

Instytut Fizyki
Uniwersytetu Jagiellońskiego



Synteza i charakteryzacja nanostruktur metalicznych na powierzchni rutylu

Marek Kolmer

Praca magisterska napisana pod kierunkiem
prof. dr hab. Marka Szymońskiego
w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Kraków, czerwiec 2010

*Chciałbym serdecznie podziękować Panu
prof. dr hab. Markowi Szymońskiemu
za opiekę naukową w czasie moich
studiów magisterskich oraz za wprowadzenie
mnie w pracę badawczą wewnątrz Zakładu
Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii.*

*Szczególne podziękowania chciałbym
skierować do Pana dr hab.
Franciszka Kroka za cenne uwagi
i wspólne dyskusje.*

*Chciałbym także podziękować Panu
dr Januszowi Budziochowi oraz Panu
mgr Piotrowi Piątkowskiemu za pomoc
dotyczącą technicznej strony
przeprowadzanych eksperymentów.*

Spis treści

Spis treści	i
1 Wprowadzenie	1
1.1 Powierzchnia rutylu $\text{TiO}_2(110)$	3
1.2 Metaliczne nanostruktury na rutylu $\text{TiO}_2(110)$	8
1.2.1 Wzrost platyny na rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	9
1.2.2 Wzrost palladu na rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	10
2 Część eksperymentalna	13
2.1 Układ doświadczalny	14
2.2 Przebieg eksperymentów	16
2.3 Jakość powierzchni rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	18
3 Nanostruktury platyny na rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	21
3.1 Charakteryzacja nanostruktur Pt na $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	22
3.2 STS dla klastrów Pt na $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	26
3.3 Wpływ morfologii powierzchni substratu na wzrost Pt	28
4 Nanostruktury palladu na rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	31
4.1 Charakteryzacja nanostruktur Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	32
4.2 Kształty równowagowe Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$	37
5 Podsumowanie	39
A Bibliografia	41
B Spis skrótów	43
C Streszczenie	45
D Abstract	47

Rozdział 1

Wprowadzenie

W 1959 roku sławnym przemówieniem "*There's plenty of room at the bottom*" Richard Feynman zaproponował nową drogę rozwoju technologicznego, opierającą się na kształtowaniu materii w coraz mniejszych skalach [1]. Konsekwencje przyjęcia tej strategii podczas minionych 50 lat są dzisiaj widoczne niemal we wszystkich dziedzinach życia. Na szczególne miejsce zasługuje tutaj ewolucja informatyczna opisana jakościowo przez Gordona Moore'a już w 1965 roku [2]. Obserwując postępującą miniaturyzację wytwarzanych komponentów, przewidywał on potęgowy wzrost liczby tranzystorów w układzie scalonym w czasie. Zaskakująca słuszność tego empirycznego prawa pozwalała na produkcję coraz efektywniejszych i tańszych urządzeń elektronicznych. Obecnie jednak, podtrzymanie trendu miniaturyzacji natrafia na niespotykane dotąd trudności związane przede wszystkim z zasadniczą zmianą właściwości fizycznych obiektów o rozmiarach poniżej 100 nm. W związku z czym dalszy rozwój wymagać będzie prawdopodobnie częściowego odejścia od tradycyjnej, opartej na krzemie technologii CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*).

Jedną z najbardziej perspektywicznych alternatyw dla rozwiązań CMOS stanowi elektronika molekularna (*Molecular Electronics*), w której podstawowe funkcje logiczne układu cyfrowego byłyby wykonywane przez grupy, bądź nawet pojedyncze molekuly organiczne. Wyprodukowanie działających urządzeń, opierających się na tej koncepcji, jest jednak komplikowane przez wiele fundamentalnych problemów. Spośród nich, wyróżnić można: wykonanie elektrod, które zapewniłyby elektryczny kontakt z nanoobwodem molekularnym, łącząc jednocześnie jego poszczególne elementy; oraz zapewnienie powtarzalności zarówno geometrycznej, jak i elektronicznej struktury wytwarzanych komponentów [3].

Ze względu na limity dyfrakcyjne tradycyjne metody przemysłowej produkcji

układów scalonych, oparte na zaawansowanych technikach litograficznych, mogą okazać się niewystarczającymi bądź zbyt kosztownymi narzędziami do efektywnego rozwiązania przedstawionych problemów formowania materii w skalach nanometrowych. Z drugiej strony, uniwersalnym i stosunkowo prostym sposobem tworzenia niskowymiarowych, dobrze zdefiniowanych struktur są procesy kontrolowanego wzrostu i samoorganizacji atomów lub molekuł na powierzchniach kryształów [4]. Kombinacja tych obu podejść (*Top-down* oraz *Bottom-up*) wydaje się być obecnie najbardziej prawdopodobną drogą dla przemysłu elektronicznego podczas kontynuacji trendu miniaturyzacji.

W zarysowanym kontekście kwazi-jednowymiarowe nanostruktury metaliczne, uformowane w procesie samoorganizacji na powierzchniach krystalicznych o charakterze dielektrycznym bądź półprzewodnikowym, wyglądają szczególnie interesująco i są z tego powodu ostatnio intensywnie badane [5,6].

Celem niniejszej pracy było wytworzenie oraz charakteryzacja nanodrutów metalicznych na powierzchni rutyłu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Nanostruktury, powstałe po naparowaniu palladu lub platyny na rozgrzany substrat, obrazowano za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego (*Scanning Tunneling Microscope*, STM). Eksperymenty przeprowadzono w warunkach ultrawysokiej próżni (*Ultra High Vacuum*, UHV).

W dalszej części wprowadzenia omówiono strukturę powierzchni $(110)-(1 \times 1)$ kryształu rutyłu. Szczególny nacisk położono na podsumowanie dotychczasowych badań wzrostu metali na tym podłożu.

1.1 Powierzchnia rutylu $\text{TiO}_2(110)$

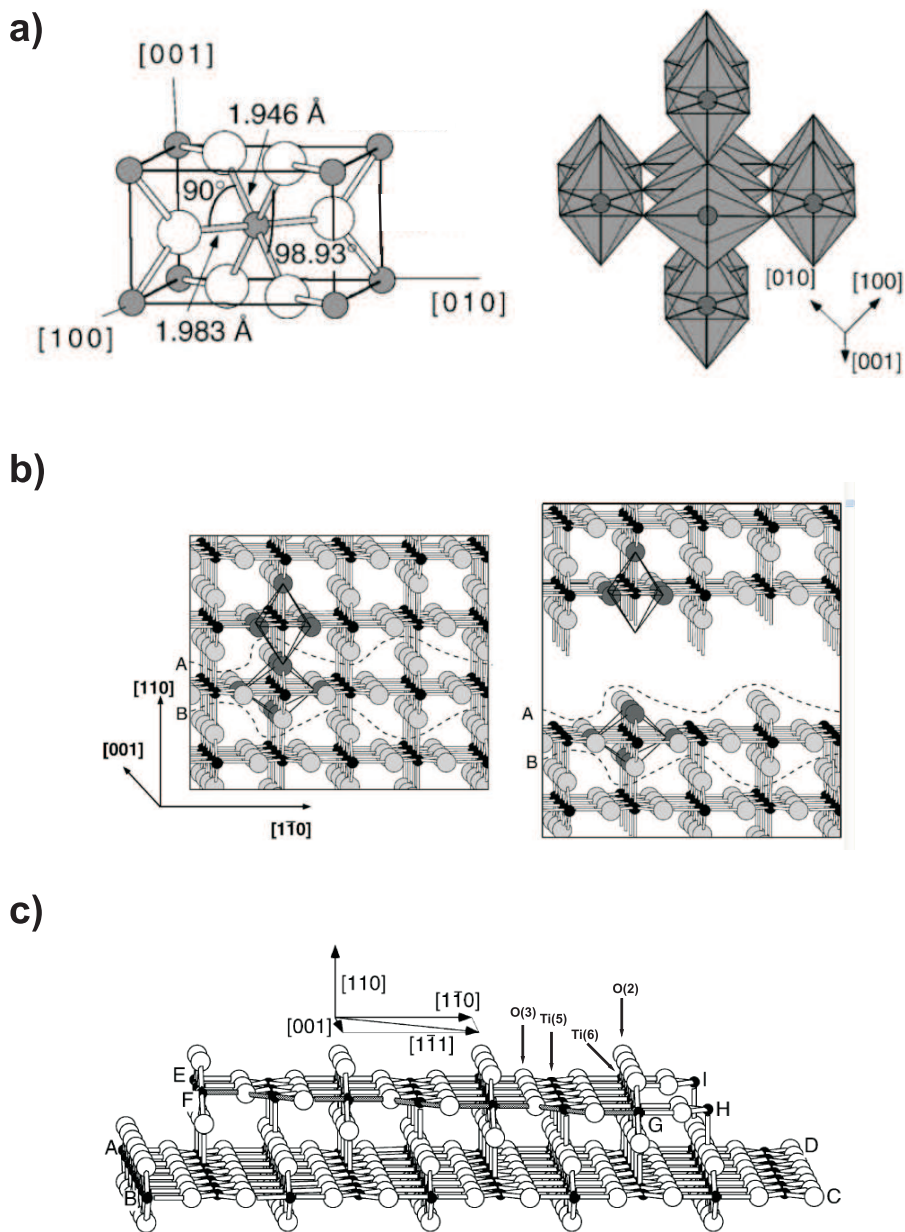
Ditlenek tytanu jest materiałem o bardzo szerokich zastosowaniach. Ze względu na dużą wartość współczynnika załamania światła masowo wytwarza się z niego biel tytanową - pigment używany niemal we wszystkich rodzajach farb. Większość zastosowań tego kryształu półprzewodnikowego o szerokiej przerwie wzbronionej (3 eV) wiąże się jednak bezpośrednio z właściwościami jego powierzchni. Wymienić tutaj trzeba przede wszystkim katalizę heterogenną wielu procesów chemicznych. TiO_2 wykorzystuje się także między innymi do detekcji gazów, oczyszczania ścieków czy produkcji baterii słonecznych [7].

Bodźcem stymulującym badania powierzchni TiO_2 była praca opublikowana w 1972 przez Fujishimę i Hondę. Przeprowadzili oni fotolizę wody katalizowaną przez elektrody wykonane z ditlenku tytanu [8]. Przypuszczano, że za ten proces mogą być odpowiedzialne defekty powierzchniowe kryształu TiO_2 . Doświadczalne potwierdzenie tej hipotezy przeprowadzono jednak niedawno. Onishi, Thornton i inni za pomocą mikroskopu STM zaobserwowali bezpośrednio przebieg reakcji dekompozycji wody na wakancjach tlenowych występujących na powierzchni (110)-(1×1) rutylu, jednej z odmian krystalograficznych TiO_2 [9,10].

Rosnące od połowy lat 70-tych zainteresowanie powierzchniami kryształów ditlenku tytanu w połączeniu z ich ogólną dostępnością oraz stosunkowo prostym sposobem ich przygotowania do eksperymentów przeprowadzanych w warunkach UHV spowodowały, że stały się one, a w szczególności rutyl (110), modelowymi przedstawicielami powierzchni kryształów tlenków metali [7].

Rutyl jest najbardziej rozpowszechnioną w naturze strukturą krystalograficzną ditlenku tytanu. Tetragonalna komórka elementarna rutylu o wymiarach $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ oraz $c = 9.502 \text{ \AA}$ została przedstawiona na Rysunku 1.1a. Podstawową strukturą kryształu jest atom tytanu Ti(6) otoczony sześcioma atomami trzykrotnie skoordynowanego tlenu O(3). Całość tworzy lekko zmodyfikowany oktaedr, w którym dwa wiązania Ti-O leżące na jego osi są nieznacznie dłuższe od czterech pozostałych. Rozpatrując płaszczyznę (110) można zauważyć, że płaszczyzny zawierające cztery krótsze wiązania Ti-O sąsiadujących ze sobą oktaedrów tworzą kąt 90° .

Ściana (110) jest najstabilniejszą termodynamicznie powierzchnią rutylu [7]. Jej model odpowiadający rekonstrukcji (1×1) można uzyskać rozcinając hipotetycznie kryształ w płaszczyźnie (110) przy założeniu zachowania neutralnej ładunkowo struktury o zerowym momencie dipolowym w kierunku [110] (Rysunek 1.1b). Po wykonaniu tej operacji otrzymuje się powierzchnię o charakterystycznych rzędach dwukrotnie skoordynowanych atomów tlenu O(2) (*bridging oxygens*) i pię-



Rysunek 1.1: **a)** Objętościowa struktura rutyłu. Komórka elementarna rutyłu o wymiarach $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ oraz $c = 9.502 \text{ \AA}$. Ułożenie lekko zmodyfikowanych oktaedrów w płaszczyźnie (110). **b)** Sposób ucięcia kryształu rutyłu w płaszczyźnie (110), za pomocą którego można otrzymać model rekonstrukcji (1×1). Krzywe A oraz B wyznaczają neutralną ładunkowo, powtarzalną strukturę o zerowym momencie dipolowym skierowanym w kierunku [110]. **c)** Model tarasów na powierzchni rutyłu (110)-(1×1). Na przedstawionych modelach jasne, większe kule reprezentują atomy O, natomiast ciemne, mniejsze kule to odpowiednio Ti. Wszystkie ilustracje pochodzą z pracy [7].

ciokrotnie skoordynowanych atomów tytanu Ti(5), które są zorientowane wzdłuż kierunku [001] (Rysunek 1.1c). W warstwie powierzchniowej znajdują się także atomy O(3) oraz Ti(6). Odległość pomiędzy rzędami rekonstrukcji (1×1) w kierunku $[1\bar{1}0]$ wynosi 6.5 Å.

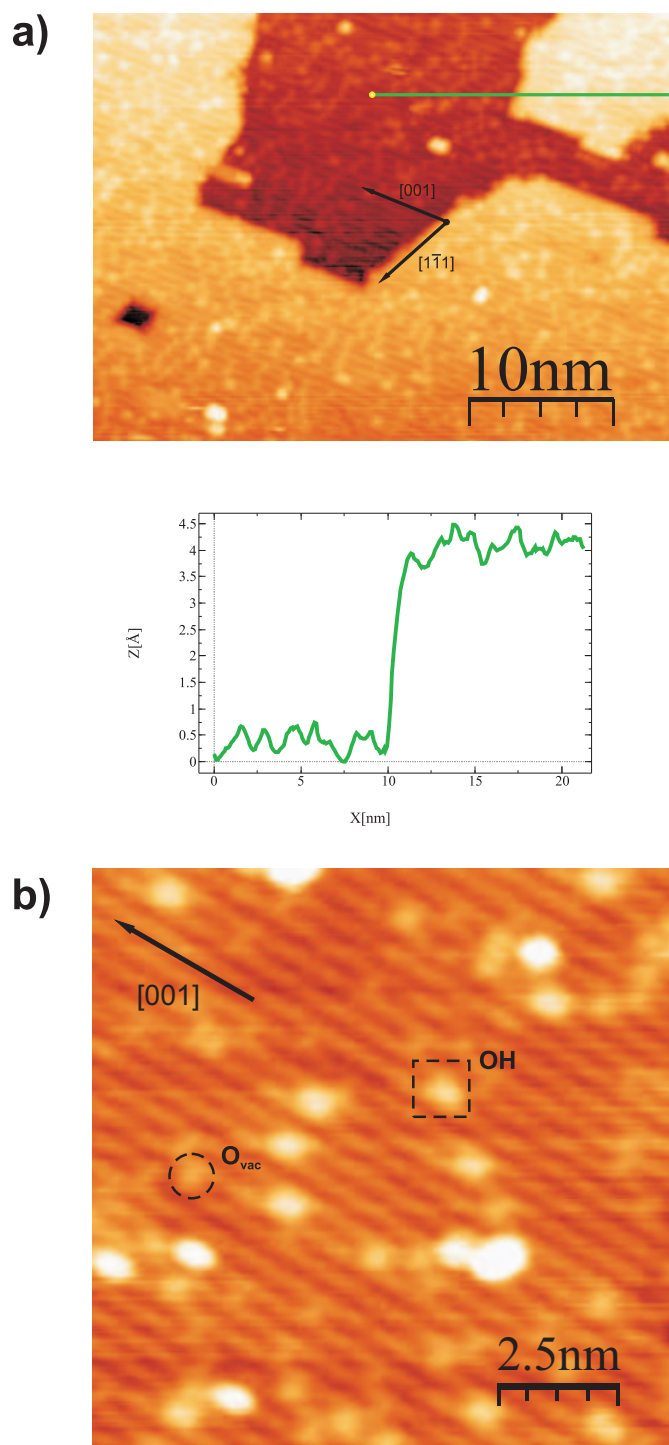
Uzyskany niedawno konsensus eksperymentalny dotyczący rzeczywistej struktury rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ zgadza się z opisanym wyżej modelem [11]. Związane z efektami relaksacyjnymi przesunięcia atomów komórki elementarnej powierzchni względem odpowiednich pozycji w komórce elementarnej kryształu nie przekraczają 0.25 Å dla kierunku [110].

Urządzenia należące do klasy mikroskopów ze skanującą sondą (*Scanning Probe Microscopes*, SPM) dają możliwość badania atomowej struktury powierzchni bezpośrednio w przestrzeni rzeczywistej [12,13]. Ich zastosowanie do badania rutylu (110) pozwala na scharakteryzowanie lokalnych defektów, takich jak krawędzie tarasów czy wakancje atomów [14-18], które odgrywają kluczową rolę w procesach chemicznych zachodzących na tej powierzchni [10,11,19,20].

Relatywnie prostą oraz najczęściej wykorzystywaną do badania powierzchni TiO_2 techniką SPM jest mikroskopia STM. Dla lekko zredukowanego poprzez wygrzewanie w warunkach UHV $\text{TiO}_2(110)$ typowe, rejestrowane dla dodatniej polaryzacji ostrza i stałego prądu tunelowego, zdjęcia STM posiadają kontrast odwrotny do rzeczywistego, topograficznego ułożenia atomów [7]. Widoczne na Rysunku 1.2 ciemne, odpowiadające mniejszej gęstości pustych stanów elektronowych, rzędy wzdłuż kierunku [001] reprezentują atomy O(2). Atomy Ti(5) obrazowane są natomiast jako jasne rzędy o większej gęstości stanów. Odległości pomiędzy rzędami tego samego typu wynoszą około 6.5 Å.

Krawędzie tarasów zorientowane są równolegle do rzędów rekonstrukcji bądź do równoważnych kierunków $[1\bar{1}1]$ oraz $[1\bar{1}\bar{1}]$ (Rysunek 1.2a). Krawędzie typu $[1\bar{1}1]$ są równoległe do przekątnych komórki elementarnej powierzchni. Ich model przedstawiono na Rysunku 1.1c (odcinek FG). Preferowanym termodynamicznie zakończeniem krawędzi równoległej do kierunku [001] są rzędy atomów O(2) (odcinek AB). Wysokość krawędzi obserwowanych za pomocą STM to około 3.2 Å, co jest zgodne z modelem powierzchni rutylu (110)-(1×1) [7].

Najważniejszymi defektami punktowymi występującymi na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ są wakancje dwukrotnie skoordynowanych atomów tlenu (*bridging oxygen vacancies*, O_{vac}) widoczne na obrazie STM jako delikatnie jaśniejsze punkty na ciemnych rzędach (Rysunku 1.2b). Często występującymi defektami są także pojedyncze lub sparowane grupy OH powstałe wskutek dysocjacji wody na bardzo reaktywnych chemicznie O_{vac} . Tego typu defekty są z kolei utożsamiane z jaśniejsz-



Rysunek 1.2: **a)** Obraz STM pustych stanów elektronowych powierzchni rutyłu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wraz z przekrojem topograficznym krawędzi tarasu. Zaznaczono charakterystyczne kierunki krystalograficzne, wzdłuż których układają się krawędzie tarasów. **b)** Wysokorozdzielczy obraz STM dla rutyłu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Zaznaczono typowe punktowe defekty występujące na tej powierzchni: wakan-
cje dwukrotnie skoordynowanych atomów tlenu (okrąg) oraz grupy hydroksylowe (kwadrat). Dane uzyskane dzięki uprzejmości autorów [21].

szymi punktami na rzędach $\text{O}(2)$.

Intensywne wygrzewanie kryształu TiO_2 w temperaturach powyżej 1000K w warunkach UHV (*High Temperature Reduction*, HTR) powoduje desorpcję tlenu, która prowadzi do zmiany objętościowej stechiometrii na TiO_{2-x} [7,32]. Postępująca redukcja rutylu objawia się zmianą koloru kryształu oraz wzrostem jego konduktancji [22]. Na powierzchni (110) bardziej zredukowanego kryształu pojawiają się dodatkowe defekty w postaci pojedynczych rzędów o stechiometrii Ti_2O_3 ułożonych wzdłuż kierunku [001] na tarasach o pierwotnej rekonstrukcji (1×1) [15]. Mocno zredukowana $\text{TiO}_2(110)$ w pełni pokrywa się rzędami Ti_2O_3 oddległymi od siebie w kierunku $[1\bar{1}0]$ o 13 Å. Powierzchnia przybiera wtedy prostą rekonstrukcję (1×2) , która dla całkowicie zredukowanej powierzchni rutylu przechodzi w krosowaną (*cross-linked*) rekonstrukcję (1×2) [23]. Iwasawa i inni zaproponowali model rzędów o stechiometrii Ti_2O_3 dla prostej rekonstrukcji (1×2) [24], który niedawno został ostatecznie potwierdzony [25]. Z kolei Bennett oraz Bowker pokazali, że wygrzewanie zredukowanego rutylu w atmosferze tlenu powoduje jego reoksydację objawiającą się wzrostem na powierzchni (110) kolejnych warstw kryształu o prawidłowej stechiometrii [26]. Kluczową rolę dla procesów występujących na powierzchni rutylu zarówno podczas redukcji jak i ponownej reoksydacji kryształu pełnią mobilne w wysokich temperaturach międzywęzłowe jony Ti^{n+} ($n=3,4$).

1.2 Metaliczne nanostruktury na rutylu $\text{TiO}_2(110)$

Układy metal/ TiO_2 są obecnie intensywnie badane głównie ze względu na zastosowania w heterogenicznej katalizie, dla której znaczenie mają przede wszystkim nanoklastry metali szlachetnych formowane na powierzchniach TiO_2 [27,28,29]. Przykładowo utlenianie CO przy praktycznie pomijalnej energii aktywacji, katalizowane przez Au (zwykle mało reaktywne, jednak w tym wypadku obecne w postaci nanoklastrów) na powierzchni rutylu (110), nasuwa pytanie o mechanizmy stojące za tą reakcją [28]. Kluczowe dla przebiegu katalizy czynniki, takie jak na przykład wielkość metalicznych klastrów czy miejsce ich adsorpcji, mogą być obserwowane jedynie w skalach atomowych. Powoduje to, że techniki SPM stają się bardzo istotnym narzędziem charakteryzacji systemów metal/ $\text{TiO}_2(110)$ [30,31].

Kinetyka wzrostu, uzależniona od takich czynników jak na przykład temperatura substratu czy gęstość strumienia deponowanych cząstek, odgrywa kluczową rolę podczas formowania warstw metalicznych na rutylu(110) [7,32]. Jednakże rozpatrując warunki zbliżone do termodynamicznej równowagi można wyróżnić zasadniczo trzy rodzaje wzrostu. Jeżeli różnica energii powierzchniowych substratu γ_{TiO_2} oraz metalu γ_{Me} jest mniejsza od energii powierzchniowej międzywarstwy $\gamma_{\text{Me}/\text{TiO}_2}$:

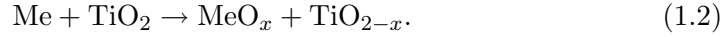
$$\gamma_{\text{TiO}_2} - \gamma_{\text{Me}} < \gamma_{\text{Me}/\text{TiO}_2}, \quad (1.1)$$

to następuje wzrost wyspowy, nazywany wzrostem typu *Volmer-Weber* (VW). Gdy sytuacja jest odwrotna ($\gamma_{\text{TiO}_2} - \gamma_{\text{Me}} > \gamma_{\text{Me}/\text{TiO}_2}$) obserwuje się zwilżanie warstwy metalu i wzrost odbywa się warstwa po warstwie (*Frank-van der Merwe*, FM). W wypadku gdy naprężenia związane ze wzrostem są duże, na warstwie zwilżającej mogą następnie formować się wyspy (wzrost typu *Stranski-Krastanov*, SK).

Dowolny hipotetycznie czysty metal posiada $\gamma_{\text{Me}} > \gamma_{\text{TiO}_2}$, co oznacza, że człon po lewej stronie równania (1.1) ma znak ujemny. Dla metali nieutleniających się na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ $\gamma_{\text{Me}/\text{TiO}_2}$ jest zawsze dodatnie i w związku z tym obserwuje się dla nich wzrost typu VW [7].

Inny dobrym kryterium klasyfikacji oddziaływania metali z powierzchnią rutylu (110) w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej jest wartość pracy wyjścia elektronu z danego metalu ϕ_{Me} [32]. Ponieważ dla pierwiastków alkalicznych $\phi_{\text{Me}} \ll \phi_{\text{TiO}_2(110)} = 5.2 \text{ eV}$, to elektrony dla ustalenia równowagi przepływają z metalu przez międzywarstwę (interfejs) do warstwy powierzchniowej TiO_2 . Powstałe Me^{n+} tworzą następnie wiązania jonowe z tlenem, redukując jednocze-

śnie kryształ TiO_2 :



Kinetyka tej reakcji determinowana jest przez dostępność jonów O^{2-} . Ze względu na negatywny ładunek elektryczny powierzchni kryształu O^{2-} dyfundują w kierunku międzywarstwy, co wspomaga reakcję (1.2). Prowadzi to do wzrostu typu FM tlenków metali o małej pracy wyjścia na $\text{TiO}_2(110)$. Dla metali przejściowych o $\phi_{\text{Me}} < \phi_{\text{TiO}_2(110)}$ reakcja (1.2) zachodzi jedynie w międzywarstwie. Mała polaryzacja złącza Me/TiO_2 nie sprzyja dyfuzji jonów O^{2-} i wzrost typu FM kończy się na jednej bądź kilku monowarstwach tlenku metalu. Metale szlachetne o porównywalnej bądź większej w stosunku do $\text{TiO}_2(110)$ pracy wyjścia nie utleniają się na powierzchni nawet w wysokich temperaturach, a preferowany typem wzrostu jest dla nich, jak już wspomniano, wzrost wyspowy.

Rozpatrując pierwiastki o wyjątkowo dużej pracy wyjścia, takie jak Pd czy Pt, zgodnie z opisanym rozumowaniem można spodziewać się przepływu elektronów z powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ do metalu [32]. Jednak bezpośredni pomiar pracy wyjścia przy wykorzystaniu kelwinowskiej mikroskopii sił (*Kelvin Probe Force Microscopy*, KPFM) wykazał mniejszą wartość ϕ_{Pt} adatomów oraz małych klastrów Pt na powierzchni rutylu $(110)-(1 \times 1)$ w porównaniu do $\phi_{\text{TiO}_2(110)}$, co świadczy o przeciwnym do spodziewanego transporcie ładunku [33]. Wynik ten jest związany z kwantowymi rozmiarami struktur Pt (*Quantum Size Effect*, QSE).

Ciekawym zjawiskiem dotyczącym wzrostu niektórych metali szlachetnych (w tym Pt oraz Pd) na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ jest tak zwane SMSI (*Strong-Metal Support Interaction*), które objawia się zmianą właściwości katalitycznych układu Me/TiO_2 po jego wysokotemperaturowej redukcji [7,32]. SMSI jest tłumaczone pokrywaniem się aktywnych chemicznie nanostruktur metali szlachetnych przez zredukowaną, niestechiometryczną warstwę tlenku tytanu (*encapsulation*) podczas wygrzewania w wysokich temperaturach [34].

Ze względu na anizotropię powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ można oczekiwać formowania się na niej jednowymiarowych wysp metalicznych. Tego typu struktur do niedawna nie udało się jednak zaobserwować dla żadnego układu $\text{Me}/\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ [7]. Fakt ten tłumaczono silnym wiązaniem chemicznym dwukrotnie skoordynowanych atomów tlenu powierzchni z atomami metali reagujących z TiO_2 oraz z drugiej strony zbyt dużą mobilnością atomów metali szlachetnych, która z kolei sprzyja formowaniu symetrycznych struktur równowagowych.

1.2.1 Wzrost platyny na rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Platyna na rutylu (110) , jako nieutleniający się na tej powierzchni metal szlachetny, wzrasta w typowo wyspowym modelu. W temperaturze 300 K po nanie-

sieniu około 0.33 monowarstwy (*Monolayer*, ML) Pt tworzą się losowo rozmieszczone na tarasach powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ klastry [35]. Wygrzanie układu Pt/ $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ powyżej 550 K powoduje zwiększenie rozmiarów przy jednoczesnym zmniejszeniu gęstości powierzchniowej tych struktur, co świadczy o mobilności oraz łączeniu się klastrów Pt w podwyższonych temperaturach. Późniejsze badania KPFM mniejszych dóz Pt deponowanych na rutyli $(110)-(1 \times 1)$ pokazują, że atomy Pt adsorbują przede wszystkim na rzędach Ti(5) oraz na O_{vac} [33]. Mobilność adatomów Pt podczas skanowania w temperaturze pokojowej świadczy o ich stosunkowo słabym wiązaniu do powierzchni. Obliczenia teoretyczne wskazują, że [001] jest perforowanym kierunkiem dyfuzji atomów Pt na powierzchni, a ich mobilność zmniejsza się dla zredukowanego substratu [36].

Kształt wysp Pt otrzymanych przez Dulub i innych po wygrzaniu układu naparowanej w 300 K Pt na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ do około 900 K wskazuje na to, że dla większości z nich wierzchnią ścianą jest płaszczyzna typu (111) [34]. Część struktur wykazuje jednak czterokrotną symetrię świadczącą o wierzchniej ścianie typu (100). Zaobserwować można również niewielkie wydłużenie struktur w uprzywilejowanym dla dyfuzji kierunku krystalograficznym [001] podłoża. Podobne wyspy na lekko zredukowanym $\text{TiO}_2(110)$ otrzymano także po naparowaniu 2.8 ML Pt w około 1100 K na powierzchnię z uprzednio przygotowanymi poprzez naparowanie 0.01 ML Pt w 300 K miejscami agregacji [37].

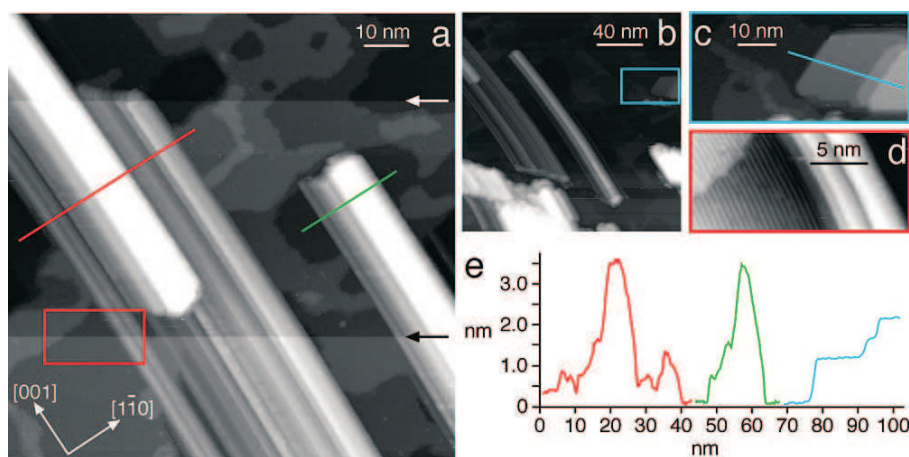
Jak już wspomniano Pt/ $\text{TiO}_2(110)$ jest modelowym układem SMSI. Jego wygrzewanie w temperaturach około 1000 K powoduje pokrycie się struktur Pt warstwą zredukowanego TiO_{2-x} , co dla 25 ML Pt na rutyli $(110)-(1 \times 1)$ zostało potwierdzone za pomocą STM oraz LEIS (*Low Energy Ion Scattering*) [34]. Pomiary STM wykonane dla submonowarstwowych pokryw Pt oraz dla klastrów powstałych poprzez naparowywanie Pt bezpośrednio w temperaturach powyżej 900 K są również zgodne z tym obrazem [35,37]. Na kinetykę tego procesu istotny wpływ ma redukcja TiO_2 , dla mocno zredukowanych kryształów zalewanie struktur Pt może odbywać się w odpowiednio niższych temperaturach [32].

1.2.2 Wzrost palladu na rutyli $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Dla palladu, tak jak dla platyny, nie zachodzi reakcja utleniania (1.2) na $\text{TiO}_2(110)$ i jego wzrost na powierzchni jest typu VW. Pd naparowany na rutyl $(110)-(1 \times 1)$ w temperaturze pokojowej tworzy klastry, których wielkość rośnie monotonicznie wraz z dozą Pd przy jednoczesnym wysyceniu gęstości tych struktur powyżej około 0.2 ML [38]. Pomiary wykorzystujące skaningową spektroskopię tunelową (*Scanning Tunneling Spectroscopy*, STS) wskazują, że charakter struktur Pd zależy od ich rozmiarów. Niewielkie, płaskie struktury, otrzymane jedynie dla około 0.01 ML Pd, wykazują właściwości półprzewodnikowe. Natomiast większe kla-

stry o trójwymiarowej geometrii mają wyraźnie metaliczny charakter, przy czym nachylenie krzywej $I(V)$ przy pomiarach STS zwiększa się wraz z ich rozmiarem [38]. Najmniejsza stabilna struktura zaobserwowana na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ to dimery palladowe wiążące się do rzędów $\text{Ti}(5)$. Punktowymi defektami, na których także mogą adsorbować atomy Pd są O_{vac} [39]. Ze względu na dużą mobilność atomów palladu, szczególnie w kierunku $[001]$, na mało zdefektowanym rutylu $(110)-(1 \times 1)$ już w temperaturze pokojowej struktury Pd w większości wzrastają przy krawędziach tarasów. Defekty substratu, a w szczególności rzędy Ti_2O_3 pojawiające się na zredukowanej powierzchni, są miejscami zarodkowania dla klastrów, których dystrybucja staje się wtedy bardziej jednorodna [40]. Wyspy powstałe po naparowaniu Pd w 300 K w ilości kilku ML wzrastają epitaksjalnie na $\text{TiO}_2(110)$ [41]. Górną ścianą powstałych struktur jest Pd(111), co nie zmienia się po wygrzaniu układu do 1170 K.

Wygrzewanie wysokotemperaturowe, już powyżej 470 K, Pd/ $\text{TiO}_2(110)$ skutkuje, podobnie jak w przypadku Pt, obniżeniem gęstości struktur Pd przy jednoczesnym wzroście ich rozmiarów [38,40,42]. Efekt ten obserwowany jest dla różnych ilości naniesionego na $\text{TiO}_2(110)$ Pd jak również dla różnych morfologii substratu i wysycha się po dłuższym wygrzewaniu [40]. Wyspy powstałe po wygrzaniu około 1 ML Pd naparowanego w temperaturze pokojowej na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ do temperatur powyżej 1000 K zmieniają kształt z półsferycznego na heksagonalny bądź prostokątny, które wydają się być bardziej zbliżone do kształtów równowagowych Pd [38,42]. Obserwowane za pomocą STM struktury były w tym wypadku w niewielkim stopniu wydłużone w kierunku $[001]$ powierzchni rutylu.



Rysunek 1.3: **a-d)** Obrazy STM dwóch typów nanostruktur wytworzonych poprzez naparowanie około 1 ML Pd na utrzymywany w 900 K $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. **e)** Przekroje topograficzne przedstawionych nanostruktur Pd. Rysunek pochodzi z pracy Humphrey'a i innych [6].

Przełomową pracą dotyczącą nanostruktur metalicznych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ okazała się praca Humphrey’a i innych [6]. Utrzymując substrat w temperaturze około 900 K naparowano Pd w ilości około 1 ML. Otrzymano w ten sposób dwa typy struktur Pd: heksagonalne płaskie wyspy oraz równoległe do kierunku $[001]$ powierzchni metaliczne nanodruty, których długość według autorów dochodziła nawet do $1\mu\text{m}$. To zaskakująco duże wydłużenie struktur Pd, nieobserwowane wcześniej dla wzrostu żadnego metalu na $\text{TiO}_2(110)$, jest tłumaczone przede wszystkim uprzywilejowaną dyfuzją atomów Pd w kierunku $[001]$ powierzchni, jak również zgodnością stałych sieciowych Pd(111)// $[1\bar{2}1]$ i rutyłu $(110)-(1\times 1)$ // $[001]$. Oba typy struktur wykazują charakter metaliczny, co zostało potwierdzone przez XPEEM (*X-ray Photoemission Electron Microscopy*), który pozwala zebrać widmo XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) z poszczególnych struktur wytworzonych na powierzchni.

Pd/ $\text{TiO}_2(110)$ podobnie jak Pt jest układem wykazującym efekt SMSI [41]. Jednak bezpośrednia obserwacja przykrywania nanostruktur Pd na powierzchni rutyłu $(110)-(1\times 1)$ w wysokich temperaturach nie zawsze jest obserwowana [6]. Efekt ten zależy od stopnia redukcji kryształu TiO_2 [7,32].

Rozdział 2

Część eksperymentalna

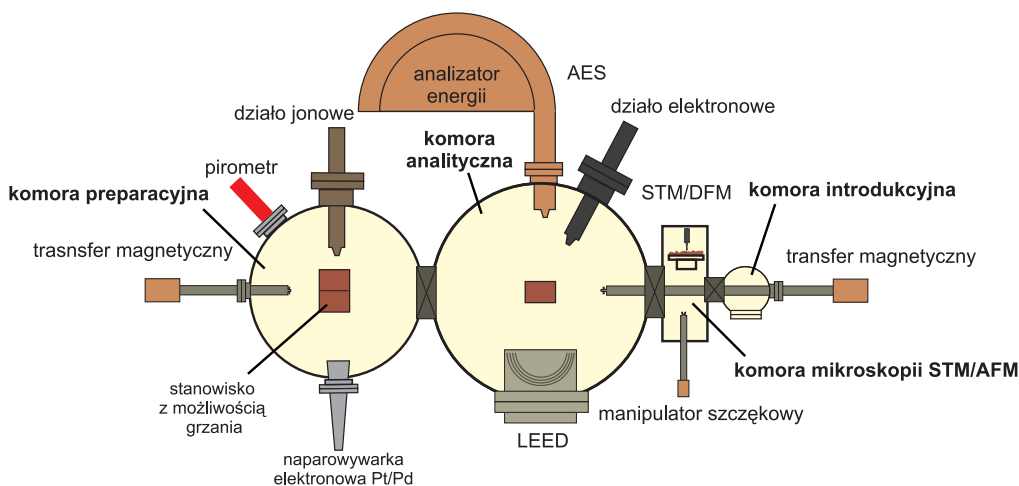
W poniższym rozdziale przedstawiono wykorzystywany układ próżniowy oraz opisano sposób przeprowadzania eksperymentów. Omówiono także szczegóły dotyczące preparatyki oraz uzyskanej dzięki niej jakości podłoża $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$.

2.1 Układ doświadczalny

Eksperymenty przeprowadzono w warunkach ultra wysokiej próżni w układzie doświadczalnym przedstawionym schematycznie na Rysunku 2.1. Układ składał się z czterech komór próżniowych o bazowym ciśnieniu wynoszącym 5×10^{-11} mbar. Transport nośników próbek pomiędzy komorami odbywał się za pomocą dwóch liniowych transferów magnetycznych. Warunki UHV zapewniał system pomp próżniowych, w skład którego wchodziły: po dwie pompy jonowe i tytanowe oraz dwa tandemy składające się z pompy turbomolekularnej i rotacyjnej. Ciśnienie w komorach mierzono za pomocą próżniomierzy jonizacyjnych.

Komora preparacyjna wyposażona była w stanowisko umożliwiające wygrzewanie próbek, działło jonowe, naporowywarkę elektronową trudno topliwych metali firmy Prevac oraz pirometr do kontroli temperatury. W komorze analitycznej znajdował się natomiast układ do pomiarów dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (*Low-Energy Electron Diffraction*, LEED) oraz działło elektronowe i hemisferyczny analizator energii do przeprowadzania spektroskopii Augerowskiej (*Auger Electron Spectroscopy*, AES). Serce wykorzystanego układu doświadczalnego stanowiła komora mikroskopii bliskich oddziaływań ze znajdującym się w niej mikroskopem STM/AFM VP2 firmy Park Scientific Instruments. Komora wprowadzająca służyła do wprowadzania do układu nowych próbek oraz ostrzy STM.

Początkowym etapem pracy było przystosowanie komory preparacyjnej do wygrzewania próbek w temperaturach powyżej 900 K, co jest konieczne podczas przygotowania powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ [7]. W tym celu zaprojektowano i



Rysunek 2.1: Schemat układu doświadczalnego. Szczegółowy opis w tekście.

wykonano nowe stanowisko oraz dwa nowe nośniki. Wprowadzone zmiany pozwoliły na oporowe grzanie domieszkowanego kryształu krzemu znajdującego się bezpośrednio pod próbką. Takie rozwiązanie powoduje, że temperatura całego stanowiska, mierzona za pomocą przymocowanej do niego termopary, jest znacznie niższa niż temperatura rozgrzanego kryształu TiO_2 . Przykładowo nie przekracza ona 500 K pomimo godzinnego wygrzewania próbki w 1000 K. Poprzedni system, ze względu na rozgrzewanie za pomocą piecyków oporowych całego miedzianego stanowiska, pozwalał uzyskiwać podczas preparatyki temperatury jedynie do około 800 K.

2.2 Przebieg eksperymentów

Używany podczas eksperymentów kryształ rutylu TiO_2 eksponujący powierzchnię (110), o grubości 0.5 mm zakupiono w firmie MaTecK GmbH. Próbki przygotowywano wycinając diamentowym ostrzem kawałki kryształu o wymiarach około $3 \times 10 \text{ mm}^2$. Następnie montowano je za pomocą molibdenowego drutu na kryształcie domieszkowanego krzemu, który miał kontakt elektryczny z dwoma tantalowymi płytkami pełniącymi rolę elektrod i będącymi jednocześnie wierzchnimi, izolowanymi elektrycznie, częściami miedzianego nośnika. Opór układu TiO_2/Si wynosił zawsze do $100 \text{ } \Omega$. Po przemyciu izopropanolem i wysuszeniu gazem N_2 nośniki wprowadzano do komory introdukcyjnej, gdzie odgazowywano je przez 10-12 h.

Temperatura powierzchni rutylu mierzona w komorze preparacyjnej za pomocą pirometru przy założeniu względnej zdolności emisyjnej $\epsilon_{\text{TiO}_2/\text{Si}} = 36 \%$ zapewniała powtarzalne warunki preparatyki, jednak nie odpowiadała rzeczywistej temperaturze panującej na próbce. Przedstawiane w niniejszej pracy temperatury kryształu TiO_2 podawane w $^{\circ}\text{C}_{\text{piro}}$ odnoszą się do tego pomiaru. Porównując warunki preparatyki z warunkami opisanymi w literaturze [7], można zauważyć, że przedział temperatur $700\text{--}800 \text{ }^{\circ}\text{C}_{\text{piro}}$ mierzonych za pomocą pirometru odpowiada temperaturom literaturowym z przedziału 900-1000 K.

Proces preparatyki powierzchni $\text{TiO}_2(110)\text{--}(1 \times 1)$ wewnątrz układu próżniowego rozpoczynano od wygrzewania kryształu przez około 4 h w temperaturach powyżej $700 \text{ }^{\circ}\text{C}_{\text{piro}}$, w tym przez 1 h w $800 \text{ }^{\circ}\text{C}_{\text{piro}}$. Po czym wykonywano do kilkunastu cykli czyszczenia $\text{TiO}_2(110)$ składających się z następujących po sobie:

- 15 min bombardowania $\text{TiO}_2(110)$ o temperaturze pokojowej wiązką Ar^+ skierowaną pod kątem 35° do normalnej powierzchni o energii 1 keV i gęstości prądu około $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;
- 15 min wygrzewania kryształu w $800 \text{ }^{\circ}\text{C}_{\text{piro}}$ w warunkach UHV, po którym chłodzono go powoli przez 50 min.

Cykle kontynuowano aż do uzyskania na obrazie LEED ostrych, odpowiadających rekonstrukcji (1×1) , refleksów dyfrakcyjnych, które świadczyły o stosunkowo dużych, atomowo płaskich tarasach powierzchni. Zawsze jakość próbki weryfikowano także za pomocą mikroskopu STM. Warto zaznaczyć, że pomiary STM $\text{TiO}_2(110)\text{--}(1 \times 1)$ były możliwe dzięki redukcji kryształu rutylu podczas opisanego wyżej procesu preparatyki, która powoduje odpowiednie zwiększenie jego konduktancji.

Metale, Pd oraz Pt o czystości 99.99 % zakupione w Mennicy Polskiej, nanoszono

na utrzymywany w wysokiej temperaturze kryształ TiO_2 za pomocą naparowywarki elektronowej. Elektrony emitowane termicznie z wolframowej katody były w niej ogniskowane na anodzie w postaci drutu o średnicy 2mm wykonanego z nanoszonego metalu, który w ten sposób rozgrzewano powodując jego parowanie. Parametrem kontrolującym stabilny i powtarzalny proces nanoszenia metali była wartość rejestrowanego przy otworze wyjściowym naparowywarki prądu jonowego utrzymywana zawsze na poziomie około 20 nA. Prąd jonowy pochodzi w tym wypadku od przechwyconych na specjalnej elektrodzie zjonizowanych podczas procesu rozgrzewania drutu atomów bądź cząstek metalu, które stanowią do kilku procent całkowitej ilości emitowanego w kierunku próbki materiału. Ilość depozytowanego na powierzchni rutylu(110) metalu skalowano czasami naparowywania, które podczas eksperymentu zawierały się w przedziale 4-15 min. Po zakończeniu procesu kryształ zawsze chłodzono z szybkością stosowaną podczas preparatyki. Ciśnienie w komorze podczas naparowywania nie przekraczało 5×10^{-10} mbar.

Podawane w pracy ilości naparowywanych metali w ML (1.50×10^{15} atomów/cm² dla Pt(111) oraz 1.53×10^{15} atomów/cm² dla Pd(111)) zostały oszacowane na podstawie obrazów STM powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ z powstałymi po naniesieniu Pt strukturami i są obarczone błędem rzędu 100%. Ponieważ energia jonizacji palladu (804 kJ/mol) jest zbliżona do energii jonizacji platyny (870 kJ/mol), to powyższe oszacowanie stosowano także do ilości naparowywanego Pd.

Wszystkie pomiary STM przedstawione w niniejszej pracy wykonywano w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu niższym niż 4×10^{-10} mbar. Obrazowanie STM przeprowadzano w modzie stałego prądu przy dodatniej polaryzacji napięcia na ostrzu. Prezentowane w pracy zdjęcia STM o rozdzielczości 512×512 obrabiano jedynie poprzez wyrównywanie (*flatten*) przy wykorzystaniu programu WSxM [43]. Używane ostrza STM przygotowywano trawiąc w roztworze NaOH drut wolframowy.

Wyznaczaną na podstawie obrazów STM średnią drogę swobodną atomów metali na rutylu (110) podczas naparowywania zdefiniowano jako połowę średniej odległości pomiędzy wytworzonymi na powierzchni strukturami i obliczano bezpośrednio z gęstości powierzchniowej tych struktur A :

$$d = \frac{1}{2\sqrt{A}}. \quad (2.1)$$

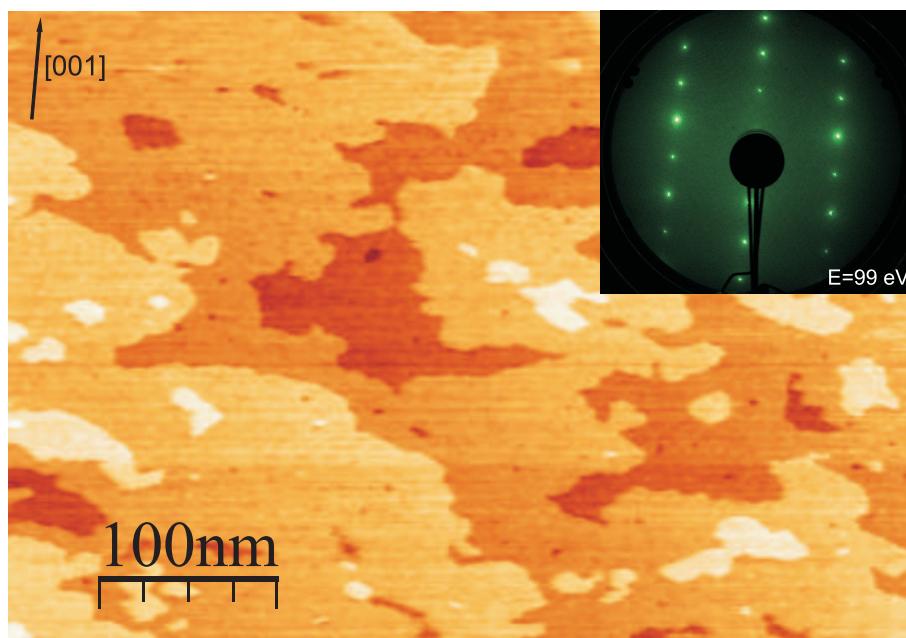
Podawane w pracy błędy wartości d obliczano jedynie na podstawie statystycznego błędu związanego z liczbą zliczeń N opisywanych przez parametr d struktur.

2.3 Jakość powierzchni rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

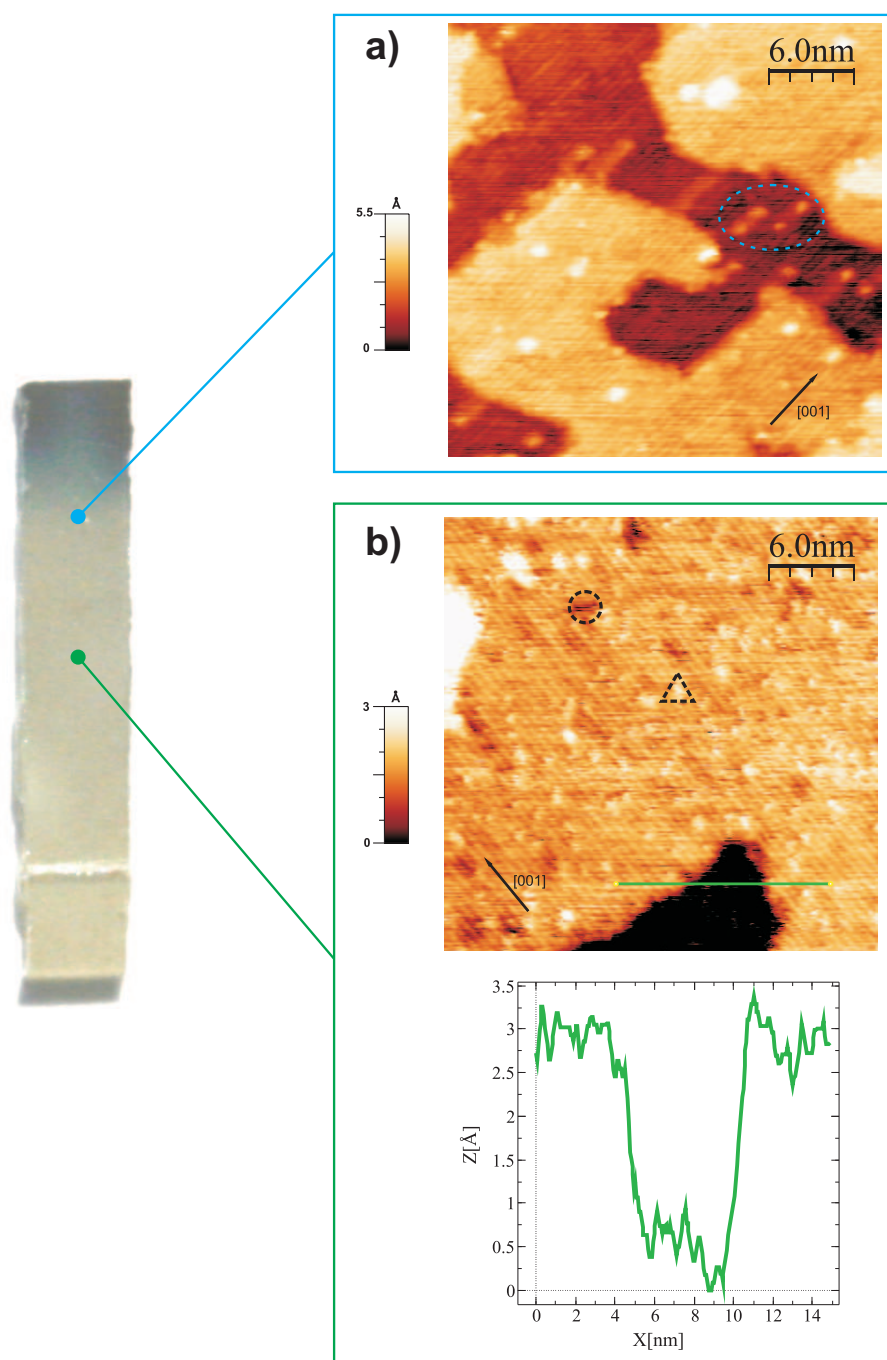
Przedstawiony na Rysunku 2.2 obraz STM $\text{TiO}_2(110)$ stanowi końcowy efekt preparatyki próbki, na którą złożyło się XI cykli czyszczenia. Stosunkowo duże i atomowo płaskie tarasy o wymiarach dochodzących do $100 \times 100 \text{ nm}^2$ zakończone są charakterystycznymi dla tej powierzchni poszarpanymi krawędziami [7,14]. Załączone zdjęcie LEED ukazuje ostre maksima dyfrakcyjne odpowiadające rekonstrukcji (1×1) .

Ze względu na niesymetryczny kontakt elektryczny/termiczny układu TiO_2/Si z tantalowymi elektrodami, podczas preparatyki próbki w całej swojej objętości nie były wygrzewane w jednakowych warunkach. Wytwarzany gradient temperatury implikował gradient stopnia zredukowania badanego kryształu rutylu, który jest dobrze widoczny na zdjęciu próbki znajdującym się po lewej stronie na Rysunku 2.3. Jak już wspomniano w Rozdziale 1.1 objętościowa redukcja TiO_2 powoduje również zmianę morfologii powierzchni kryształu.

Zamieszczony na Rysunku 2.3b obraz STM lekko zredukowanej $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wykonano na obszarze próbki o delikatnie niebieskim kolorze. Na atomowo płaskim tarasie z widocznymi rzędami rekonstrukcji (1×1) równoległymi do kierunku krystalograficznego $[001]$ można wyróżnić przede wszystkim jasne defekty punktowe, które są związane z pojedynczymi bądź sparowanymi grupami hy-



Rysunek 2.2: Obraz STM o wymiarach $350 \times 500 \text{ nm}^2$ oraz zdjęcie LEED powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ po XI cyklach czyszczenia. $I=0.2 \text{ nA}$, $U=2 \text{ V}$.



Rysunek 2.3: Po lewej: Zdjęcie próbki rutylu po procesie preparatyki z wyraźnym gradientem koloru odpowiadającym niejednorodnemu stopniowi redukcji objętościowej kryształu. Po prawej: Obrazy STM o wymiarach $30 \times 30 \text{ nm}^2$: **a)** zredukowanej ($I=0.6 \text{ nA}$, $U=2\text{V}$) oraz **b)** stechiometrycznej ($I=0.4 \text{ nA}$, $U=2 \text{ V}$) powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$.

droksylowymi (trójkąt). Innym, rzadszym typem defektu są ubytki w sieci atomów powierzchniowych (okrąg). Zbyt mały kontrast na rzędach rekonstrukcji nie pozwala jednak zobrazować typowych dla $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ O_{vac} widocznych na wysokorozdzielczym zdjęciu powierzchni przedstawionym na Rysunku 1.2b. Przekrój topograficzny wykazuje charakterystyczną wysokość krawędzi tarasu dla tej powierzchni, równą około 3 Å [7].

W prawej górnej ramce na Rysunku 2.3 znajduje się obraz STM powierzchni $(110)-(1\times 1)$ bardziej zredukowanego, ciemnoniebieskiego kryształu TiO_2 . Na tarasach pojawiają się liniowe, równoległe do rzędów rekonstrukcji (1×1) defekty (elipsa), które można utożsamiać z rzędami niestechiometrycznego Ti_2O_3 [15]. Wyraźnie zobrazowane zostały charakterystyczne dla rutyłu $(110)-(1\times 1)$ krawędzie tarasów równoległe do kierunków $[001]$, $[1\bar{1}1]$ oraz $[1\bar{1}\bar{1}]$. Brak punktowych defektów odpowiadających grupom OH, które są widoczne na obrazie niezredukowanej powierzchni, spowodowany jest specyficznym kontrastem związanym ze szczególnymi warunkami pracy mikroskopu, definiowanymi przez wartości prądu tunelowego i przykładanego napięcia oraz przede wszystkim przez rodzaj atomu znajdujący się na końcówce igły STM.

Rozdział 3

Nanostruktury platyny na rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Praca Humphrey'a i innych ukazała możliwość formowania nanodrutów metalicznych o długości dochodzącej do $1 \mu\text{m}$ w procesie samoorganizacji palladu po jego naparowaniu na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ utrzymywaną w 900 K [6]. Identyczna struktura krystalograficzna Pd oraz Pt (*Face Centered Cubic*, FCC) o bliskich wartościach stałych sieciowych ($a_{\text{Pd}} = 3.89 \text{ \AA}$, $a_{\text{Pt}} = 3.92 \text{ \AA}$) przy zbliżonym zachowaniu podczas wzrostu na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ pozwala przypuszczać, że analogiczny rezultat może zostać uzyskany po naparowaniu Pt na rozgrzany substrat. Dodatkowo, opisane w Rozdziale 1.2.1, prace przedstawiające struktury formowane przez Pt powyżej 1000 K pokazywały ich niewielkie wydłużenie w kierunku [001] powierzchni [34,37]. Jednak podczas powyższych eksperymentów nie nanoszono Pt bezpośrednio na rozgrzaną $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$.

Omówione w niniejszym rozdziale wyniki dotyczące struktur uformowanych po naparowaniu Pt w ilościach 0.3 ML oraz 1.0 ML na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ utrzymywane w około 950 K stanowią doświadczalną weryfikację postawionej powyżej hipotezy.

3.1 Charakteryzacja nanostruktur Pt na $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$

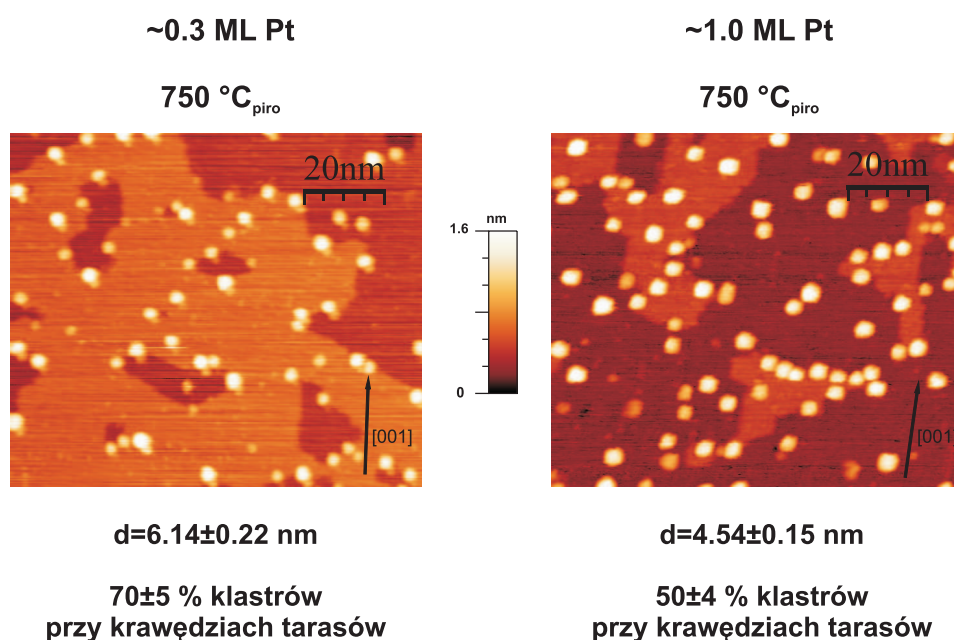
Typowe obrazy STM otrzymane dla $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ po naparowaniu w $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ platyny w ilości 0.3 ML oraz 1.0 ML przedstawiono na Rysunku 3.1. Dla obu dóz pomimo wysokiej temperatury substratu podczas nanoszenia Pt na powierzchni tworzą się symetryczne klastry, których gęstość powierzchniowa wzrosła wraz z ilością deponowanego materiału.

Średnie drogi swobodne atomów Pt wynoszą odpowiednio $d = 6.14 \pm 0.22$ nm dla 0.3 ML ($N = 205$) oraz $d = 4.54 \pm 0.15$ nm dla 1.0 ML ($N = 368$). Dla porównania odpowiadająca gęstości defektów punktowych czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$, takich jak O_{vac} czy zaadsorbowane grupy OH, wartość d nie przekracza 1 nm (Rysunki 1.2b oraz 2.3b). Stąd można wnioskować, że defekty tego typu nie są efektywnymi miejscami zarodkowania dla klastrów Pt formowanych w $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$, które wzrastają natomiast w większości przy krawędziach tarasów. Dla pokrycia 1.0 ML $50 \pm 4\%$, a dla 0.3 ML aż $70 \pm 5\%$ wszystkich klastrów zajmowało pozycje przykrawędziowe. Zazwyczaj nie obserwowano wzrostu przy krawędziach tarasów równoległych do kierunku krystalograficznego $[001]$ powierzchni, co świadczy o uprzywilejowanej dyfuzji materiału wzdłuż tego kierunku (Rysunek 3.1).

Zwiększenie ilości deponowanej Pt skutkuje zmianą kształtu oraz rozmiarów uzyskiwanych struktur (Rysunek 3.2a). Dla 0.3 ML otrzymano hemisferyczne klastry o średnicy do 4.5 nm i o rozkładzie maksymalnej wysokości skupionym wokół 9.5 Å (Rysunek 3.2b). Jednak dla 1.0 ML Pt następuje zmiana energetycznie preferowanej struktury klastrów, które zwiększają lateralne rozmiary wyraźnie wyróżniając przy tym krawędzie równoległe do kierunków podłoża $[001]$ oraz $[1\bar{1}0]$. Środek rozkładu maksymalnej wysokości przesuwają się natomiast do 12 Å. Wzrost wysokości o około 3 Å można interpretować jako podniesienie struktury o 1 ML atomów.

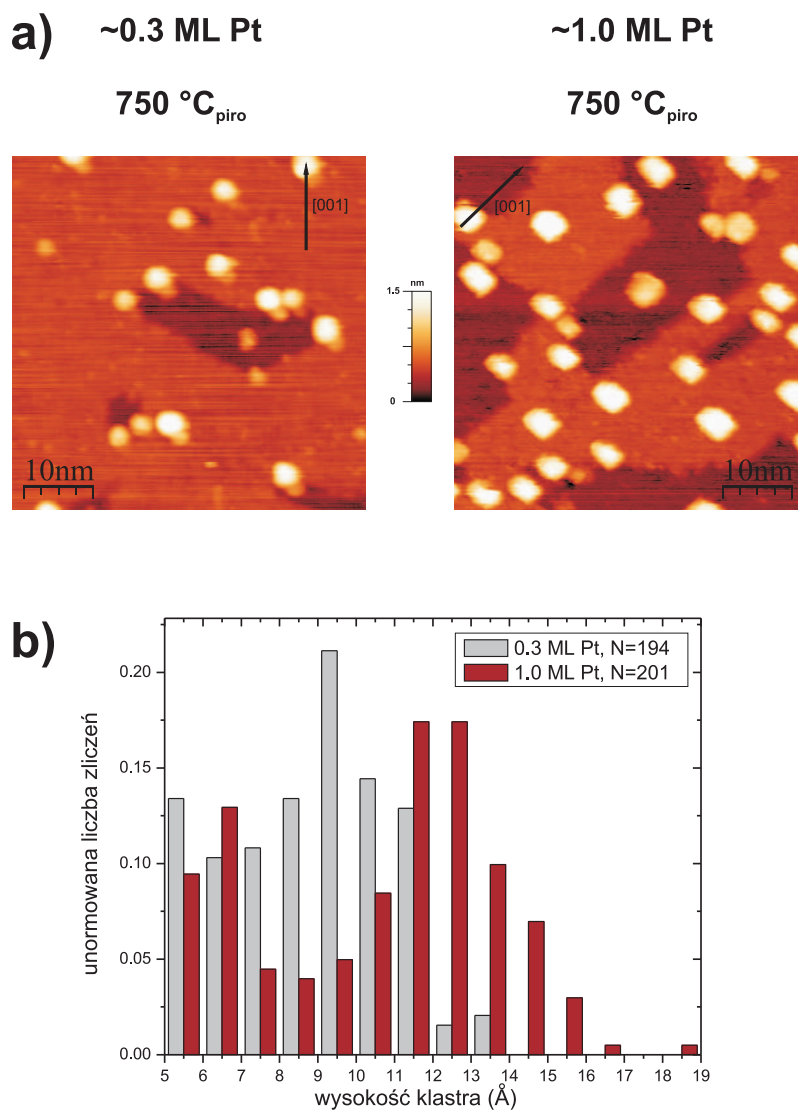
Na Rysunku 3.3a przedstawiono obraz STM typowych klastrów na $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ uformowanych po naparowaniu 1.0 ML Pt w $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Zarówno w kierunku równoległym jak i prostopadłym do widocznych rzędów rekonstrukcji (1×1) wymiary klastra Pt wynoszą około 5.5 nm, jego wysokość to około 1.2 nm (Rysunek 3.3b). Czterokrotna symetria struktury pozwala przypuszczać, że wierzchnią ścianę stanowi powierzchnia typu (001) , natomiast cztery boczne ściany są typu (111) (Rysunek 3.3c).

Jak pokazano, wytworzone podczas opisanego doświadczenia struktury Pt nie wykazywały oczekiwanego wydłużenia w kierunku $[001]$ rutylu (110) . Kluczowym parametrem determinującym pożądaną efekt wydaje się być w tym wypadku temperatura powierzchni kryształu podczas naparowywania platyny. Pomiary

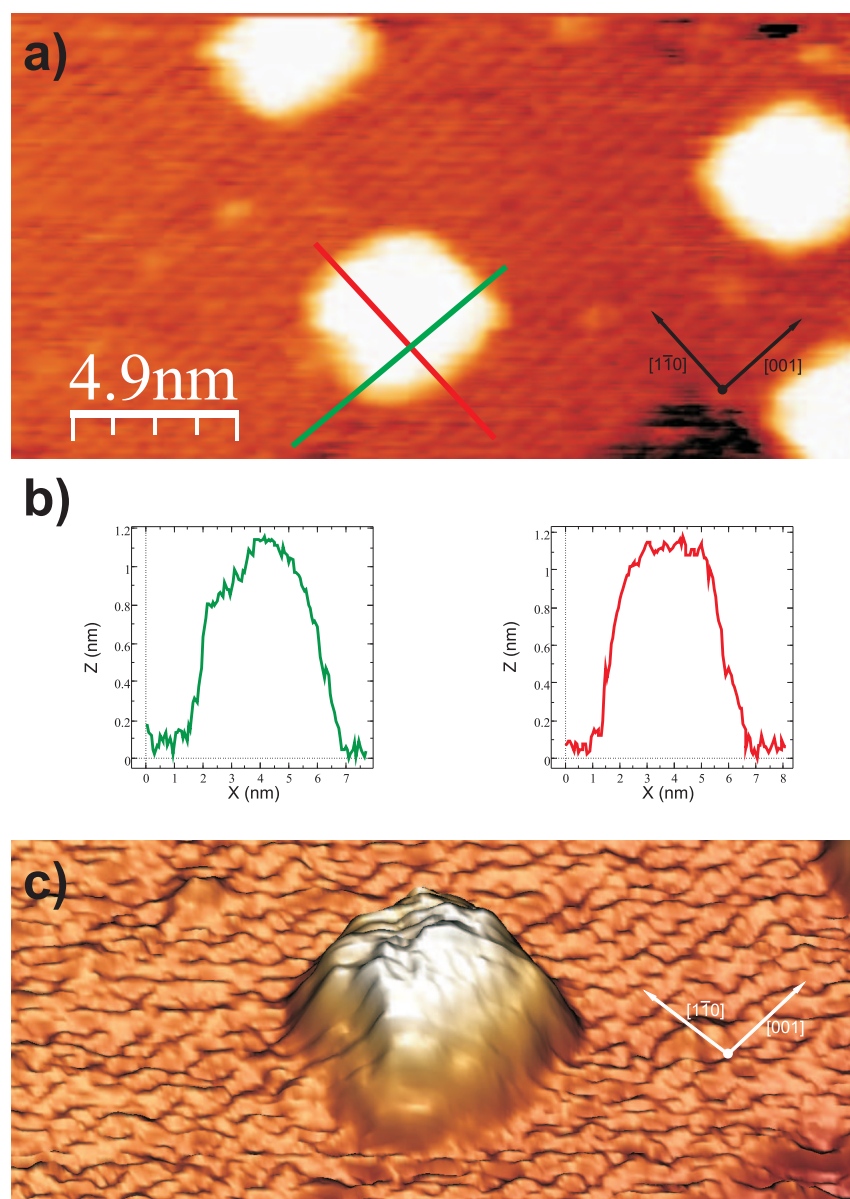


Rysunek 3.1: Obrazy STM o wymiarach $100 \times 85 \text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ po naparowaniu 0.3 ML oraz 1.0 ML platyny w temperaturze $750 \text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Parametry pracy STM to odpowiednio $I=0.4 \text{ nA}$, $U=2 \text{ V}$ oraz $I=0.3 \text{ nA}$, $U=2 \text{ V}$. Podano średnie drogi swobodne d atomów Pt oraz procent klastrow znajdujących się przy krawędziach tarasów.

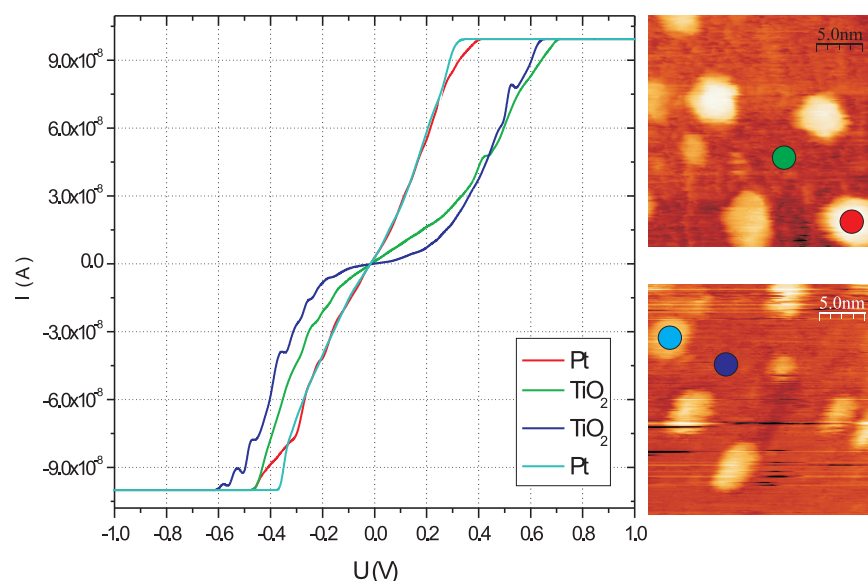
STM przeprowadzone dla układu Pt/ $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wytworzonego przy niższej temperaturze substratu ($700 \text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ przy 0.3 ML Pt) także wykazały wzrost Pt w postaci klastrow. Dodatkowo, porównując identyczne dozy Pt, przy niższej temperaturze podczas procesu naparowywania gęstość powierzchniowa struktur wzrosła i wyznaczona średnia droga swobodna wyniosła $d = 4.93 \pm 0.27 \text{ nm}$. Świadczy to o spodziewanym obniżeniu mobilności atomów Pt, które nie sprzyja formowaniu wydłużonych, anizotropowych struktur metalicznych. Z drugiej strony podniesienie temperatury do wartości bliskich bądź wyższych od temperatur stosowanych podczas preparatyki rutyłu (110) powoduje, że powierzchnia substratu staje się niestabilna. Tak wysokie temperatury sprzyjają przykrywaniu wytworzonych na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ struktur Pt przez niestechiometryczną warstwę tlenku tytanu (SMSI), co z kolei pozbawia je właściwości metalicznych [7,32,34,37].



Rysunek 3.2: **a)** Obrazy STM o wymiarach $50 \times 50 \text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ po naparowaniu 0.3 ML oraz 1.0 ML platyny w temperaturze $750 \text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Parametry pracy STM to odpowiednio $I=0.2 \text{ nA}$, $U=1.5 \text{ V}$ oraz $I=0.3 \text{ nA}$, $U=2 \text{ V}$. **b)** Histogram rozkładu wysokości klastrów.



Rysunek 3.3: **a)** Obraz STM o wymiarach $25 \times 13 \text{ nm}^2$ klastra na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wytworzonego po naporowaniu 1.0 ML Pt w temperaturze $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. $I=0.3 \text{ nA}$, $U=2.0 \text{ V}$. **b)** Przekroje topografii STM klastra Pt. **c)** Trójwymiarowy obraz STM klastra Pt, widoczna wierzchnia, płaska ściana typu (001) oraz boczne ściany typu (111).



Rysunek 3.4: Skaningowa spektroskopia tunelowa klastrów otrzymanych po naporowaniu 1.0 ML Pt na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ utrzymywaną w $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Każda zależność prądu tunelowego od napięcia na ostrzu STM jest średnią z 3 przebiegów i została wykonana przy początkowych parametrach: $I_0=0.35$ nA, $U_0=2$ V. Obrazy STM o wymiarach 25×25 nm², na których zaznaczono miejsca zbierania zależności $I(U)$.

3.2 STS dla klastrów Pt na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Wykonane pomiary STS, czyli zależności prądu tunelowego od przykładanego do ostrza STM napięcia, dla klastrów uformowanych po naporowaniu 1.0 ML Pt w $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ oraz referencyjnie dla tarasów $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ przedstawiono na Rysunku 3.4. Liniowa zależność $I(U)$ świadczy o wyraźnie metalicznym charakterze struktur Pt. Krzywe zebrane dla tarasów powierzchni posiadają wygięcie w reżimie niskich napięć oraz prądów, które jest związane z ich bardziej półprzewodnikowym charakterem.

Rezultaty badań STS przeprowadzonych przez Szoko oraz Berko dla klastrów powstałych podczas wygrzewania powyżej 1000 K uformowanych na rutylu $(110)-(1 \times 1)$ w temperaturze pokojowej struktur Pt pokazują, że w tym wypadku posiadają one charakter półprzewodnikowy [37]. Podobnie zachowują się wyspy otrzymane po naporowaniu Pt na substrat w 1100 K, przy czym półprzewodnikowa zależność $I(U)$ nie zmienia się wraz z rozmiarami struktur. W obu przypadkach uzyskane zależności STS autorzy tłumaczą przykrywaniem platyny warstwą zre-

dukowanego TiO_{2-x} [37].

Otrzymane w niniejszej pracy wyniki STS sugerują, że warunki panujące podczas formowania struktur Pt nie powodowały przykrywania klastrow materiałem podłoża, co skutkowałoby utratą ich właściwości metalicznych.

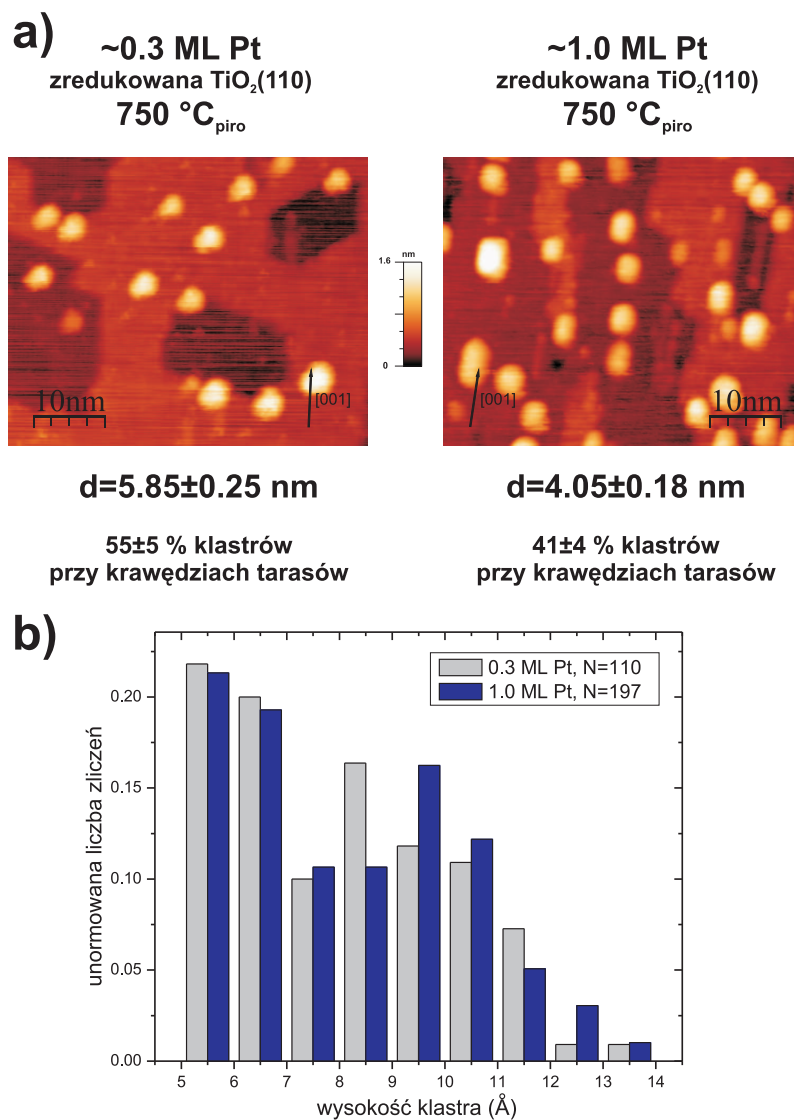
3.3 Wpływ morfologii powierzchni substratu na wzrost Pt

Po naparowaniu Pt w warunkach opisanych w punkcie 3.1 (dla 0.3 ML oraz dla 1.0 ML przy $T=750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$) na zredukowaną $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, podobnie jak w przypadku stechiometrycznego substratu, formują się symetryczne klastry metalu (Rysunek 3.5a). Dodatkowe defekty, występujące głównie w postaci wydłużonych w kierunku $[001]$ rzędów niestechiometrycznego Ti_2O_3 , stają się miejscami zarodkowania dla wzrastających struktur Pt, co implikuje bardziej jednorodną dystrybucję i niewielkie zwiększenie gęstości powierzchniowej klastrów (patrz Rysunki 3.1 i 3.2a).

Średnie drogi swobodne atomów Pt na powierzchni substratu wynoszą odpowiednio $d = 5.85 \pm 0.25$ nm dla 0.3 ML ($N = 145$) oraz $d = 4.05 \pm 0.18$ nm dla 1.0 ML ($N = 245$). Natomiast procent klastrów znajdujących się przy krawędziach tarasów zmniejsza się dla obu pokryw w porównaniu z podobną statystyką wyznaczoną dla mniej zdefektowanego podłoża (Rysunki 3.1 i 3.5a).

Na Rysunku 3.5b zamieszczono histogram maksymalnych wysokości klastrów utworzonych dla obu dóz Pt na zredukowanej $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Dla obu ilości naparowanego materiału ponad połowa struktur nie składa się z więcej niż 2 ML atomów. Rozkłady wysokości mają charakter bardziej jednorodny w porównaniu z rozkładami wykonanymi dla klastrów na stechiometrycznym substracie, przy czym zmniejszeniu ulegają wartości odpowiadające środkom rozkładów wysokości (porównaj Rysunek 3.2b). Dodatkowe defekty zmniejszając efektywną drogę dyfuzji Pt na powierzchni substratu powodują, że warunki podczas procesu wzrostu klastrów bardziej odbiegają od warunków równowagi termodynamicznej, co skutkuje większą różnorodnością uzyskiwanych struktur.

Zaprezentowane wyniki świadczą o istotnym wpływie morfologii powierzchni na proces wzrostu platyny na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ w $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$.



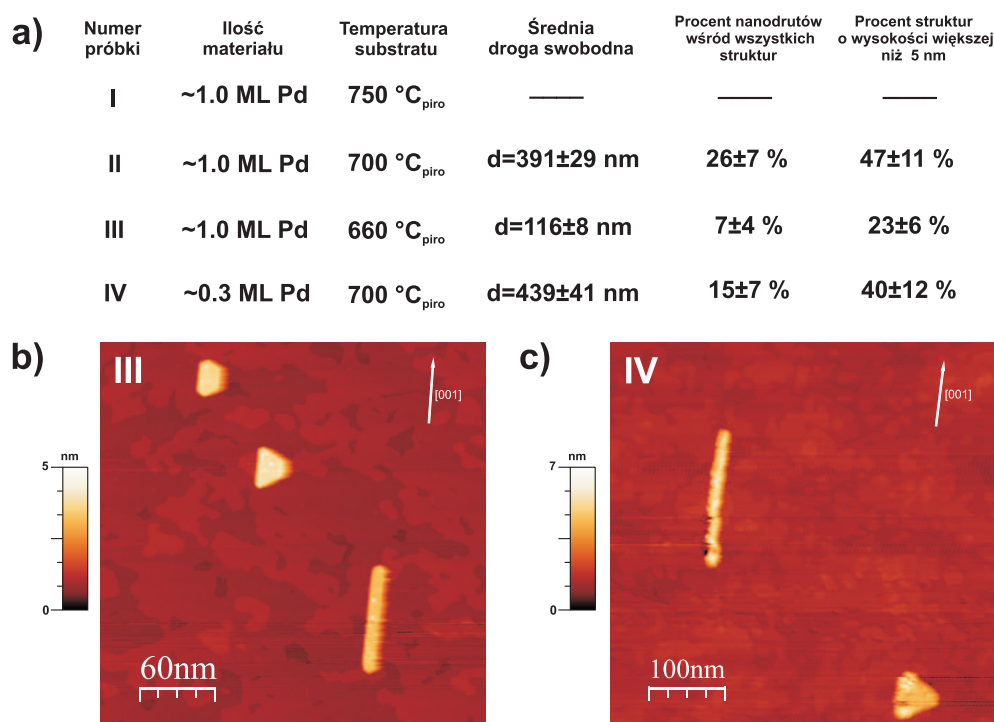
Rysunek 3.5: **a)** Obrazy STM o wymiarach $50\times 40\text{ nm}^2$ zredukowanej powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ po naparowaniu 0.3 ML oraz 1.0 ML platyny w temperaturze $750\text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Parametry pracy STM to odpowiednio $I=0.3\text{ nA}$, $U=2\text{ V}$ oraz $I=0.2\text{ nA}$, $U=1.8\text{ V}$. Wydłużenie struktur na zdjęciu STM dla 1.0 ML spowodowane jest dryfem skanera podczas obrazowania. **b)** Histogram rozkładu wysokości klastrów.

Rozdział 4

Nanostruktury palladu na rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Zaskakująco długie nanodruły metaliczne uzyskane przez Humphrey'a i innych na izolującym podłożu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ mogą być ciekawym układem w kontekście zastosowań elektronicznych [6]. Jednak przedstawiona przez nich charakteryzacja nanostruktur uformowanych po naparowaniu palladu na utrzymywane w około 900 K podłożu nie jest wyczerpująca. W szczególności na zaprezentowanych w pracy obrazach STM kształty wysp Pd wydają się być modyfikowane poprzez geometrię ostrza mikroskopu (Rysunek 1.3). Z drugiej strony zastosowana przez autorów technika XPEEM, która zapewnia chemiczną informację, nie posiada dostatecznej rozdzielczości do zbadania morfologii nanometrowych struktur.

W poniższym rozdziale omówiono wyniki badań STM nanostruktur metalicznych powstałych w procesie wzrostu Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ w zbliżonych do zastosowanych przez Humphrey'a i innych warunkach.



Rysunek 4.1: a) Tabela wybranych wielkości charakteryzujących cztery wykonane w różnych warunkach próbki Pd/ $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Zamieszczone wartości średnich dróg swobodnych zostały wyznaczone przy odpowiednio: $N=58$ (II), $N=55$ (III) oraz $N=33$ (IV). b) Obraz STM o wymiarach $300 \times 300 \text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ po naparowaniu 1.0 ML Pd w temperaturze 660 °C_{piro} wykonany przy $I=0.5 \text{ nA}$ i $U=2 \text{ V}$. Widoczne po prawej stronie konturów struktur Pd linie związane są z niewielką czułością pętli sprzężenia zwrotnego STM. c) Obraz STM o wymiarach $500 \times 500 \text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ po naparowaniu 0.3 ML Pd w temperaturze 700 °C_{piro} wykonany przy $I=0.3 \text{ nA}$ i $U=2.5 \text{ V}$.

4.1 Charakteryzacja nanostruktur Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Wybrane wielkości opisujące układy Pd/ $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ otrzymane dla czterech różnych warunków podczas naparowywania palladu na substrat zamieszczono w tabeli na Rysunku 4.1a. Dla temperatur powierzchni kryształu rutylu podczas procesu nanoszenia Pd równych 660 °C_{piro} bądź 700 °C_{piro} pomiary STM wykazywały obecność na powierzchni rutylu (110)-(1×1) dwóch różnych typów struktur o wysokości do 5 nm: płaskich, symetrycznych wysp oraz wydłużonych w kierunku [001] nanodrutów (Rysunki 4.1b i 4.1c).

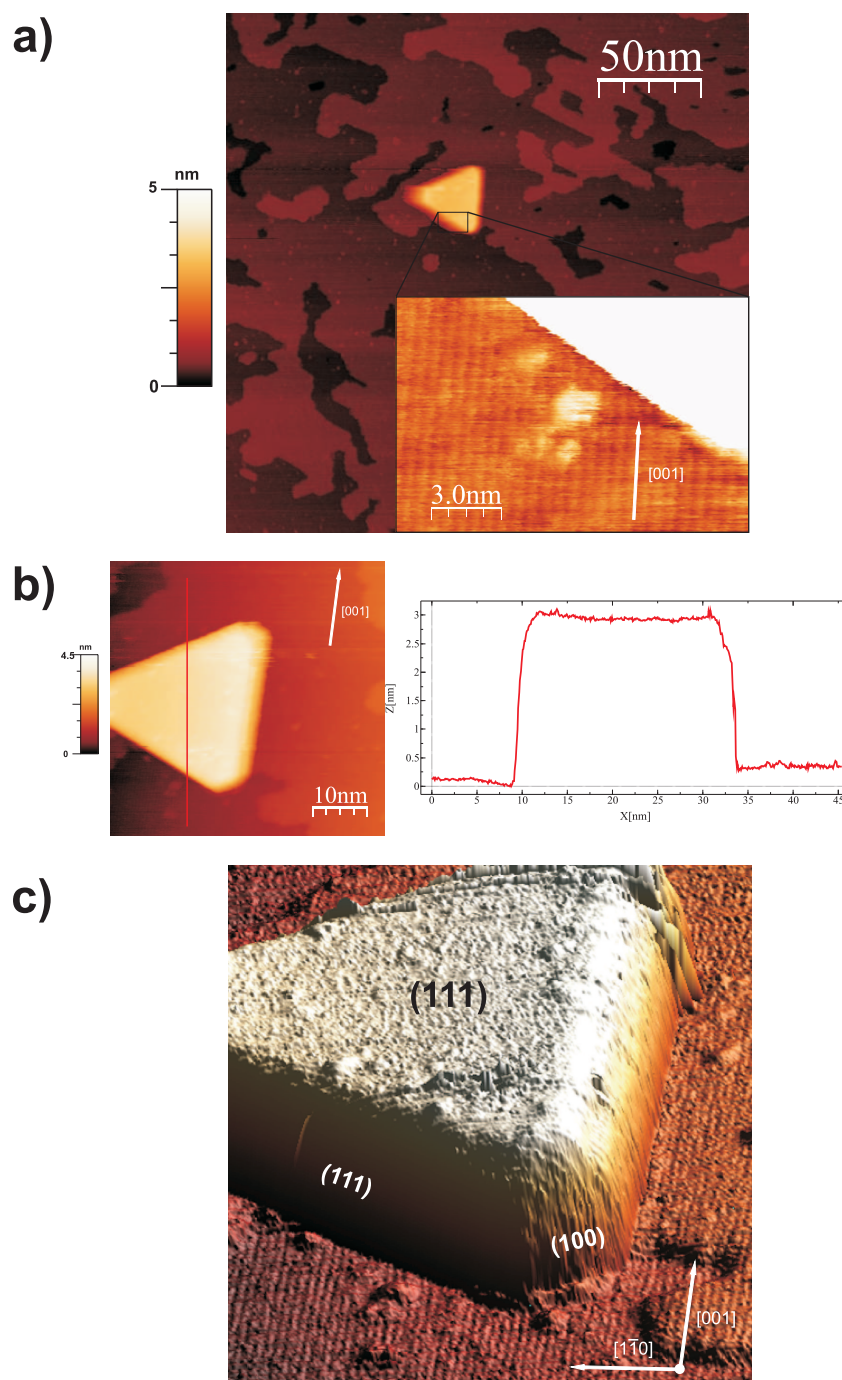
Znaczna część wszystkich obserwowanych struktur to jednak trudne w scharakteryzowaniu techniką STM niewydłużone obiekty o wysokości powyżej 5 nm. Ich maksymalne wysokości dochodzą nawet do 20 nm, przy czym względna liczba

tych obiektów zależy w większym stopniu od temperatury procesu niż od ilości naparowywanego Pt i dochodzi do 50 % dla $700^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ (Rysunek 4.1a). Analizując przedstawione średnie drogi swobodne atomów Pd, uzyskane z gęstości powierzchniowej wszystkich struktur, można zauważyć, że również ich wartości są zbliżone dla obu dóz materiału nanoszonego na substrat o temperaturze $700^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ i jednocześnie ponad trzykrotnie przewyższają wartość d otrzymaną po depozycji na podłożu o temperaturze $660^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Warto podkreślić, że uzyskane wartości średnich dróg swobodnych dla Pd są o dwa rzędy wielkości większe niż wartości d otrzymane dla struktur Pt uformowanych w podobnych warunkach. Powoduje to, że wzrost palladu odbywa się w warunkach bardziej zbliżonych do termodynamicznej równowagi.

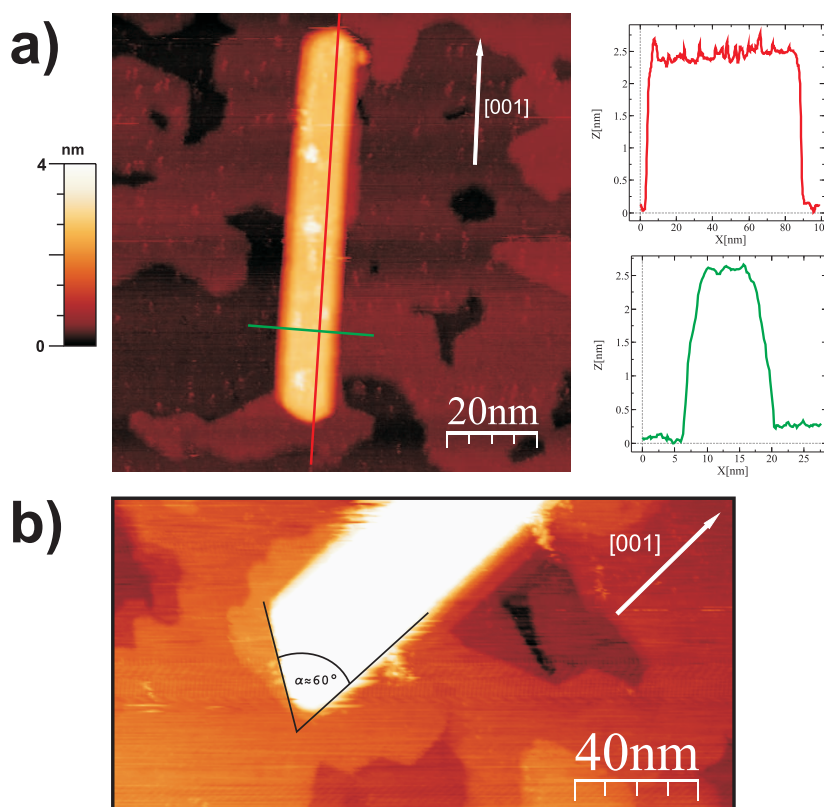
Efekt wyraźnej zależności wzrostu Pd od temperatury podłoża przy mniejszym wpływie ilości nanoszonego materiału na ten proces może świadczyć o stosunkowo dużym prawdopodobieństwie desorpcji palladu z rozgrzanego substratu do próżni. Kluczową rolę temperatury potwierdza także brak zaobserwowanych struktur na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ po naparowaniu 1.0 ML Pd w $750^\circ\text{C}_{\text{piro}}$, pomimo wykonania około 10 skanów STM o rozmiarach $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ w losowo wybranych obszarach badanej próbki. Powyższy wynik świadczy o wartości d przekraczającej $1 \mu\text{m}$ i również może być spowodowany desorpcją materiału z podłoża do próżni. Efekt progowego spadku energii wiązania klastra Pd do $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ powyżej temperatury układu równej 800 K przewidują także rozważania teoretyczne [44].

Temperatura $660^\circ\text{C}_{\text{piro}}$, jak pokazuje tabela na Rysunku 4.1a, sprzyja formowaniu niskich, wygodnych do badań STM struktur. Większość z nich stanowią jednak symetryczne wyspy o wymiarach lateralnych do 100 nm. Widoczna na obrazach STM zamieszczonych na Rysunku 4.2 przykładowa struktura, wytworzona po naniesieniu 1.0 ML Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ w $660^\circ\text{C}_{\text{piro}}$, posiada charakterystyczny dla homoepitaksjalnego wzrostu metali szlachetnych na powierzchni (111) kształt równowagowy [45]. Ze względu na trzykrotną symetrię struktury można stwierdzić, że jej wierzchnia ściana jest typu (111). Boczne ściany tworzone są odpowiednio z płaszczyzn (111) oraz (100) (Rysunek 4.2b). Rzędy rekonstrukcji (1×1) podłoża, odległe od siebie o około $6 \text{ \AA}$, są równoległe do jednej ze ścian bocznych typu (111), co oznacza, że orientacja wyspy Pd nie jest niezależna od geometrii podłoża. Dwie pozostałe ściany boczne (111) nie są równoległe do charakterystycznych dla krawędzi tarasów na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ kierunków typu $[1\bar{1}1]$. Podłoże wydaje się mieć jednak niewielki wpływ na kształt wyspy, który determinowany jest poprzez minimalizację energii powierzchniowej samej struktury metalicznej.

Nanodrućy, które zdefiniowano w pracy jako struktury o stosunku długości do szerokości większym od około 4, stanowią zaledwie do 30% wszystkich formowa-



Rysunek 4.2: **a)** Obrazy STM o wymiarach $250\times 250\text{ nm}^2$ i $15\times 10\text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ po naparowaniu 1.0 ML Pd w temperaturze $660\text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ wykonane przy $I=0.5\text{ nA}$ i $U=2\text{ V}$. **b)** Obraz STM o wymiarach $50\times 50\text{ nm}^2$ struktury prezentowanej w **a)** wraz z jej przekrojem topograficznym. **c)** Trójwymiarowa prezentacja obrazu STM równowagowej wyspy Pd. Zaznaczono rodzaje płaszczyzn tworzących poszczególne ściany struktury.



Rysunek 4.3: **a)** Obraz STM o wymiarach $100\times 100\text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ po naparowaniu 1.0 ML Pd w temperaturze $660\text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ wykonany przy $I=0.5\text{ nA}$ i $U=2\text{ V}$. Przekroje topograficzne widocznego na zdjęciu STM nanodrutu. **b)** Obraz STM o wymiarach $200\times 100\text{ nm}^2$ $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ po naparowaniu 1.0 ML Pd w $700\text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ przy $I=0.3\text{ nA}$ i $U=2.5\text{ V}$. Zaznaczono kąt, jaki tworzą dwie ściany boczne nanodrutu.

nych wysp Pd, przy czym ich maksymalna obserwowana długość dochodziła do 200 nm. Jak pokazuje tabela z Rysunku 4.1a, nanodrutu najczęściej obserwowano po depozycji Pd na powierzchnię o temperaturze $700\text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Na Rysunku 4.3 zaprezentowano zdjęcia STM typowych nanodrutów obserwowanych po depozycji 1.0 ML Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ w $660\text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$ oraz $700\text{ }^\circ\text{C}_{\text{piro}}$. Wyraźne wydłużenie struktur zachodzi w uprzywilejowanym dla dyfuzji na powierzchni kierunku [001]. Szerokość nanodrutu przedstawionego na Rysunku 4.3a to około 15 nm przy jego długości dochodzącej do 90 nm. Podłużne wymiary struktury, której zakończenie pokazano na Rysunku 4.3b, wynoszą około 180 nm. Jej szerokość to około 40 nm, jednak wartość ta jest zawyżona niedostatecznie ostrą igłą STM. Kąt 60° pomiędzy boczną ścianą, równoległą do kierunku [001], a krótką, końcową ścianą boczną, sugeruje, że geometria ścian nanodrutu jest zbliżona do geometrii równowagowych wysp Pd (porównaj Rysunek 4.3). Wierzchnia, stosunkowo płą-

ska ściana, pomimo nietypowej dwukrotnej symetrii, wydaje się być typu (111). Boczne ściany struktury tworzą powierzchnie typu (111) bądź (100).

Większość obserwowanych struktur Pd znajduje się pomiędzy tarasami powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ (Rysunki 4.1, 4.2 oraz 4.3), co związane jest z ich dużymi rozmiarami lateralnymi, porównywalnymi z rozmiarami tarasów podłoża. Jednak z drugiej strony ta obserwacja może sugerować, że czynnikiem determinującym zarodkowanie wysp Pd oraz sposób ich późniejszego wzrost może być geometria krawędzi na powierzchni.

Omówione wyniki stanowią istotne uzupełnienie badań przedstawionych w pracy Humphrey'a i innych [6]. W szczególności wykonane pomiary STM weryfikują otrzymaną przez autorów kilkustopniową strukturę wysp Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ (Rysunek 1.3).

4.2 Kształty równowagowe Pd na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Równowagowe kształty monokryształów ze względu na swoją różnorodność oraz piękną regularność są niezwykle fascynującym obiektem badań od wielu lat [46]. Ponieważ energia powierzchniowa γ monokryształu zależy jedynie od temperatury oraz orientacji, to w określonej temperaturze istnieje tylko jeden kształt równowagowy. Bezpośrednią konsekwencją tego faktu jest możliwość wykonania tak zwanej konstrukcji Wulffa (Rysunek 4.4E). W tym celu należy wykreślić zależność wartości γ w funkcji kierunku. Styczne do minimów na otrzymanej krzywej zamkniętej (przypadek dwuwymiarowy) wyznaczają kształt równowagowy w danej płaszczyźnie monokryształu dla określonej temperatury. Omówiona sytuacja dotyczy idealnych monokryształów umieszczonych w próżni. Jakikolwiek zaburzenie warunków wzrostu kryształu, przykładowo poprzez obecność heterogenicznego podłoża, może mieć istotny wpływ na ostateczny kształt struktury krystalicznej.

Uzyskane podczas przeprowadzania doświadczenia typy kształtów struktur Pd na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ przedstawiono na Rysunku 4.4. Równowagowe, symetryczne wyspy (**A**) oraz nanodruły (**B**), pomimo diametralnie różnej geometrii, wzrastały w jednakowych warunkach termodynamicznych, co wyraźnie pokazują zdjęcia STM z Rysunku 4.1. Świadczy to o niewielkiej różnicy w całkowitej energii tych obu typów struktur. Formy pośrednie pomiędzy powyższymi (**C**, **D**) obrazowano rzadko i jedynie dla wzrostu Pd w warunkach bardziej odbiegających od równowagowych, to znaczy w niższej temperaturze naparowywania ($660^\circ \text{C}_{\text{piro}}$).

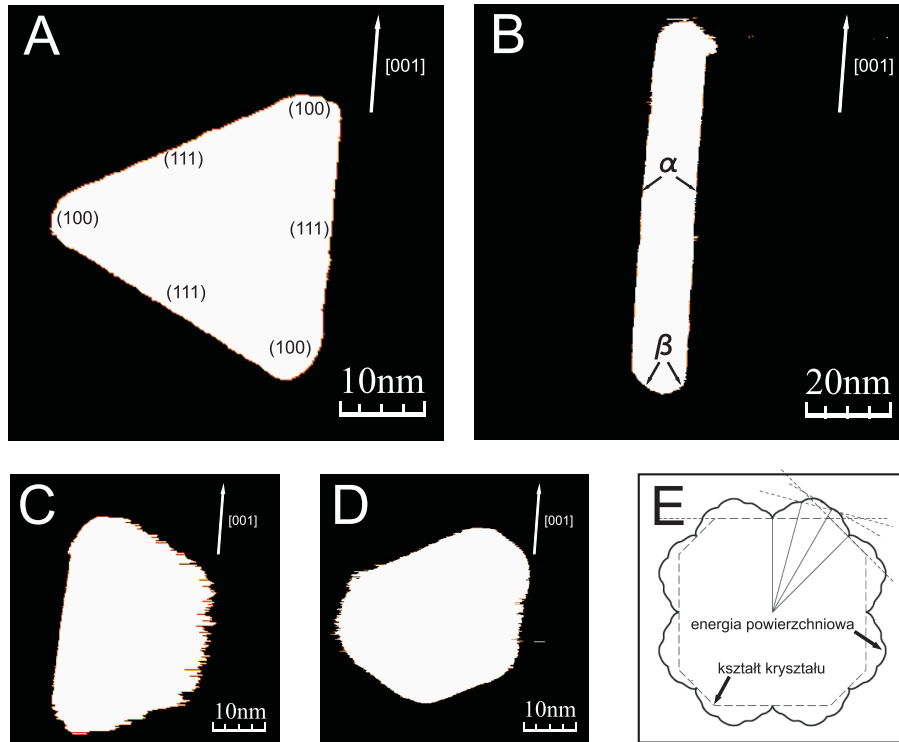
Uzyskane kształty wysp można przełożyć, korzystając z odwrotnej konstrukcji Wulffa, na stosunki energii powierzchniowych γ ich poszczególnych ścian bocznych. Zgodnie ze schematem na Rysunku 4.4E stosunek odległości dwóch ścian struktury od jej środka jest równy stosunkowi jej energii powierzchniowych γ przypadających na odpowiednie ściany. Otrzymane w ten sposób wartości, ze względu na brak statystyki oraz błąd systematyczny związany z wyznaczeniem kształtów ze zdjęć STM, są obarczone znacznym błędem.

Analizując kształt **A** otrzymano wartość ilorazu energii powierzchniowych dwóch typów ścian równoległych do kierunku $[001]$ powierzchni wynosi

$$\frac{\gamma_{(111)} \parallel [001]}{\gamma_{(100)} \parallel [001]} \approx 0.45. \quad (4.1)$$

Wynik (4.1) potwierdza, że równoległe do siebie ściany wyspy równowagowej nie są sobie równoważne. Jeszcze ciekawszym rezultatem wydaje się być stosunek

$$\frac{\gamma_{(111)} \parallel [001]}{\gamma_{(111)} \nparallel [001]} \approx 0.86, \quad (4.2)$$



Rysunek 4.4: **A-D** Przykłady kształtów wysp Pd na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ otrzymane ze zdjęć STM. Na rysunku A zaznaczono poszczególne typy ścian bocznych wyspy. **E** Schemat opisujący konstrukcję Wulffa.

który świadczy o obniżeniu energii powierzchniowej ściany równoległej do kierunku [001] powierzchni.

Dla kształtu nanodrutu z Rysunku 4.4B można wyróżnić dwa typy ścian bocznych: wydłużone, równoległe do [001] ściany α oraz krótsze, krańcowe ściany β . Wyznaczony stosunek energii powierzchniowych

$$\frac{\gamma_\alpha}{\gamma_\beta} \approx 0.16 \quad (4.3)$$

pokazuje, że w przypadku nanodrutu Pd energie powierzchniowe poszczególnych typów ścian różnią się o rząd wielkości.

Wyniki (4.2) oraz (4.3) można wytłumaczyć zarówno uprzywilejowaną dyfuzją atomów Pd w kierunku [001] powierzchni, jak również mniejszą różnicą stałych sieciowych wysp i podłoża $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wzdłuż tego kierunku.

Rozdział 5

Podsumowanie

W przedstawionej pracy badano wzrost platyny oraz palladu na powierzchni rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ po ich naparowaniu w ilościach rzędu 1 ML na substrat utrzymywany w 900-950 K. Uzyskane w procesie samoorganizacji nanostruktury obrazowano za pomocą mikroskopu STM. Całość eksperymentów przeprowadzono w warunkach UHV w czterokomorowym układzie doświadczalnym o ciśnieniu bazowym 5×10^{-11} mbar.

Platyna po naparowaniu 0.3 ML oraz 1.0 ML na rutyl $(110)-(1 \times 1)$ o temperaturze około 950 K tworzy symetryczne klastry o wymiarach lateralnych do 6 nm i wysokości do 2 nm. Zwiększenie dozy nanoszonego materiału skutkuje zarówno we wzroście gęstości powierzchniowej struktur, jak również w powiększeniu ich rozmiarów. Objawia się ono zmianą kształtu klastrów z hemisferycznego na bardziej kubiczny, eksponujący krawędzie równoległe do kierunków $[001]$ i $[\bar{1}\bar{1}0]$ podłoża. Pomiar STS wykazał metaliczny charakter struktur Pt. Ta obserwacja potwierdza brak efektu ich przykrywania zredukowaną warstwą materiału podłoża TiO_{2-x} . Dodatkowe defekty występujące na zredukowanej powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wpływały w istotny sposób na proces wzrostu Pt. Dla obu dóz deponowanego materiału obserwowano w tej sytuacji zwiększenie gęstości powierzchniowej klastrów przy jednoczesnym bardziej jednorodnym rozkładzie ich wielkości.

Uzyskane nanostruktury Pt nie wykazały podejrzanego wydłużenia wzdłuż kierunku $[001]$. Oczekiwany efekt można uzyskać zwiększając temperaturę substratu podczas naparowywania, co jednak grozi utratą właściwości metalicznych wytworzonych wysp [34,37].

W przypadku naparowania palladu w ilości 0.3 ML oraz 1.0 ML na $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ o temperaturach około 900 K otrzymane wyniki pokazują możliwość wy-

tworzenia anizotropowych wysp, równoległych do kierunku [001] powierzchni, o szerokości do 40 nm, a długości dochodzącej do 200 nm. Otrzymane nanodruty stanowią jednak jedynie do 30 % wszystkich formowanych przez pallad struktur, wśród których znaczną częścią są, trudne do obrazowania za pomocą STM, niewydłużone struktury o wysokości większej niż 5 nm. Drugim typem dobrze scharakteryzowanych obiektów były płaskie, równowagowe wyspy o wymiarach lateralnych do 100 nm. Geometria nanodrutów oraz symetrycznych wysp sugeruje, że posiadają one wierzchnią ścianę typu (111). Dodatkowo, proste rozważania kształtu, opierające się na odwrotnej konstrukcji Wulffa, pokazują, że boczne ściany obu typów nanostruktur, równoległe do rzędów rekonstrukcji (1×1) rutylu (110), posiadają niższą energię powierzchniową. Efekt ten może być spowodowany uprzywilejowaną dyfuzją atomów Pd w kierunku [001] podłoża oraz mniejszą różnicą stałych sieciowych wysp i $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wzdłuż tego kierunku. Zaobserwowano także silną zależność wzrostu Pd od temperatury substratu podczas naparowywania, objawiającą się w szczególności brakiem zarejestrowanych struktur na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ po depozycji Pd w około 950 K.

Wykonane badania układu Pd/ $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ potwierdzają przedstawioną w pracy Humphrey'a i innych możliwość wytworzenia metalicznych nanodrutów podłożu o charakterze półprzewodnikowym [6]. Prezentowane w niniejszej pracy obrazy STM weryfikują jednak, sugerowaną wcześniej, wielowarstwową strukturę wysp Pd oraz nie potwierdzają jednocześnie długości nanodrutów dochodzącej aż do 1 μm .

Dodatek A

Bibliografia

- [1] Feynman R., Engineering and Science **23**, 22–36 (1960)
- [2] Moore G., Electronics **38**, 8 (1965)
- [3] Joachim C. et al., Nature **408**, 541-548 (2000)
- [4] Barth J. V. et al., Nature **437**, 671-679 (2005)
- [5] Szymoński M. et al., Nanotechnology **18**, 044016 (2007)
- [6] Humphrey D. S. et al., Nano Letters **9** (1), 155-159 (2009)
- [7] Diebold U., Surface Science Reports **48**, 53-229 (2003)
- [8] Fujishima A., Honda K., Nature **238**, 37 (1972)
- [9] Onishi H., Thornton G. et al., Nature Materials **5**, 189-192 (2006)
- [10] Onishi H., Thornton G. et al., Nanotechnology **17**, 5397-5405 (2006)
- [11] Cabailh G. et al., Physical Review B **75**, 241403(R) (2007)
- [12] Kubby J., Boland J., Surface Science Reports **26**, 61-204 (1996)
- [13] Garcia R., Perez R., Surface Science Reports **47**, 197-391 (2002)
- [14] Diebold U. et al., Surface Science **411**, 137-153 (1998)
- [15] Batzill M. et al., Physical Review B **66**, 235401 (2002)
- [16] Besenbacher F. et al., Physical Review B **76**, 205415 (2007)
- [17] Besenbacher F. et al., Physical Review Letters **100**, 236104 (2008)
- [18] Bechstein R. et al., Nanotechnology **20**, 505703 (2009)
- [19] Thornton G. et al., Chemical Society Reviews **37**, 2328-2353 (2008)
- [20] Matthiesen J. et al., ACS Nano **3**, 3, 517-526 (2009)
- [21] Godlewski Sz., Prauzner-Bechcicki J., korespondencja prywatna
- [22] Diebold U. et al., Journal of Physical Chemistry B **104**, 20 (2000)
- [23] Bennett R. et al., Physical Review Letters **82**, 19, 3831-3834 (1999)
- [24] Iwasawa Y. et al., Surface Science **523**, L41-L46 (2003)
- [25] Blanco-Rey et al., Physical Review B **75**, 081402 (2007)

- [26] Bennett R. et al., Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 474224 (2009)
- [27] Gan S. et al., Journal of Physical Chemistry B **105**, 2412-2416 (2001)
- [28] Diebold U., Surface Science **578**, 1-3 (2005)
- [29] Kaden W. et al., Science **323**, 826-829 (2010)
- [30] Matthey D. et al., Science **315**, 1692-1696 (2007)
- [31] Onishi H. et al., Nanotechnology **18**, 084007 (2007)
- [32] Wagner T., Fu Q., Surface Science Reports **62**, 431-498 (2007)
- [33] Sasahara A. et al., Journal of Physical Chemistry B **110**, 13453-13457 (2006)
- [34] Dulub O. et al., Physical Review Letters **84**, 16, 3646-3649 (2000)
- [35] Gan S. et al., Surface Science **475**, 159-170 (2001)
- [36] Iddir H. et al., Physical Review B **72**, 081407(R) (2005)
- [37] Szoko J., Berko A., Vacuum **71**, 193-199 (2003)
- [38] Xu C. et al., Physical Review B **56**, 20 (1997)
- [39] Sanz J. et al., Journal of Physical Chemistry C **111**, 3949-3955 (2007)
- [40] Jak M. et al., Surface Science **474**, 28-36 (2001)
- [41] Suzuki T., Souda R., Surface Science **448**, 33-39 (2000)
- [42] Stone P. et al., Surface Science **433-435**, 501-505 (1999)
- [43] Horcas I. et al., Review of Scientific Instruments **78**, 013705 (2005)
- [44] San-Miguel M. et al., Physical Review Letters **99**, 066102 (2007)
- [45] Michely T. et al., Physical Review Letters **70**, 25, 3943-3946 (1993)
- [46] Ibach H., et al., Surface Science **471**, 80-100 (2001)

Dodatek B

Spis skrótów

CMOS - *Complementary Metal–Oxide–Semiconductor*
STM - *Scanning Tunneling Microscope*
UHV - *Ultra High Vacuum*
SPM - *Scanning Probe Microscopes*
 O_{vac} - *bridging oxygen VACancy*
HTR - *High Temperature Reduction*
VM - *Volmer-Weber growth*
FM - *Frank-van der Merwe growth*
SK - *Stranski-Krastanov growth*
KPFM - *Kelvin Probe Force Microscopy*
QSE - *Quantum Size Effect*
SMSI - *Strong-Metal Support Interaction*
ML - *Monolayer*
LEIS - *Low Energy Ion Scattering*
STS - *Scanning Tunneling Spectroscopy*
XPEEM - *X-ray Photoemission Electron Microscopy*
XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*
LEED - *Low-Energy Electron Diffraction*
AES - *Auger Electron Spectroscopy*
FCC - *Face Centered Cubic*

Dodatek C

Streszczenie

Elektronika molekularna to jedna z najbardziej perspektywicznych dróg rozwoju dla przemysłu elektronicznego. Wyprodukowanie funkcjonujących urządzeń, opierających się na tej koncepcji, jest jednak komplikowane przez wiele fundamentalnych problemów. Spośród nich, kluczowym wydaje się być wykonanie elektrod, które łączyłyby poszczególne elementy nanoobwodu molekularnego [I]. W tym kontekście kwazi-jednowymiarowe metaliczne nanostruktury uformowane na powierzchniach izolatorów bądź półprzewodników są ostatnio szczególnie interesujące i szeroko badane [II,III].

W niniejszej pracy zamieszczono wyniki badań STM metalicznych nanostruktur utworzonych na powierzchni rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Badano proces samoorganizacji Pd oraz Pt po ich naparowaniu w ilości około jednej monowarstwy na powierzchnię substratu utrzymywaną w podwyższonej temperaturze.

Dla wzrostu warstwy Pd dla temperatur bliskich 900 K scharakteryzowano dwa zasadnicze typy struktur o wysokości do 5 nm: płaskie wyspy o wymiarach do 100 nm oraz druty o szerokości do 40 nm i o długości do 200 nm, zorientowane wzdłuż kierunku krystalograficznego [001]. Nanodruty stanowią jednak tylko do 30% procent wszystkich obserwowanych struktur. Pt natomiast dla temperatur bliskich 950 K tworzy klastry o wymiarach do 6 nm i wysokości do 2 nm.

[I] Joachim C. et al., *Nature* **408**, 541-548 (2000)

[II] Szymoński M. et al., *Nanotechnology* **18**, 044016 (2007)

[III] Humphrey D. S. et al., *Nano Letters* **9** (1), 155-159 (2009)

Dodatek D

Abstract

The fabrication methods of the existing semiconductor industry will soon reach their physical limits. The concept of the molecular electronics seems to be a good alternative for future computing technology. Nowadays, constructing the conductive interconnects, providing electric contact with basic elements of the molecular circuits, is a crucial task [I]. Therefore, the growth and self-assembling of metallic nanostructures on semiconductor and dielectric surfaces are one of the most important research trends [II,III].

In this thesis the scanning probe studies, concerning the epitaxial metallic nanostructures formed as a result of submonolayer deposition of platinum and palladium on rutile $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ surface kept in elevated temperatures, are presented.

In case of Pd evaporated on substrate with temperature about 900 K two distinct types of structures with height smaller than 5 nm have been observed: flat-topped pseudohexagonal nanoislands and nanowires up to 200 nm long. Nanowires, parallel to the [001] surface crystallographic direction, represent however less than 30% of all Pd island. For Pt evaporated on $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ kept in 950 K about 1 nm high, metallic clusters with diameters up to 6 nm are formed.

[I] Joachim C. et al., *Nature* **408**, 541-548 (2000)

[II] Szymoński M. et al., *Nanotechnology* **18**, 044016 (2007)

[III] Humphrey D. S. et al., *Nano Letters* **9** (1), 155-159 (2009)