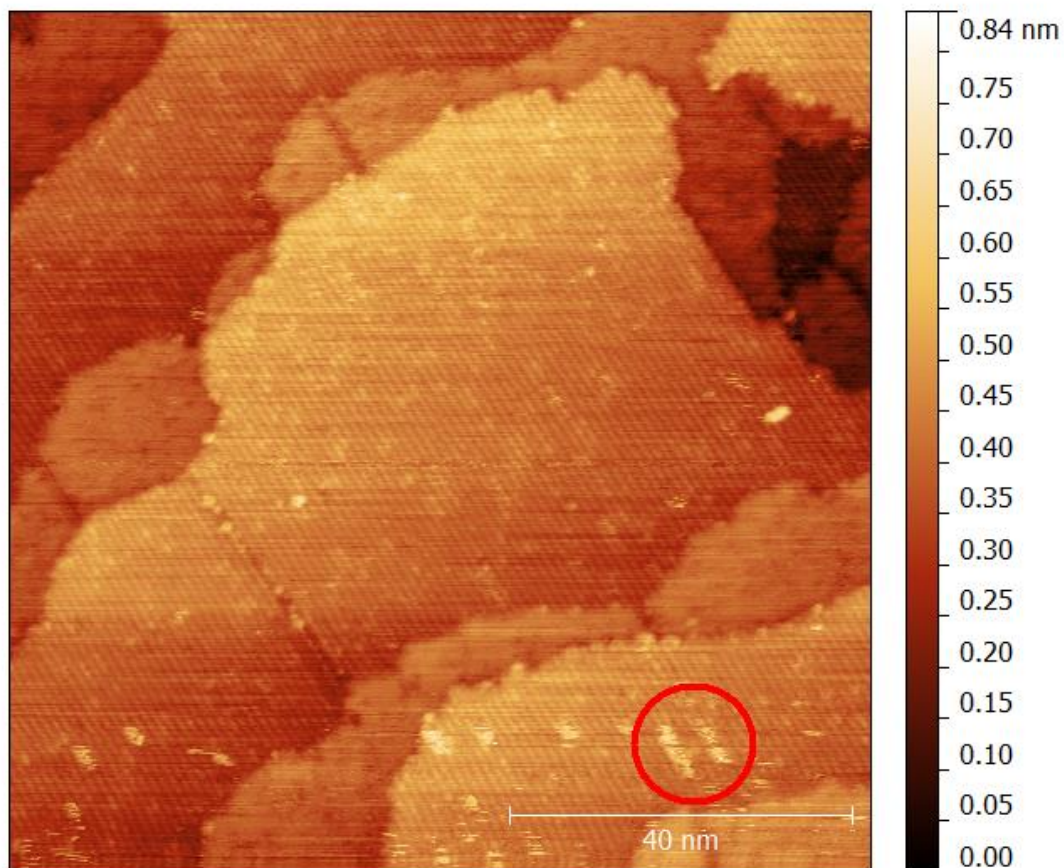
Ilustracja 14 - Profil powierzchni nr 1; kolorami zaznaczono poszczególne tarasy

Profil powierzchni, oznaczony czerwoną linią, został przedstawiony na Ilustracja 14. Obliczono średnią wysokość poszczególnych tarasów wraz z odchyleniem standardowym (Ilustracja 15).

Ilustracja 15 - Obliczone średnie wysokości tarasów oraz różnice wysokości pomiędzy nimi wraz z odchyleniami standardowymi

	Średnia wysokość [nm]	Różnica wysokości między tarasami [nm]
taras I	1.368±0.022	nd
taras II	1.2883±0.0076	0.079±0.030
taras III	1.210±0.023	0.078±0.031
taras IV	1.120±0.022	0.090±0.045
taras V	1.017±0.016	0.103±0.038
	ŚREDNIA	0.0875±0.036

Średnia odległość między tarasami wyniosła ok. 0.09 nm. Jest to niezgodne z danymi literaturowymi, według których różnica ta powinna wynosić około 0.25 nm [16]. Jest to związane z występowaniem wspomnianych wyżej zanieczyszczeń.

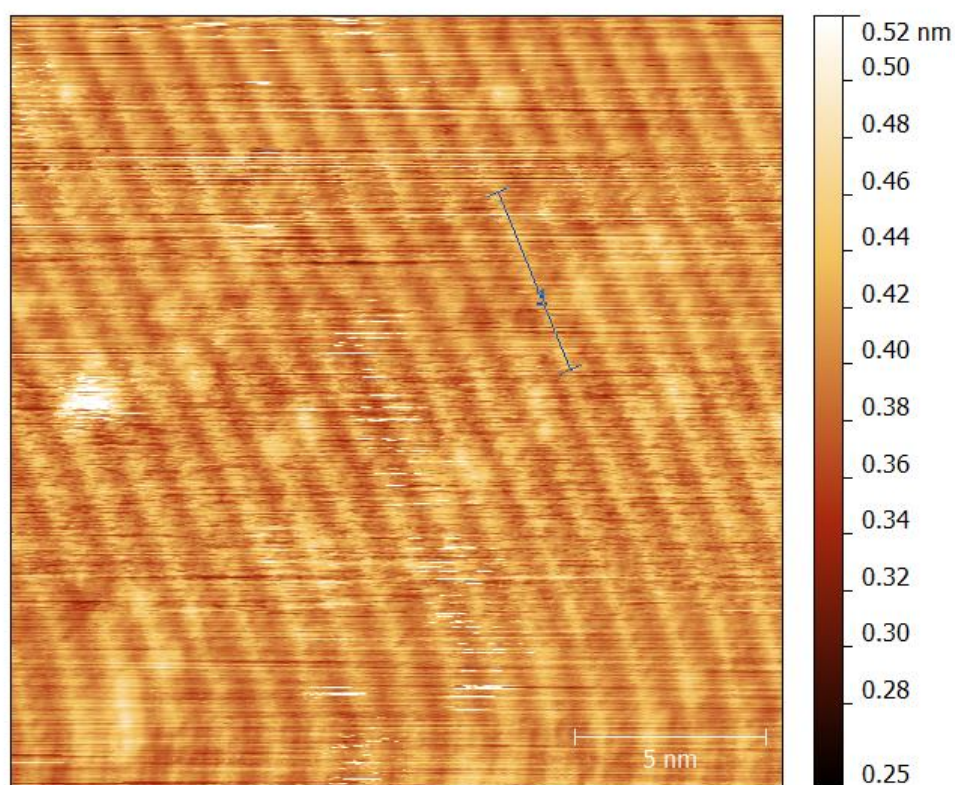


Ilustracja 16 - Obraz powierzchni 100 x 100 nm

Na obrazie powyżej przedstawiono skan wycinka pierwszej zmierzonej powierzchni. W prawym dolnym rogu (czerwona elipsa) zaobserwowano wydłużoną białą szramę – jest to zanieczyszczenie powierzchni, które „wędrowało” wraz z ostrzem ku górze.

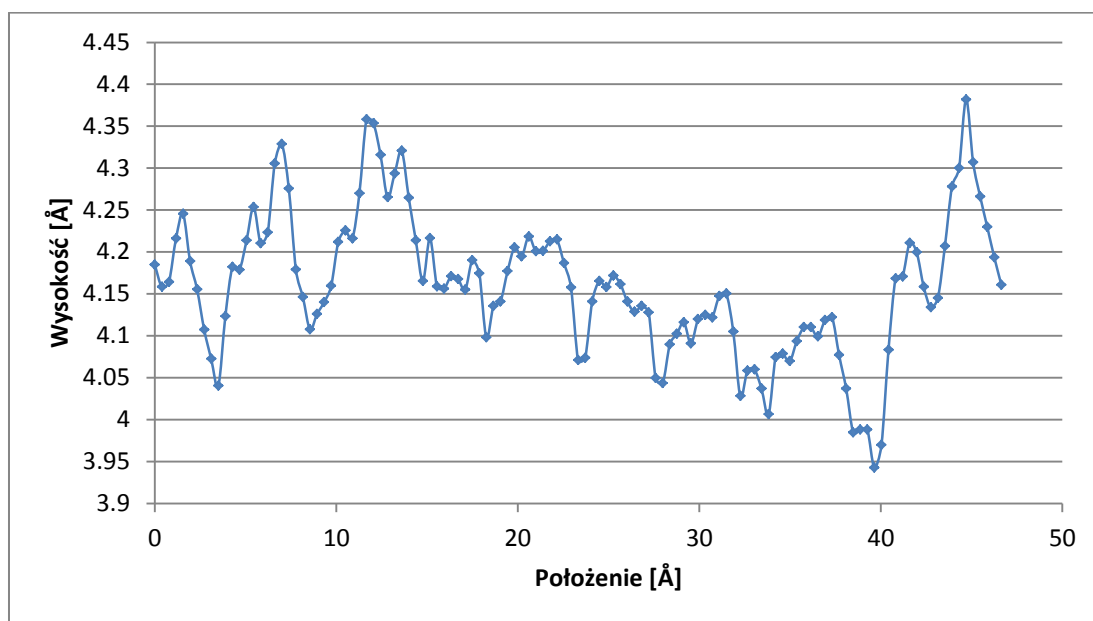
Na tarasach z niewidocznymi jasnymi i ciemnymi rzędami wykonano kilka profiliów powierzchni, lecz obliczone odległości między maksimami znacząco się od siebie różniły, a obliczone średnie były obarczone dużym błędem pomiaru. Sugeruje to, że struktura tych tarasów jest odmienna od struktury tarasów pierwszego rodzaju.

W następnym kroku zbadano powierzchnię o wymiarach 20x20 nm, wcześniej zmieniając parametry. Szybkość skanowania ustawiono na 39 nm/s, a pomiary przeprowadzono przy prądzie tunelowym ustawionym na 40 pA (Ilustracja 17).



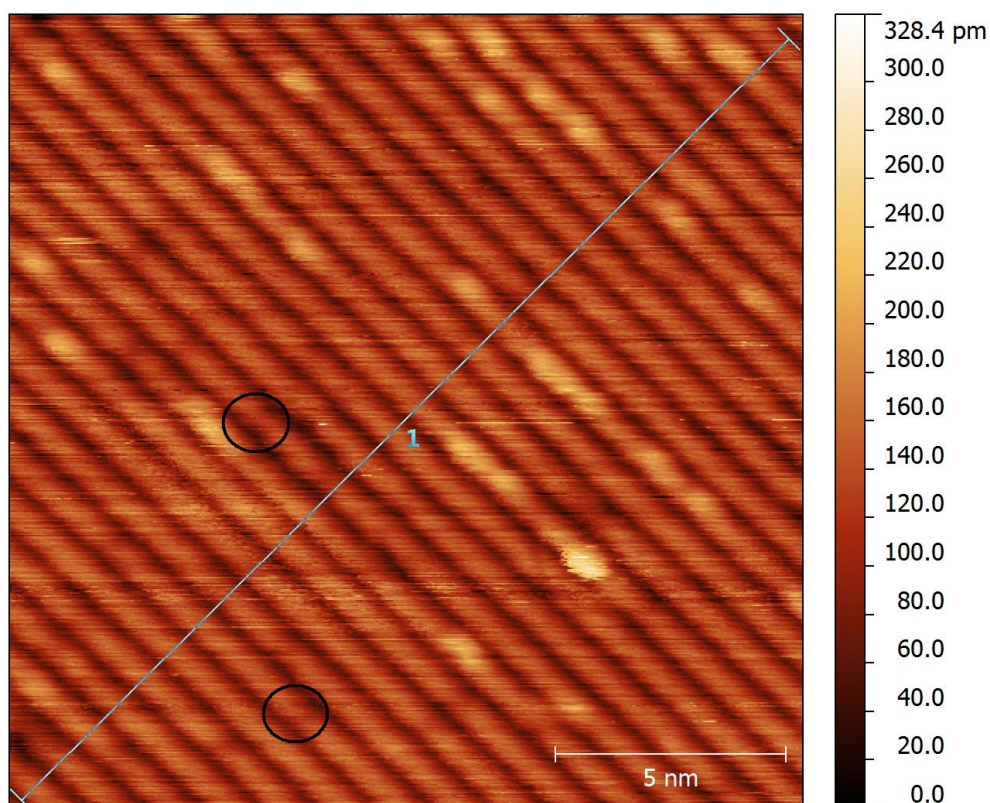
Ilustracja 17 – Obraz powierzchni o rozmiarach 20 x 20 nm

W dolnej części powyższego obrazu można zauważyć wygięcie rzędów atomowych. Jest ono związane z tzw. pełzaniem elementu piezoelektrycznego (ang. piezocreep). Po przesunięciu skanera w nowe położenie przy pomocy silnika piezoelektrycznego, silnik ten wykazuje tendencję do dalszego poruszania się w zadanym kierunku już po wyłączeniu napięcia sterującego. Skutkuje to deformacją zebranych obrazów, widoczną na ilustracji.



Ilustracja 18 - Profil powierzchni nr 3

Wzdłuż linii oznaczonej nr 1 wykonano profil powierzchni, a następnie obliczono średnią różnicę odległości między maksimami wraz z odchyleniem standardowym. Odległość ta wyniosła 5.4 ± 1.2 Å, co jest zgodne z długością komórki elementarnej rutylu (Ilustracja 5).



Ilustracja 19 - Powierzchnia 17 x 17 nm

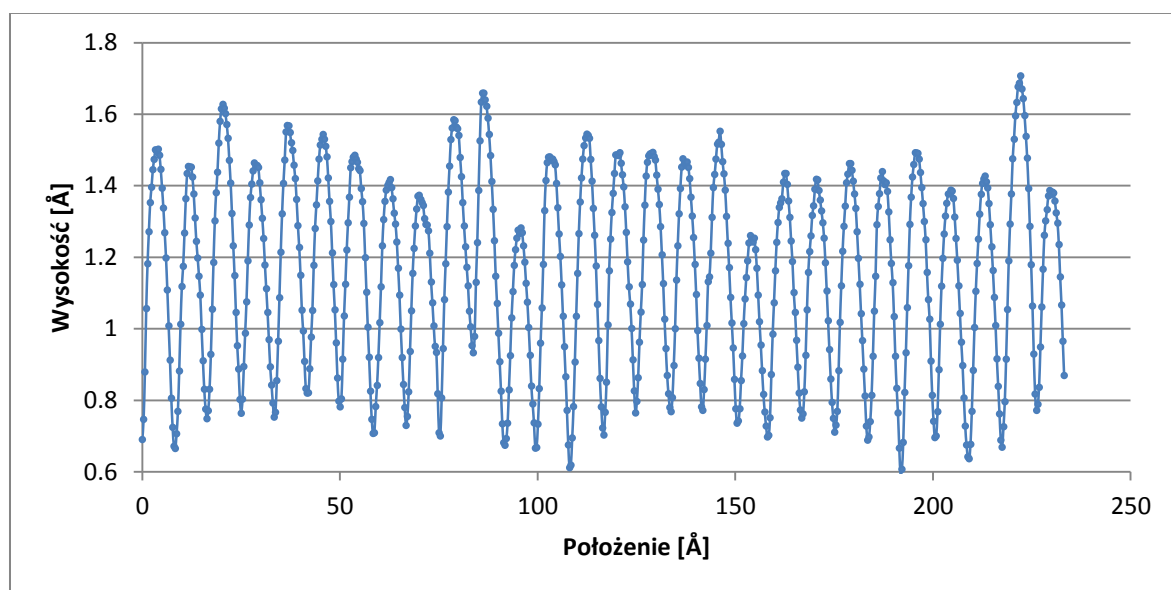
Pomiar powtórzono po odczekaniu kilku minut w celu wygaszenia zjawiska pełzania. Na obrazie można dostrzec jasne i ciemne rzędy. Pierwsze z nich odpowiadają miejscom, gdzie prąd tunelowania był relatywnie większy. Jest on zależny od dwóch głównych parametrów – wysokości bariery (odległości ostrze – próbka) oraz od lokalnej gęstości stanów. W związku z tym, obraz uzyskiwany przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej nie jest prostym odwzorowaniem topografii próbki, ale jest splotem informacji o powierzchni oraz gęstości stanów elektronowych.

W przypadku powierzchni (011) rutylu i obrazowanych stanach pustych jasne rzędy odpowiadają miejscom, w których znajdują się atomy tlenu, a ciemne rzędy – tytanu. [16]

Ciemne punkty na jasnych rzędach, oznaczone czarnymi okręgami, odpowiadają wakancjom tlenowym – brak atomu zaburza lokalną gęstość stanów, co powoduje wzrost wysokości bariery.

Jasne punkty znajdujące się na jasnych rzędach odpowiadają zaadsorbowanym na próbce zanieczyszczeniom. Pomimo prowadzenia pomiarów w ultrawysokiej próżni, w komorze nadal pozostaje pewna ilość gazów resztkowych. Najczęściej są to wodór i woda, która ulega dysocjacji na powierzchni dwutlenku tytanu. Powstałe jony hydroksylowe adsorbują się i są źródłem jasnych punktów [16].

Wzdłuż zaznaczonej linii wykonano profil powierzchni uśredniony po 20 pikselach (Ilustracja 20).



Ilustracja 20 - Profil powierzchni nr 4

Obliczono odległości pomiędzy kolejnymi maksimami, a następnie wyciągnięto średnią i policzono odchylenie standardowe. Średnia odległość między rzędami wyniosła $8.38 \pm 0.63 \text{ \AA}$, co jest zbliżone do literaturowej wartości $9.17 \text{ \AA}$ [16].

Wnioski

Cel niniejszej pracy licencjackiej – zobrazowanie powierzchni (011) rutylu – został osiągnięty. Otrzymane obrazy przedstawiają dwutlenek tytanu wraz z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami, takimi jak wodór i jony hydroksylowe.

Korzystając ze skanów o wyższej rozdzielczości, udało się zmierzyć periodyczność kryształu wzdłuż osi krystalograficznych. Wyniki te zgadzają się, w granicy błędu pomiaru, z wymiarami podwojonej komórki elementarnej rutylu, co wskazuje na to, że badano zrekonstruowaną powierzchnię (2×1).

Bibliografia

- [1] <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1004&target=Rutile>.
[Data uzyskania dostępu: 02 07 2013].
- [2] <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=36&target=Anatase>.
[Data uzyskania dostępu: 02 07 2013].
- [3] <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=170&target=Brookite>.
[Data uzyskania dostępu: 02 07 2013].
- [4] S. Karvinen, P. Hirva i T. A. Pakkanen, „Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO_2 ,” *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, tom 626, pp. 271-277, 2003.
- [5] U. Diebold, „The surface science of titanium dioxide,” *Surface Science Reports*, tom 48, pp. 53-229, 2003.
- [6] Y. Li, Z. Wen, J. Niu i Y. Chen, „Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species

- and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles," *ACS Nano*, tom 6, nr 6, pp. 5164-5173, 2012.
- [7] M. Smits, C. k. Chan, T. Tytgat, B. Craeye i N. Costarramone, „Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials," *Chemical Engineering Journal*, tom 222, pp. 411-418, 2013.
- [8] L. G. Phillips i D. M. Barbano, „The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks," *Journal of Dairy Science*, tom 80, nr 11, pp. 2726-2731, 1997.
- [9] M. Buchalska, G. Kras, M. Oszejca, W. Łasocha i W. Macyk, „Singlet oxygen generation in the presence of titanium dioxide materials used as sunscreens in suntan lotions," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, tom 213, nr 2-3, pp. 158-163, 2010.
- [10] G. Devanand Venkatasubbu, S. Ramasamy, V. Ramakrishnan i J. Kuma, „Folate targeted PEGylated titanium dioxide nanoparticles as a nanocarrier for targeted paclitaxel drug," *Advanced Powder Technology*, 2013.
- [11] B. Reihl, J. K. Gimzewski, R. Schlittler, M. Tschudy, R. Berndt, R. Gaisch i W. D. Schneider, „Low-temperature scanning tunneling microscopy," *Physica B*, tom 197, pp. 64-71, 1994.
- [12] G. Binnig i H. Rohrer. USA Patent 4343993, 1980.
- [13] Z. Q. Yu, C. M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan i I. Lyubinetsky, „Reproducible tip fabrication and cleaning for UHV STM," *Ultramicroscopy*, tom 108, pp. 873-877, 2008.
- [14] http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_mechanika_kwantowa/bariera.htm. [Data uzyskania dostępu: 02 07 2013].
- [15] <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/stmpage/stmdet.htm>. [Data uzyskania dostępu: 02 07 2013].
- [16] O. Dulub, C. Di Valentin, A. Selloni i U. Diebold, „Structure, defects and impurities at the rutile TiO₂(011)-(2x1) surface: A scanning tunneling microscopy study," *Surface Science*, tom 600, pp. 4407-4417, 2006.
- [17] J. Kubby i J. Boland, „Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces," *Surface Science Reports*, tom 26, pp. 61-204, 1996.

- [18] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul i C. Thanachayanont, „TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications,” *Ceramics International*, tom 34, p. 1067–1071, 2008.
- [19] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Nowy Jork: McGraw-Hill, 1991.
- [20] <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/scanning/index.html>.
[Data uzyskania dostępu: 02 07 2013].
- [21] [http://www.parkafm.com/AFM_guide/download.php?code=advanced&filename=Scanning-Tunneling-Microscopy-\(STM\).pdf](http://www.parkafm.com/AFM_guide/download.php?code=advanced&filename=Scanning-Tunneling-Microscopy-(STM).pdf). [Data uzyskania dostępu: 02 07 2013].
- [22] M. L. U. L.P. Zhang, „Characterization of Ca impurity segregation on the TiO₂(110) surface,” *Surface Science*, tom 415/413, pp. 242-251, 1998.