

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Tatiana Zahoranová

Studium růstu bimetallických vrstev metodou XPS

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

Studijní program: Obecná fyzika

2007

Na tomto mieste by som chcela poďakovať vedúcemu mojej bakalárskej práce Doc.RNDr.Václavovi Nehasilovi,Dr. za odbornú pomoc pri vedení bakalárskej práce, neoceniteľné rady, výnimočnú trpezlivosť a ochotu vždy pomôcť.

Ďalej by som chcela poďakovať Igorovi Pišovi a ostatným členom katedry za pomoc pri meraní, vyhodnocovaní a za poskytnuté rady.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 29. 5. 2007

Tatiana Zahoranová

Obsah

1	Úvod	5
2	Súčasný stav problematiky	7
2.1	Bimetalické vrstvy	7
2.1.1	Rast kovovej tenkej vrstvy	8
2.2	Metóda XPS	9
2.2.1	Augerov parameter	11
3	Cieľ práce	12
4	Experiment	13
4.1	Aparatúra	13
4.2	1. Experiment: Rast <i>Ga</i> na Al_2O_3	14
4.3	2. Experiment: Rast <i>Ga</i> na $Rh/\gamma - Al_2O_3$	15
5	Výsledky a diskusia	16
5.1	Rast <i>Ga</i> vrstvy	16
5.1.1	Čistá podložka Al_2O_3	16
5.1.2	Vrstva <i>Rh</i>	17
5.2	Chemické zmeny	18
6	Záver	27
	Literatúra	28
A	Experimentálna aparatúra	29

Název práce: Studium růstu bimetalických vrstev metodou XPS.

Autor: Tatiana Zahoranová

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

e-mail vedoucího: Vaclav.Nehasil@mff.cuni.cz

Abstrakt: Tendencia k miniaturizácii, napr. elektrických obvodov, súčiastok atď. spôsobuje, že sa do popredia dostávajú povrchové vlastnosti pred vlastnosťami objemovými. V poslednom čase môžeme zaznamenať zvýšený záujem o štúdium štruktúrnych, elektronických a chemických vlastností bimetalických systémov. Bimetalické zliatiny majú v súčasnej dobe široké využitie v heterogénnej katalýze, môžu totiž nahradiť katalyzátory tvorené drahými kovmi. V našej práci sme skúmali systém *Ga* napareného na Al_2O_3 a systém *Ga/Rh* na Al_2O_3 metódou XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy). Krok po kroku bol sledovaný rast gália pri naparovaní a následnom ohreve. Úlohou bola analýza elektrónových spektier, vyhodnotenie zmien väzbových energií, intenzít a chemického stavu vzorky. Cieľom práce bolo zo získaných výsledkov vysloviť možné hypotézy rastu naparených vrstiev a možnosti prípadnej interakcie gália s podložkou (oxidácia, redukcia).

Klíčová slova: bimetalické vrstvy, katalýza, galium, fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

Title: XPS study of growth of bimetallic films.

Author: Tatiana Zahoranová

Department: Department of surface and plasma science

Supervisor: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

Supervisor's e-mail address: Vaclav.Nehasil@mff.cuni.cz

Abstract: Tendency to miniaturization of, for example electronic circuit, elements etc., causes that surface properties are becoming even more important than bulk properties. Recently, we can observe increased interest in study of structural, electronic and chemical properties of bimetallic systems. Nowadays, they are widely used in heterogonous catalysis, where they can substitute catalysts comprised of precious metals. In our work we study system of *Ga* deposited onto Al_2O_3 and system *Ga/Rh* on Al_2O_3 by X-Ray photoelectron spectroscopy. The growth of *Ga* during deposition and heating was studied step by step. Our task was the analysis of electron spectra, evaluation of changes of binding energies, intensities and chemical state of studied samples. The goal of the whole work was to express possible hypothesis of growth of vapor deposited layers from the gained results and present possibilities of eventual interaction (oxidation, reduction).

Keywords: bimetallic systems, catalysis, gallium, X-Ray photoelectron spectroscopy

Kapitola 1

Úvod

Povrch kryštalickej pevnej látky môžeme považovať za akúsi poruchu v jej štruktúre. Je to hranica, kde končí periodicita mriežky a začína vákuum alebo iná pevná látka. V prípade kontaktu dvoch pevných látok hovoríme o rozhraní. Fyzikálne vlastnosti povrchu sú teda v mnohom odlišné od vlastností samotnej pevnej látky. Čím viac sa blížime z objemu látky k jej povrchu, tým viac sa narúša jej pravidelná kryštalická štruktúra. Na povrchové atómy totiž z vákua už nepôsobí žiadna sila, ktorá by udržiavala mriežku v pravidelnom tvare. Geometrickú zmenu polohy častíc sprevádza aj zmena v elektrónovej štruktúre látky.

V súčasnej dobe prevláda snaha o konštrukciu stále menších elektronických súčiastok a obvodov, pri ktorých už prevládajú povrchové vlastnosti nad objemovými. Je preto pochopiteľné, že treba venovať zvýšenú pozornosť štúdiu morfológie, ako aj chemického zloženia (ich dôsledkom je napríklad reaktivita s okolím) a ďalších dejov, ktoré nám môžu bližšie objasniť špecifické vlastnosti povrchov. Získané poznatky sa využívajú v mnohých odvetviach fyziky. Ako príklad môžeme uviesť optoelektroniku, polovodičový priemysel (integrované obvody, štúdium rozloženia porúch, tvorbu oxidov), chemický priemysel atď.

Problematika nanášania kovových častíc alebo filmov na podložku, ktorá má zväčša charakter oxidov, hrá v súčasnej dobe dôležitú úlohu v značnom množstve technologicky dôležitých aplikácií. Spomenieme napríklad kov/oxidové katalyzátory, kontakty, plynové senzory a ďalšie využitie môžeme nájsť aj v počítačovom priemysle pri výrobe pevných diskov (podrobnejšie v [1]). Ako príklad si vezmime katalyzátor v aute, kde sa určité škodlivé látky (CO , HC ..) vo výfukových plynoch katalýzou menia na menej škodlivé (CO_2 , H_2O ..). Takýto katalyzátor je vyrobený z jednoliateho keramického alebo kovového nosiča, ktorý má pórovitú štruktúru, s čo najväčším povrchom. Zvnútra je preniknutý katalytickým materiálom, ktorým je najčastejšie ródium (redukcia NO_x na N_2) alebo platina (oxidačná premena CO a HC na CO_2 a H_2O). Tieto kovy vytvárajú na pórovitom povrchu nanometrické čiastočky. Aj keď sa ich oxidačné a redukčné vlastnosti bežne využívajú, ešte stále nepoznáme úplné vysvetlenie všetkých mikroskopických procesov odohrávajúcich sa na povrchu častíc alebo na rozhraní medzi časticou a podložkou.

Depozícia kovov na čistú oxidovú podložku za podmienok ultravysokého vákua poskytuje dobre definované vzorky pre skúmanie fundamentálnych javov odohrávajúcich sa na takto vytvorených povrchoch, ako aj vlastností kovových častíc.

Aby sme mohli štruktúru a zloženie povrchu sledovať, bolo vypracovaných množstvo metód, tzv. metódy povrchovej analýzy. Každá z nich sa zameriava na inú charakteristiku povrchu, takže ich kombináciou môžeme získať veľmi dobrý celkový obraz skúmanej problematiky. K dispozícii máme metódy, ktoré nám poskytujú informácie o kryštalickej štruktúre, o tom, z ktorých prvkov sa povrch skladá, prípadne v akých chemických väzbách sa tieto prvky vyskytujú. Princíp, na ktorom sú založené všetky povrchové metódy spočíva v tom, že pôsobíme na skúmanú vzorku primárnym činidlom (napr. elektróny, fotóny. . .) a analyzujeme signál, vychádzajúci zo vzorky. V krátkosti spomenieme aspoň niektoré z nich. Kryštálovú štruktúru povrchovej vrstvy vzorky môžeme skúmať metódou LEED (Low Energy Electron Diffraction). Ako názov napovedá, je založená na difrakcii pomalých elektrónov na kryštalickej mriežke. Vzniknutý difrakčný obrazec môžeme pozorovať voľným okom alebo kamerou. Informácie o prvkovom zložení povrchu, ako aj hĺbkovú analýzu nám poskytne vysoko citlivá metóda SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov. Zloženie povrchu môžeme skúmať napríklad aj pomocou Augerovej elektrónovej spektroskopie (Auger Electron Spectroscopy), využívajúcej analýzu sekundárnych elektrónov alebo XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), ktorá nám prostredníctvom röntgenového žiarenia podáva informácie o chemickom zložení povrchovej vrstvy. Poslednú spomínanú metódu podrobnejšie vysvetlíme v nasledujúcej kapitole.

Pomocou týchto metód si vieme vytvoriť obraz o stave povrchu, ako napríklad adsorpcie, jeho reakcie s podložkou (môžu vzniknúť zlúčeniny viacerých kovov), či sa na povrchu vytvárajú nejaké pravidelné štruktúry, alebo sa kovové častice zoskupujú do 3D zhlukov, tzv. klastrov. Skúmajú sa vlastnosti týchto vzoriek po zahriatí na vysoké teploty, alebo sú vystavené pôsobeniu plynov (CO , O_2 , atď.), pričom sa sledujú adsorpčné vlastnosti plynov na použitých kovoch.

Štúdium metalických vrstiev má samozrejme aj ekonomické dôvody. Podrobným skúmaním vlastností rôznych kovov a podložiek bude možné nájsť také, ktoré majú podobné, prípadne ešte lepšie alebo v istom zmysle unikátne vlastnosti ako vzácne kovy (použitú napríklad v katalyzátoroch), avšak sú cenovo dostupnejšie.

Kapitola 2

Súčasný stav problematiky

2.1 Bimetalické vrstvy

V poslednom čase môžeme zaznamenať zvýšený záujem o štúdium štruktúrnych, elektronických a chemických vlastností bimetalických systémov, ktoré sa uplatňujú najmä v katalýze, elektrochémii, mikroelektronike a fyzike materiálov. K výskumu týchto ich vlastností používame tzv. modelové systémy, pomocou ktorých sme schopní vysvetliť procesy odohrávajúce sa na povrchu reálnych viaczložkových katalyzátorov. Väčšinou ide o systémy, kde je jeden kov deponovaný na podložke z iného kovu, v poslednom čase sa dostávajú do popredia metódy, pri ktorých sa dva kovy nanesú na inertnú podložku (Al_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 atď.). Druhé menované systémy majú bližšie k reálnym katalyzátorom používaným v praxi a preto sú zaujímavé aj z hľadiska praktických aplikácií [1].

Hlavné úsilie smeruje k porozumeniu javov, ktoré sprevádzajú formovanie vzájomných väzieb medzi kovmi, ako aj vlastností týchto väzieb v závislosti na interakcii kovov a na geometrickej štruktúre ich povrchu. Kovy naparené na podložku môžu totiž tvoriť buď súvislú vrstvu, alebo oddelené ostrovčeky rôznej veľkosti. Veľmi tenké nespojité bimetalické filmy môžu vykazovať chemické a katalytické vlastnosti, ktoré sa výrazne odlišujú od vlastností masívnych kovov, u ktorých je pomer povrchu k objemu malý. Malé čiastočky kovu naparené na podložke sa totiž správajú podstatne odlišne od jednoliateho kovu väčších rozmerov. Inak môže prebiehať adsorpcia plynov na povrchu, schopnosti redukcie a oxidácie sú tiež nezanedbateľne iné. Sme schopní prípravy rozmanitých systémov, vrátane povrchových zliatin, ktoré sa vyznačujú tým, že nie sú stabilné ako objemové ale vyskytujú sa len na povrchu.

Príprava bimetalického systému prebieha napríklad roztavením dvoch kovov, ktoré vytvoria kryštál zliatiny. Tento kryštál potom narežeme do požadovanej orientácie. Ďalšou možnosťou môže byť naparenie kovu na kryštál ďalšieho kovu. Iným spôsobom prípravy je depozícia kovu na inertnú podložku do určitej hrúbky (niekoľko monovrstiev (ML)) a na ňu naparenie druhého kovu. Oba kovy môžu za istých podmienok vytvoriť na podložke zliatinu.

Vo väčšine prípadov vyžaduje štúdium takto pripravených vzoriek podmienky ultravysokého vákua (UHV) s hraničným tlakom približne 10^{-9} Pa. Povrchy su totiž skúmané v nanometrickej škále, kde sú silne ovplyvnené adsorbovanými

molekulami. Často používaný spôsob čistenia je bombardovanie iónmi inertného plynu, napríklad Ar^+ .

Ako sme už v úvode spomínali, aby sme si vytvorili čo najlepší obraz o skúmanom systéme, je výhodné použiť spojenie viacerých metód povrchovej analýzy. Komplexnejšie informácie môžeme získať kombináciou spektroskopickkej (XPS, AES, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy – analýza charakteristických strát elektrónov) atď.) a mikroskopickkej (TEM (Transmission Electron Microscope), STM (Scanning Tunneling Microscopy)) metódy. Zmeny v kryštalickej štruktúre povrchu môžeme pozorovať difrakčnými metódami (LEED, RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) atď.).

Informácie získané analýzou bimetalických systémov sa využívajú taktiež v plynových polovodičových senzoch. Vďaka chemickým reakciám je senzor schopný detekovať určité prvky alebo zlúčeniny v okolí. Na obr. 2.1 (prevzaté z [1]) môžeme vidieť jednoduchú schému takéhoto prístroja, nazývaného MOSFET (metal-oxide-semiconductor-field-effect-transistor). Kovový film je od polovodiča (v našom prípade kryštál Si) oddelený izolačnou vrstvou SiO_2 . Vodivosť polovodičovej časti môžeme meniť pomocou kolmého elektrického poľa. Kov na povrchu je nabitý kladne, čo indukuje záporný náboj v Si kryštále. Následná zmena elektrického poľa vyvolá zmenu vodivosti. Nabíjanie kovovej vrstvy závisí na morfológii povrchu a môže byť charakteristicky ovplyvnené adsorpciou plynov. Tieto polovodičové senzory majú široké využitie pri detekcii výbušných alebo toxických plynov vo vzduchu.

Cieľom výskumu v našej skupine je v súčasnej dobe štúdium systémov $Rh-M$ (M predstavuje jeden z kovov $V, Sn, Cu...$). Metódou XPS sú sledované katalytické vlastnosti ródia a jeho vplyv na reaktivitu spomínaných ďalších kovov. Ako príklad konkrétneho štúdia bimetalickej vrstvy nám môže poslúžiť článok [2], kde autori skúmali rôzne režimy rastu ródia na podložke z Al_2O_3 . Naparovanie prebiehalo za rozdielnych podmienok, hlavnou z nich bola teplota substrátu. Systémy boli analyzované metódami AES, EELS a na záver bola ich štruktúra overená pomocou TEM. Boli zistené podstatné rozdiely v raste vrstvy pri 300 K a 780 K. V prvom prípade sa vytvorila viac-menej súvislá vrstva Rh , zatiaľ čo pri vyššej teplote tvorí kov na povrchu substrátu ostrovčeky. Detailným pochopením morfológie skúmaného systému sme schopní stanoviť jej vplyv na adsorpciu molekúl plynov, čo nájde uplatnenie v už spomínanej katalýze.

Ako ďalší príklad môžeme uviesť článok [3], ktorý sa zaoberá možnosťami redukcie substrátu SnO_2 nanosením Rh vrstvy. Po vystavení vzorky pôsobeniu CO a O_2 bol metódou XPS zároveň študovaný vplyv týchto plynov na systém Rh/SnO_2 . Ako vidíme, ródium je venovaná značná časť výskumu v tejto oblasti. Momentálne sa skúmajú aj kombinácie tohto relatívne známeho kovu s inými (Al, Sn, V , atď.)

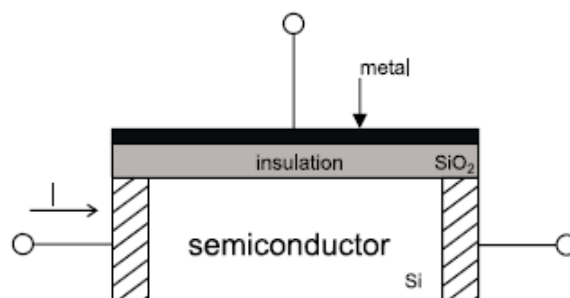
2.1.1 Rast kovovej tenkej vrstvy

Fyzikálne vlastnosti bimetalických vrstiev, ktoré sa využívajú v praktických aplikáciách, sú závislé na štruktúre povrchovej vrstvy. Experimenty ukazujú, že pri príprave naparovaním môže v závislosti na entalpii, povrchovej voľnej energii a

rozmeroch atómov jednotlivých kovov dochádzať k rôznym priestorovým usporiadaniam adsorbovaných atómov. Spojité vrstvy sa napríklad správajú inak ako nespojité ostrovčeky. Preto je nevyhnutné získať čo najviac informácií ako o výslednej morfológii systému tak aj o jej raste. Rast vrstvy naparováním môžeme rozdeliť do štyroch štádií, ktoré sú vo všetkých prípadoch podobné [4]:

1. *Vytváranie jadier (nukleácia)* – vznikajú malé „zárodky“ štatisticky rozložené po povrchu.
2. *Rast jadier a spájanie ostrovčekov*
3. *Zrastanie ostrovčekov* – vytvorí sa viac-menej polospojité sieť.
4. *Zapĺňanie kanálikov*

Počiatkové štádiá, ako aj neskorší vývin a rast vrstvy však môžu byť ovplyvnené rôznymi faktormi. Treba preto dbať na presne definované podmienky prípravy a zohľadniť všetky možné vonkajšie vplyvy. Jedným z nich býva prítomnosť cudzích atómov na povrchu vzorky. Tieto nečistoty, ktoré môžu pochádzať z nedokonale vyčistenej podložky alebo zo zbytkovej atmosféry, sú schopné podstatne ovplyvniť výsledky porušením väzby medzi rastúcou vrstvou a substrátom prostredníctvom zmeny väzbovej energie. Ďalej môžu zasiahnuť do podmienok rastu jadier a vytvárať ďalšie, tzv. sekundárne jadrá na už vzniknutých ostrovčekoch. Nečistoty zo zbytkových plynov sa zabudovávajú priamo do vznikajúcej vrstvy a môžu podstatne ovplyvniť jej vlastnosti ako napríklad merný odpor, magnetické vlastnosti atď. Okrem spomínaných faktorov majú na rast vrstvy nezanedbateľný vplyv aj rýchlosť naparovania a teplota podložky. Podrobnejšie je problematika vytvárania vrstiev vysvetlená v [4], kap. 4, kde sú detailne popísané závislosti a vzťahy podieľajúce sa na tvorbe týchto vrstiev.

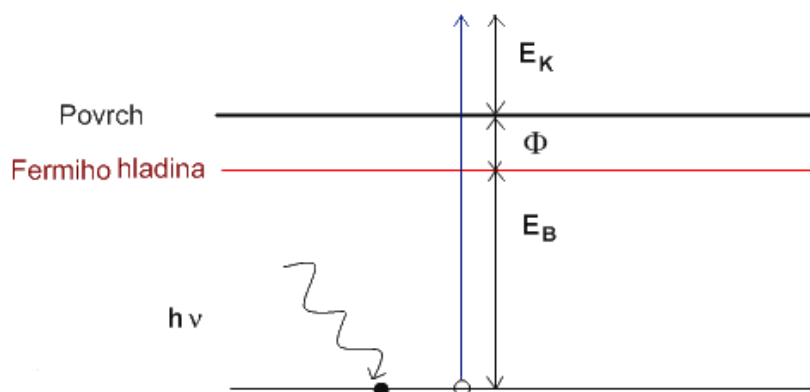


Obrázok 2.1: Schéma polovodičového senzoru MOSFET (prevzaté z [1])

2.2 Metóda XPS

Fotoelektónová spektroskopia (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ako metóda povrchovej analýzy je založená na vonkajšom fotoefekte (fotoemisii). Mäkké röntgenové žiarenie vyvolá po dopade na povrch emisiu elektrónov, ktorých energetické spektrum sme schopní merať. Fotóny majú dostatok energie na excitáciu

elektrónu z niektorej vnútornej hladiny pevnej látky. Uplatňuje sa zákon zachovania energie, môžeme teda kinetickú energiu E_K vyletujúcich elektrónov vyjadriť ako (schematický náčrt môžeme vidieť na obrázku 2.2):



Obrázok 2.2: Schéma vonkajšieho fotoelektrického javu

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.1)$$

kde $h\nu$ je energia zdroja, E_B väzbová energia a ϕ predstavuje výstupnú prácu, ktorú musíme elektrónu dodať, aby sa dostal z Fermiho hladiny do vákuua. Hodnoty väzbových energií sú charakteristické pre jednotlivé látky. Keďže je energia $h\nu$ konštantná, môžeme zo spektra kinetických energií identifikovať elektrónovú štruktúru a tým aj povrchové zloženie vzorky. Je zrejmé, že pravdepodobnosť, že dopadajúce kvantum žiarenia absorbuje elektrón práve na určitej hladine, bude tým väčšia, čím bude na danej hladine elektrónov viac. Nachádza sa tu väčšia hustota obsadených stavov. Merané elektrónové spektrum teda odráža koncentráciu atómov v látke, závisí však aj na účinnom priereze interakcie dopadajúcich fotónov s elektrónmi v látke. Vnútorne hladiny sa zobrazia ako ostré maximá, podľa ich polohy vieme určiť nielen o aký prvok ide, ale aj v akom chemickom stave sa nachádza. Zmenu chemickej väzby látky zaznamenáme ako energetický posuv v spektre a z neho sme schopní stanoviť o aký typ väzby ide. Znalosť chemického stavu vzorky, získaná touto metódou, ju predurčuje k širokému využitiu pri štúdiu organických látok (napr. pri kvalifikácii väzieb uhlíka). Preto je nazývaná aj ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Môžeme povedať, že fotoelektrónová spektroskopia je kvalitatívnou, ale aj kvantitatívnou metódou.

Hĺbka získanej informácie závisí od materiálu a energie zdroja RTG žiarenia. Najbežnejšie sa používajú zdroje, ktorých anódy sú vyrobené z ľahkých prvkov (Mg, Al). Využívajú sa röntgenové spektrálne čiary $K\alpha$ ($MgK\alpha - 1253,6\text{ eV}$,

$AlK\alpha - 1486,6 \text{ eV}$). Hĺbkú informácie môžeme teda pre rôzne druhy látok stanoviť ako $0,5\text{--}2,5 \text{ nm}$ pre kovy, $1\text{--}4 \text{ nm}$ pre oxidy a $4\text{--}10 \text{ nm}$ pre organické látky (podľa [5]). Vidíme teda, že fotoelektrónová spektroskopia je povrchová metóda.

2.2.1 Augerov parameter

Zmena chemického stavu vyvoláva ako posuv fotoelektrónových čiar, tak aj Augerových čiar. Vznik Augerových pík má pôvod v Augerovom jave ([5], kap. 9). Energia vyletujúcich Augerových elektrónov je závislá len na energetickom rozdieli hladín zúčastnených na Augerovom procese a nie na energii zdroja.

Bolo zistené, že súčet kinetických energií Augerových a fotoelektrónových čiar má súvis s chemickým prostredím ionizovaného atómu. Táto skutočnosť môže veľmi dobre poslúžiť ako zdroj informácií ohľadom chemického stavu. V súčasnej dobe sa na zistenie tohto stavu používa modifikovaný Augerov parameter, ktorý nie je závislý na nabíjaní vzorky. Modifikovaný Augerov parameter je podľa [6] definovaný ako:

$$A.P. = E_K(\text{Auger}) + E_B(\text{fotoelektron.}) \quad (2.2)$$

kde $E_K(\text{Auger})$ predstavuje kinetickú energiu vybraného Augerového píku a E_B (*fotoelektron.*) väzbovú energiu jeho príslušného fotoelektrónového píku.

Kapitola 3

Cieľ práce

Pracovná skupina na KFPP sa už dlhšie venuje skúmaniu nesených bimetalických vrstiev na podložke oxidov. Najčastejšie sa jedná o vrstvy ródia v kombinácii s iným kovom. Boli pozorované reakcie *Rh* s *Sn*, *Al* alebo napríklad *V* ([3]). Štúdium reaktivity, predovšetkým adsorpcie *CO* prinieslo výsledky o katalytických vlastnostiach ródia.

Naša práca nadväzuje na tieto predchádzajúce výskumy, je zameraná na štúdium bimetalických vrstiev *Rh* – *Ga*. Vlastnosti a rast ródiovej vrstvy sú už dobre známe, našim cieľom však bolo študovať vlastnosti ródia v kombinácii s dosiaľ pomerne neznámym gáliom. Metódou XPS boli uskutočnené dva experimenty. V prvom prípade bol krok po kroku sledovaný rast gália pri naparovaní na čistú podložku Al_2O_3 . Vzorka bola následne ohriata na teploty 100 °C, 300 °C a 500 °C. Našou úlohou bola analýza elektrónových spektier, porovnanie intenzít Ga píkav a vyhodnotenie zmien väzbových energií, z ktorých sa dá určiť zmena chemického stavu naparovaného gália. Pomocou Augerového parametru sme boli schopní určiť, chemický stav *Ga* na povrchu Al_2O_3 .

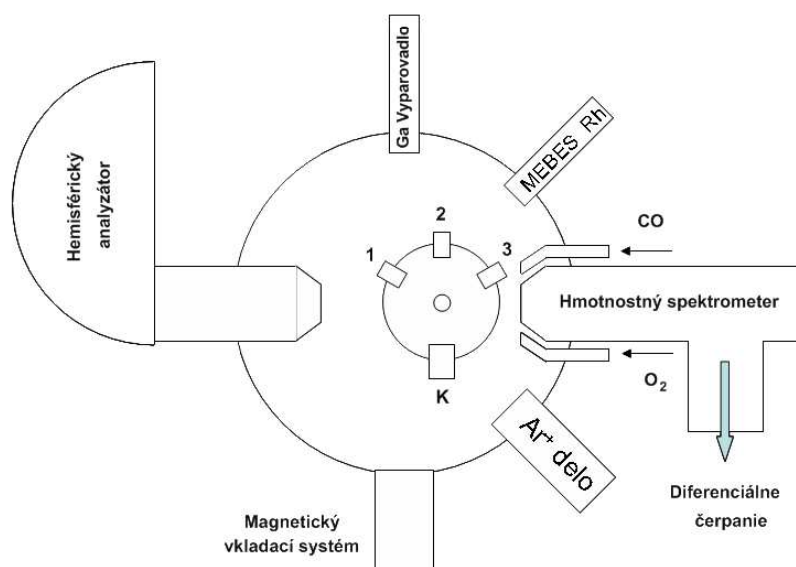
Druhý experiment pozostával z naparenia gália na približne 2 monovrstvy hrubú vrstvu ródia, ktorá bola rovnakým spôsobom nanosená na Al_2O_3 . Nasledoval ohrev ako v prvom prípade. Podobnou analýzou sme sledovali zmeny väzbových energií prítomných prvkov, intenzít a Augerov parameter. Metódou XPS získané spektrá nám poskytnú informácie o prvkovom zložení a chemickom stave povrchu. Avšak skutočnú koncentráciu častíc nie sme schopní určiť, keďže nevidíme morfológiu vzorky. Cieľom celej práce bolo zo získaných výsledkov vysloviť možné hypotézy vývoja naparených vrstiev (napríklad koalescencia – vytváranie ostrovčekov), možnosť oxidácie či redukcie pri interakcii s podložkou.

Kapitola 4

Experiment

4.1 Aparatúra

Experimentálna aparatúra, na ktorej sme realizovali naše merania sa skladá z piatich základných častí (viď. obr. 4.1):



Obrázok 4.1: Schéma aparatúry

- **Vákuový systém**

V priebehu experimentu sú vyžadované podmienky ultravysokého vákua (približne 10^{-8} Pa). Nutnosťou je znížiť parciálne tlaky aktívnych plynov na takú hladinu, aby neznečisťovali povrch a neovplyvňovali experiment. Aparatúra je čerpaná titánovou iónovou výevou. Priestor pre vkladanie vzorky sme vyčerpali systémom rotačnej olejovej a turbomolekulárnej výevy.

- **RTG zdroj**

Ako zdroj röntgenového žiarenia sme používali RTG lampu s dvomi anódami. Elektróny emitované žhavenou katódou vyvolajú po dopade na anódu vznik charakteristického röntgenového žiarenia, ktoré je diskkrétne – čiarové. Podľa materiálu anódy prislúchajú žiareniu spektrá charakteristických čiar. Čiara označovaná ako $K\alpha$ zodpovedá prechodu z hladiny s hlavným kvantovým číslom $n = 2$ na hladinu $n = 1$. V našom prípade používame anódy Mg a Al .

- **Analyzátor s detektorom**

Používali sme hemisférický analyzátor *Specs PHOIBOS 150*. Elektróny emitované zo vzorky sú elektrónovou optikou fokusované na vstupnú štrbinu a prebiehajú dráhu medzi dvoma koncentrickými polguľovými plochami. Po výlete výstupnou štrbinou, ktorá sa nachádza v tej istej rovine ako vstupná, sú zachytené 5-kanálovým detektorom. Napätie na oboch poglobuliach môžeme nastavovať a tým zabezpečiť, že do detektoru dopadnú len elektróny s danou energiou. Postupne prechádzame spektrum energií a zaznamenávame počet dopadnutých elektrónov. Na výstupe počítača dostávame výsledné fotoelektrónové spektrum.

- **Vyparovadlá**

Gálium bolo naparované pomocou Ga vyparovadla, ktoré pozostávalo z cely, v ktorej bolo umiestnené gálium. Táto bola ohrievaná na teplotu približne $700\text{ }^\circ\text{C}$ prostredníctvom žeravených drôtikov.

Vyparovanie ródia bolo uskutočnené zariadením MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source), ktoré je podrobne popísané v [7].

- **Podložka**

Substrát bol pripravený termickou oxidáciou Al fólie s rozmermi $1 \times 1\text{ cm}$. Čistenie prebiehalo v dvoch krokoch. Prvým bolo leštenie pomocou troch leštiacich diamantových pást s rôznou jemnosťou. Proces čistenia pokračoval chemickým leptaním v roztoku „Kynalbritu“. Tento pozostáva z kyseliny H_3PO_4 (78 %), HNO_3 (11 %) a H_2SO_4 (11 %). Po opláchnutí v studenej destilovanej vode boli vzorky prepláchnuté 35% kyselinou HNO_3 a na záver ešte raz ponorené do destilovanej vody. Takto vyčistené hliníkové fólie boli na 24 hodín v peci vystavené teplote $600\text{ }^\circ\text{C}$. Na ich povrchu sa v hrúbke niekoľkých nanometrov vytvorila vrstva γ -aluminy, čo je polykrystalická forma Al_2O_3 .

4.2 1. Experiment: Rast Ga na Al_2O_3

Podložku sme vložili do aparatury pomocou magnetického vkladacieho systému, ktorý sme vyčerpali pomocou kombinácie rotačnej olejovej a turbomolekulárnej vývevy. Druhá spomenutá je schopná pri tlaku v primárnom vákuu približne 10^{-1} Pa dosiahnuť medzný tlak aj 10^{-6} Pa .

Vzorku sme nastavili do správnej polohy a uhla pred analyzátor a RTG zdroj a najprv zmerali celkové široké spektrum podložky. Bolo potrebné očistiť povrch vzorky, ktorý mohol byť kontaminovaný z atmosféry alebo z nečistôt v podložke. Prvým krokom bol ohrev pri 500 °C za čas $t = 5$ min. Následne sme pomocou iónového dela bombardovali vzorku iónmi Ar^+ po dobu $t = 20$ min. Po nastavení vzorky do polohy pre naparovanie gália sme uskutočnili prvé parenie pri teplote 730 °C+RT po dobu $t = 3$ min. Podľa parametrov pri naparovaní Ga známych z predchádzajúcich experimentov sme naparenú vrstvu odhadli na 0,1 ML. Prúd zdroja bol $I = 12,2$ A a tlak v aparátúre $p = 2,6 \cdot 10^{-6}$ Pa. Za rovnakých podmienok sme po ďalších krokoch $t = 3$ min, 8 min, 16 min, 30 min naparili spolu 2 ML. Po každom kroku sme zmerali široké spektrum a vybrané píky. Pri posledných naparovaniach sa Ga vyparovalo ohlo a pri daných podmienkach už nebolo možné dosiahnuť želaný výkon.

Po nastavení vzorky pre ohrev sme ju zohriali na 100 °C, 300 °C, 500 °C (+RT). Po každom ohreve bolo namerané spektrum.

4.3 2. Experiment: Rast Ga na $Rh/\gamma - Al_2O_3$

Do aparátúry bola rovnakým spôsobom vložená druhá vzorka γ -aluminy a odmerané široké spektrum pred a po čistení Ar^+ bombardovaním ($t = 15$ min). Následne sme v dvoch krokoch naparili ródium. Použili sme parametre známe už z predchádzajúcich experimentov vykonaných v laboratóriu. Emisný prúd mal v oboch prípadoch hodnotu $I_{em} = 4.8$ mA a prúd žeravenia katódy $I_{zh} = 4,1$ A. Čas naparovania bol $t = 10$ min, množstvo ródia na povrchu je približne 2 monovrstvy.

Aby sme dosiahli aspoň podobný efekt v naparovaní gália ako v predchádzajúcom experimente, bolo potrebné zvýšiť prúd na zdroji na $I = 13$ A, neskôr na $I = 13,9$ A. Vzhľadom k zmeneným podmienkam pri naparovaní nie sme schopní porovnať hrúbku rastúcej vrstvy s prvým prípadom a tak vo výsledkoch uvádzame čas depozície. Naparovali sme po doby $t = 6$ min, 15 min, 30 min a 45 min. Po prvom naparovaní sme zmenili anódu na Al , aby sa rastúce píky Ga neprekrývali s Augerovými píkami Rh . Zmena energie zdroja totiž spôsobí posun kinetických energií fotoelektrónových spektrálnych čiar, avšak Augerove spektrálne čiary sú na nej nezávislé.

Ďalším procesom bol ohrev na 100 °C, 300 °C a 500 °C (+RT). Po každom procese bolo ako v prvom prípade zmerané fotoelektrónové spektrum vybraných spektrálnych čiar, ako aj spektrum široké.

Kapitola 5

Výsledky a diskusia

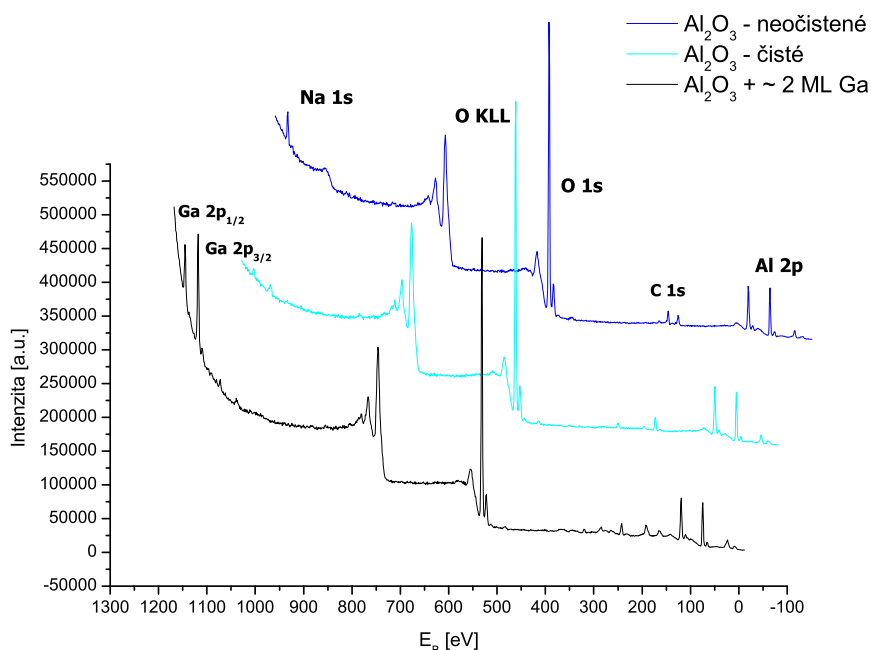
5.1 Rast *Ga* vrstvy

5.1.1 Čistá podložka Al_2O_3

Na obr. 5.1 môžeme vidieť široké spektrum nevyčistenej podložky Al_2O_3 , očistenej podložky a spektrum vzorky po naparení približne dvoch monovrstiev gália. Na získanie týchto spektier bolo použité žiarenia $MgK\alpha$. Maximum spektrálnej čiary kyslíku $O\ 1s$ vidíme v pri energii 531,5 eV, hliník $Al\ 2p$ pri energii 77 eV. Na neočistenej podložke vieme rozoznať okrem najvýraznejších píkov kyslíka a hliníka a ich príslušných Augerových píkav aj napríklad maximá od sodíka $Na\ 1s$ a uhlíka $C\ 1s$, ktoré pokladáme za nečistoty. Tieto však po bombardovaní Ar^+ iónmi zmiznú. Pík $Ga\ 2p_{3/2}$ je dobre vidieť pri energii 1 118 eV. Kvôli nabíjaniu vzorky sme väzbové energie opravili podľa hodnoty píku kyslíka $O\ 1s$, ktorá je v prípade Al_2O_3 531,5 eV.

Podrobne môžeme vidieť vývoj rastu píku $Ga\ 2p_{3/2}$ pre rôzne stupne naparenia a ohrevu na obr. 5.2. Pre prehľadnosť sú jednotlivé spektrálne čiary posunuté nad seba. Môžeme vidieť, že sa poloha píku gália počas vývoja nemenila. Jej priemerná hodnota bola 1 118,6 eV, čo však nezodpovedá presne tabuľkovej hodnote kovového *Ga* [8]. Tento fakt môžu mať na svedomí rôzne faktory, ako napríklad nabíjanie vzorky, interakcia častíc s podložkou, ale aj celkové množstvo deponovaného gália.

Plochy píkov po odčítaní pozadia sme vyniesli v závislosti na procese na obr. 5.3. Pomer intenzity gália ku kyslíku je v grafe 5.4. Z priebehu intenzít je zrejmý rast deponovanej vrstvy gália na podložke. Pri teplote 300 °C môžeme zaznamenať zmeny, z ktorých usudzujeme, že sa môže jednať o morfológický vývoj depozitu. Je možné, že gálium pri naparovaní tvorí na povrchu 3D častice, ale po dodaní energie vo forme tepla začne vytvárať súvislejšiu vrstvu v dôsledku zvýšenia difúzie častíc po povrchu. Avšak vývoj v tomto štádiu nie je z jedného experimentu úplne jasný. Pri 500 °C sme zaznamenali prudký pokles intenzity, ktorý môžeme pripísať koalescencii alebo vyparovaniu gália z povrchu. Táto teplota je blízka teplote, pri ktorej bolo gálium naparované (približne 650 °C). Je známe, že malé častice, ktoré zrejme tento prvok na povrchu tvorí, sa vyparujú pri nižších teplotách ako veľké množstvo látky [4].



Obrázok 5.1: Široké spektrá neočistenej podložky Al_2O_3 , čistej podložky Al_2O_3 a stav vzorky po naparení gália s použitím anódy Mg

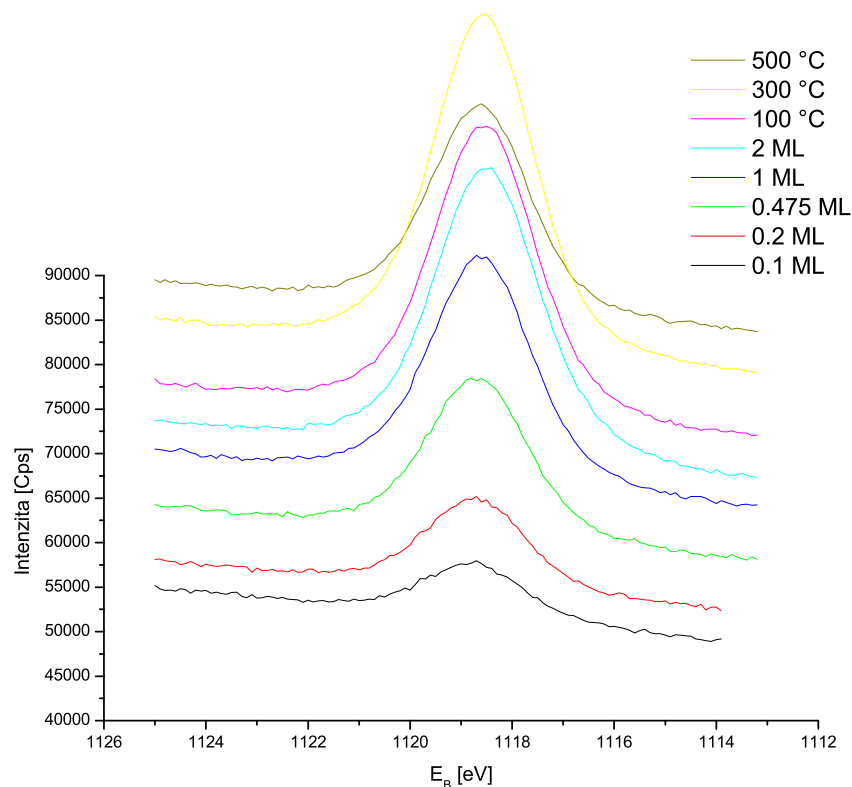
5.1.2 Vrstva Rh

Široké spektrum napareného ródia na podložke Al_2O_3 je na obr. 5.5. Po 10 minútach naparovania sú na povrchu substrátu približne 2 monovrstvy ródia. Ródiový dublet $Rh\ 3d$ môžeme vidieť pri energii asi 310 eV.

Po poslednej depozícii gália sme dostali spektrum z obr. 5.6, pri ktorom sme už použili anódu Al . Píky $Ga\ 2p$ sú pri energii 1 116 eV.

Vývoj rastu píky gália môžeme opäť sledovať v grafe 5.7. V tomto prípade majú väzbové energie hodnotu 1 116,4 eV, čo sa v rámci presnosti merania zhoduje s tabuľkovou hodnotou kovového Ga (1 116 eV).

Jednotlivé veľkosti plôch s odčítaným pozadím sú v závislosti na procese naparovania a ohrevu vynesené v grafe 5.8. Pomer intenzít $Ga\ 2p_{3/2}$ ku $O\ 1s$ je na obr. 5.9. Podľa očakávania tieto hodnoty počas naparovania rastú, pri ohreve mierne klesajú. Mierne odlišné správanie ako v prvom experimente môže byť vysvetlené iným charakterom interakcie deponovaného gália (v tomto prípade rastie na povrchu ako kov). Tejto problematike sa budeme bližšie venovať v nasledujúcom odstavci. Vývoj veľkosti plôch ródiových píkov je vynesené v grafe 5.10. Na krivke vidíme zlom v mieste, kde sme zmenili anódu z Mg na Al . Pomer intenzít $Rh\ 3d$



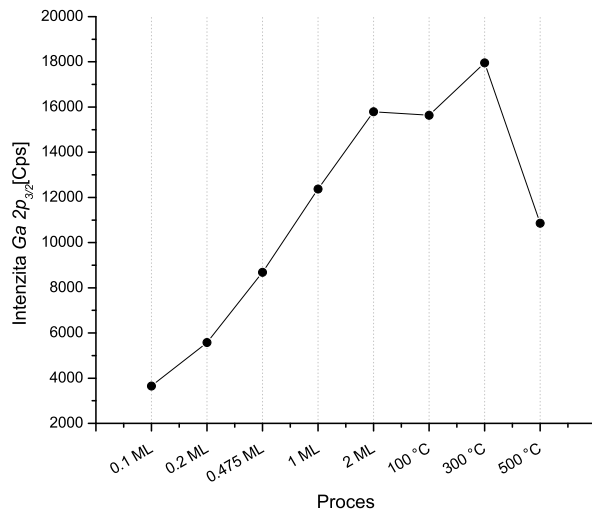
Obrázok 5.2: Vývoj píku $Ga\ 2p_{3/2}$ pre rôzne hrúbky napareného gália a teploty ohrevu

ku $O\ 1s$ je v grafe 5.11. S rastom deponovaného množstva gália pri napařovaní môžeme pozorovať mierny pokles intenzity ródia, avšak pri teplote ohrevu 500 °C sme zaznamenali tento pokles oveľa prudší. Toto správanie pravdepodobne zodpovedá koalescencii, ktorá je pri tejto teplote pri ródii známym javom [4]. Vyniesli sme pomer intenzít gália k ródii v závislosti na jednotlivých krokoch. Nachádza sa v grafe 5.12.

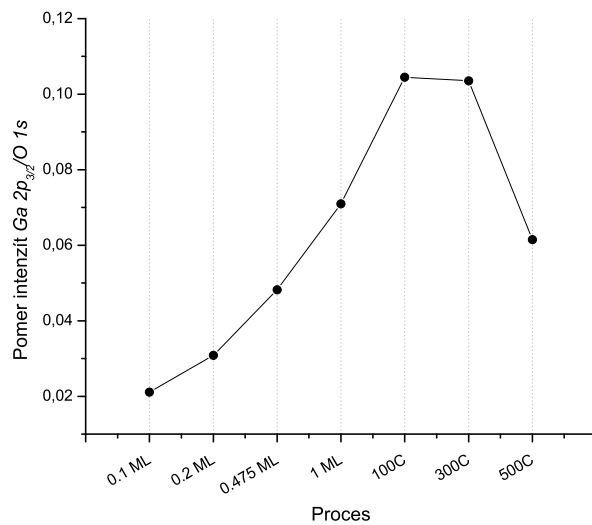
Na obrázku 5.13 uvádzame pre porovnanie spektrá valenčných pásov čistej podložky Al_2O_3 , stav po napaření gália a tretie zobrazuje valenčné spektrum po napaření ródia. Zatiaľ čo v prvých dvoch prípadoch má spektrum neurčitý tvar, pretože ide o nevodiče, pri ródii vidíme ostrý pík charakteristický pre d -kovy. Fermiho medza je podľa predpokladov na nulovej hodnote.

5.2 Chemické zmeny

Chemický stav vzorky sme charakterizovali pomocou hodnôt Augerových parametrov (2.2) pre oba experimenty a štádiá rastu $Ga\ 2p_{3/2}$ píkov. Sčítali sme hod-



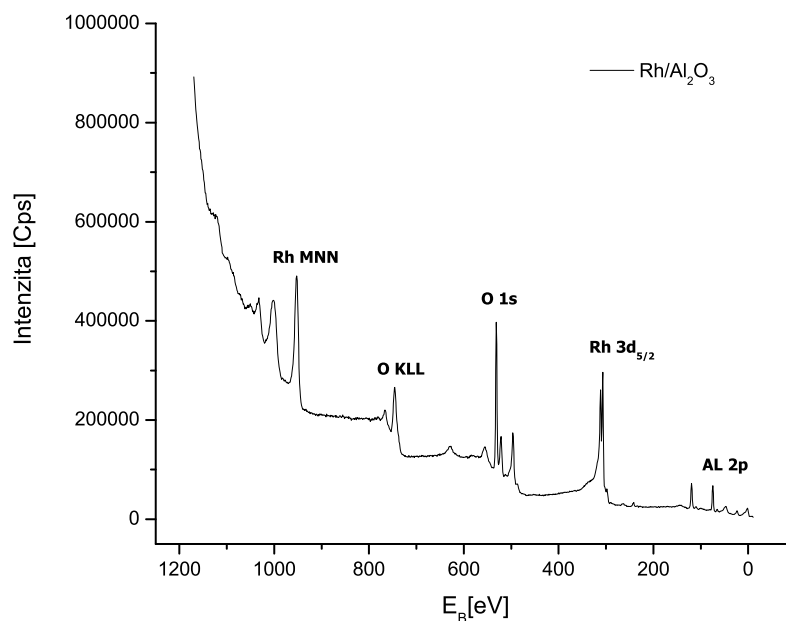
Obrázok 5.3: Intenzita $Ga\ 2p_{3/2}$ vynesená v závislosti od procesu



Obrázok 5.4: Pomer intenzít gália $Ga\ 2p_{3/2}$ a kyslíku $O\ 1s$ vynesená v závislosti od procesu

noty kinetických energií Augerových a väzbových energií fotoelektrónových čiar a porovnali ich s experimentálne zistenými z [8]. Zmeny hodnôt Augerových parametrov v závislosti od procesu naparovania a ohrievania sú pre oba experimenty zobrazené v grafe 5.14. V prvom prípade sa všetky hodnoty veľmi dobre zhodujú s hodnotou, ktorá zodpovedá oxidu gália Ga_2O_3 (2 180,1 eV) [8]. Výchylky sú len v rámci presnosti merania. Priemerná hodnota Augerovho parametra je v prvom prípade 2 179,9 eV.

V druhom prípade, až po teplotu ohrevu 100 °C, hodnota A.P je 2 183 eV.

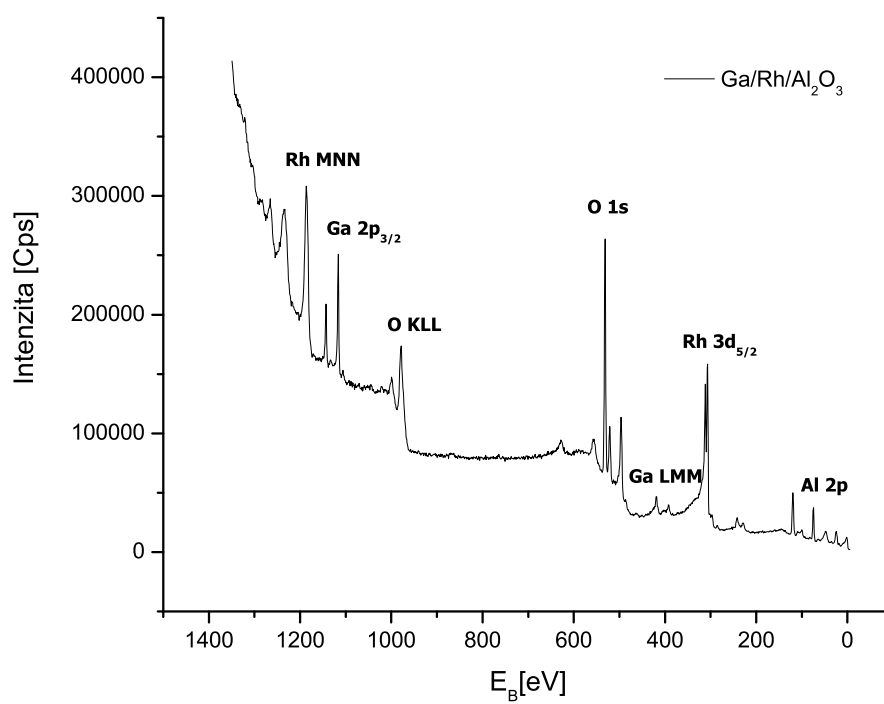


Obrázok 5.5: Široké spektrum po naparení približne 2 monovrstiev *Rh* na Al_2O_3 s použitím anódy *Mg*

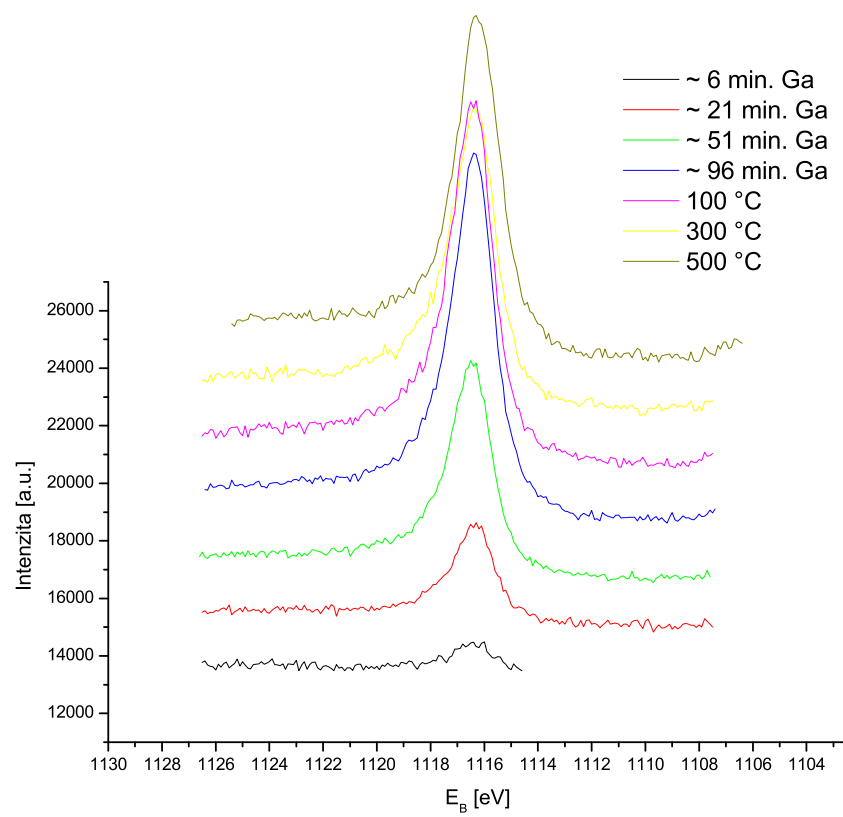
Porovnaním s [8] môžeme predpokladať, že gálium má charakter kovu. Pri teplote 300°C stupňov Augerov parameter hodnotu $2180,8\text{ eV}$, čo opäť prezrádza, že by mohlo ísť o oxid gália.

Dosiahnuté výsledky môžeme porovnať s experimentom v [9], kde autori skúmali chemický stav gália nanoseného na podložke silikónu (1 0 0) metódami XPS, SIMS a TEM. Silikón bol pred depozíciou gália na povrchu zoxidovaný. Gálium na tomto povrchu rástlo už ako oxid gália a bolo zistené, že po jeho nanosení sa na podložke *Si* už nenachádza vo forme oxidu. Naša práca potvrdzuje redukčné vlastnosti gália na podložke Al_2O_3 , avšak nie je ho dostatočné množstvo, aby sme mohli dosiahnuť úplnú redukciiu podložky.

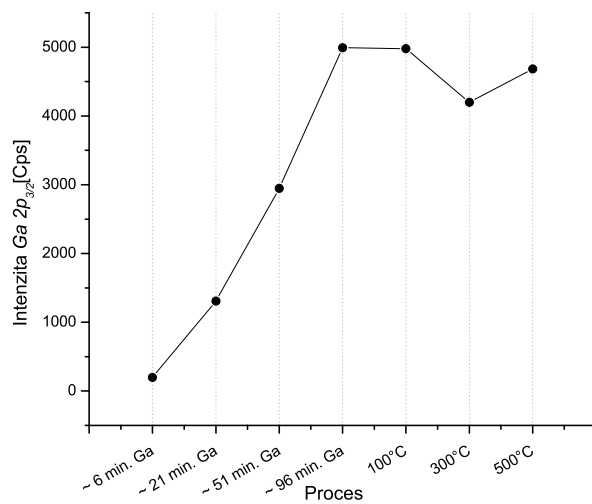
K vytvoreniu si lepšieho obrazu charakteru povrchu nám môžu poslúžiť hodnoty entalpií oboch kovov ($\Delta h_{Ga} = 256,1\text{ KJ/mol}$, $\Delta h_{Rh} = 495,4\text{ KJ/mol}$). Z nižšej hodnoty entalpie gália môžeme usúdiť, že segreguje na povrchu ródia. Dôsledkom môže byť to, že ródium zabraňuje gáliu v oxidácii. Po zohriatí na vysokú teplotu predpokladáme koalescenciu ródia, ktorá umožní kovovému *Ga* reakciu s povrchom a následnú oxidáciu.



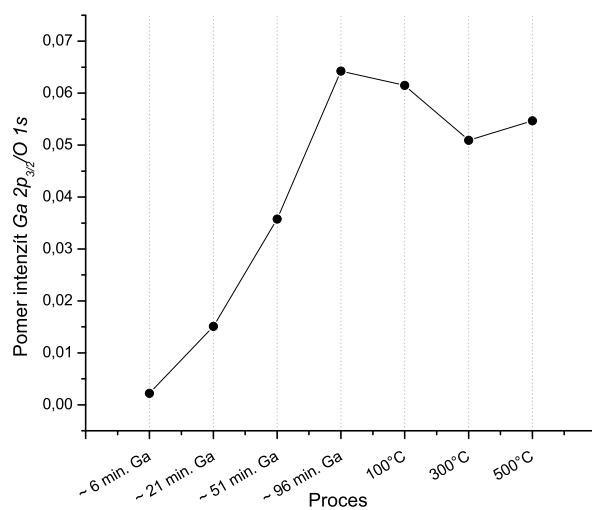
Obrázok 5.6: Široké spektrum *Rh* na Al_2O_3 po naparení gália s použitím anódy *Al*



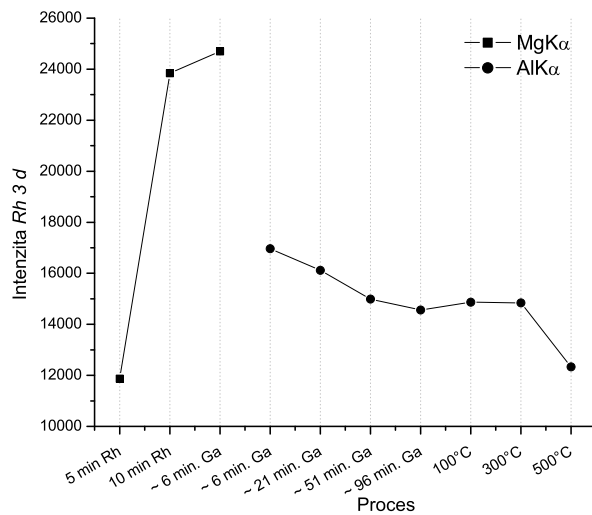
Obrázok 5.7: Vývoj píku $Ga\ 2p_{3/2}$ pre rôzne hrúbky napareného gália a teploty ohrevu



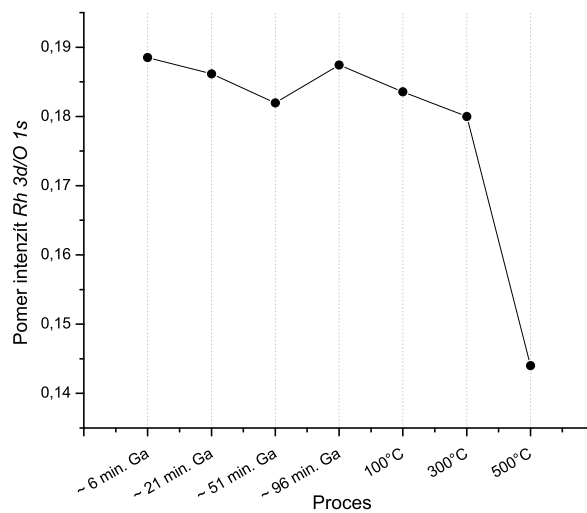
Obrázok 5.8: Intenzita $Ga\ 2p_{3/2}$ vynesená v závislosti od procesu pre druhý experiment



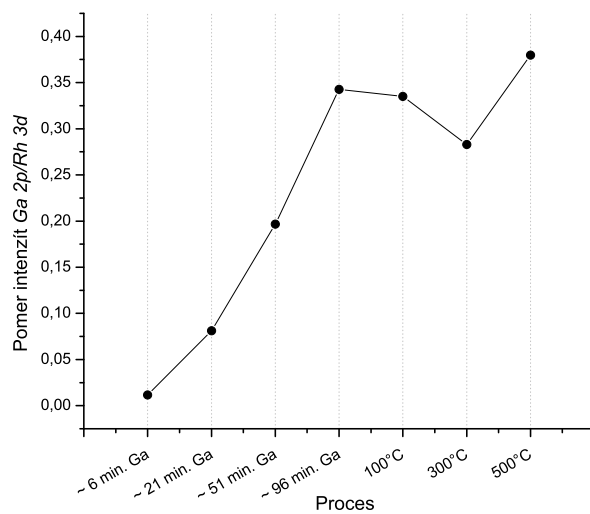
Obrázok 5.9: Pomer intenzít gália $Ga\ 2p_{3/2}$ a kyslíku $O\ 1s$ vynesená v závislosti od procesu pre druhý experiment



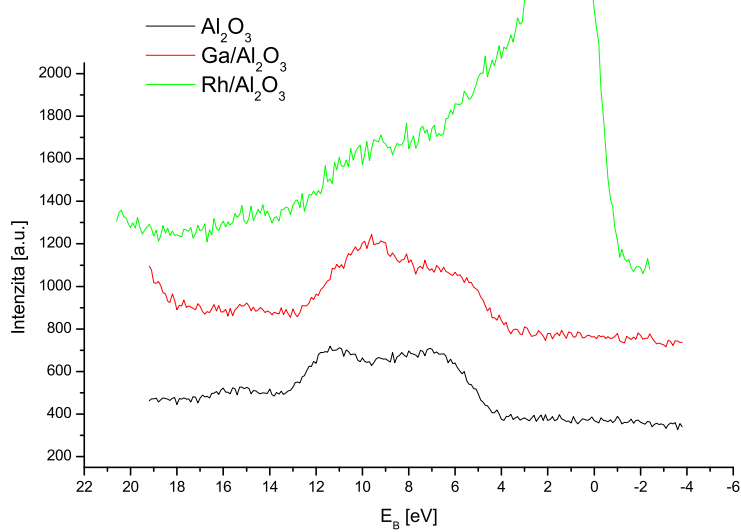
Obrázok 5.10: Závislosť intenzity $Rh\ 3d$ na jednotlivých procesoch



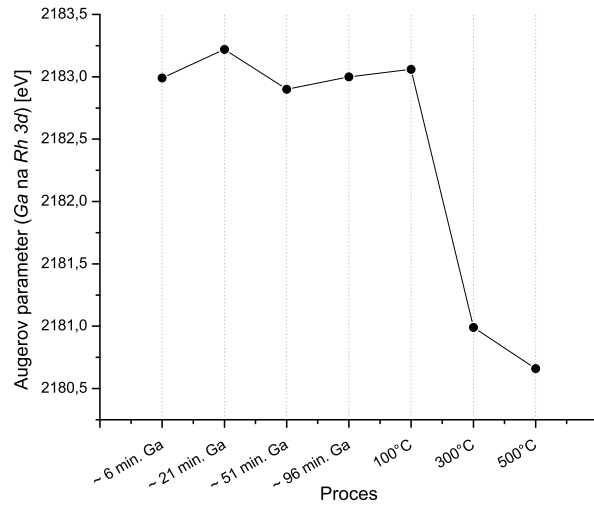
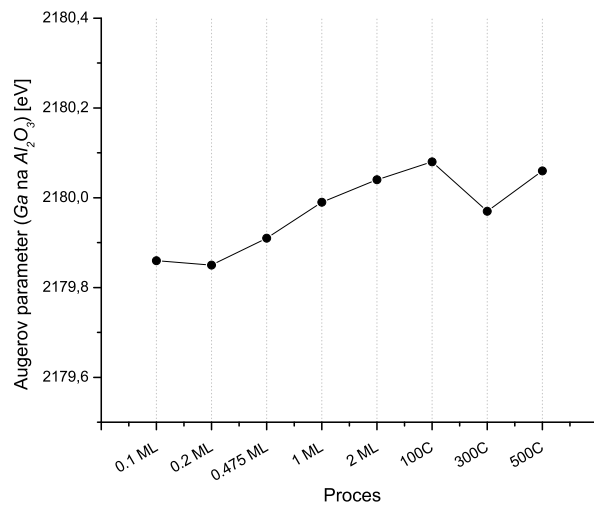
Obrázok 5.11: Pomer intenzít $Rh\ 3d_{5/2}$ a kyslíku $O\ 1s$ vynesená v závislosti na procese



Obrázok 5.12: Pomer intenzít gália $Ga\ 2p_{3/2}$ a ródia $Rh\ 3d_{5/2}$ na jednotlivých procesoch



Obrázok 5.13: Valenčné pásy



Obrázok 5.14: Hodnoty Augerových parametrov v závislosti na procese pre oba experimenty

Kapitola 6

Záver

V našej práci sme sa zaoberali štúdiom rastu vrstvy *Ga* na Al_2O_3 a *Ga* na Rh/Al_2O_3 metódou fotoelektrónovej spektroskopie. V prvom prípade bolo gálium na podložku Al_2O_3 deponované *Ga*-vyparovadlom v hrúbke 2 monovrstiev. Krok po kroku bol sledovaný jeho rast a vývoj počas ohrevu na 100 °C, 300 °C a 500 °C (viď obr. 5.2). Nebola zaznamenaná zmena väzbovej energie E_B . Namerali sme hodnotu $E_B = 1\,118$ eV. Rast deponovaného gália môžeme dobre vidieť aj z veľkostí plôch *Ga* $2p_{3/2}$ pík (obr. 5.3). Podľa výsledkov dochádza pri ohreve na 300 °C k morfológickým zmenám na povrchu. Podrobnejšie sú rôzne možnosti prebrané v kapitole 5.

Chemický stav vzorky sme vyhodnocovali pomocou Augerového parametra. Namerané výsledky ukazujú, že gálium rastie na podložke Al_2O_3 ako oxid (A.P. je vyneseny na obrázku 5.14).

V druhom experimente sme vrstvu *Ga* naparovali na vrstvu *Rh* (≈ 2 ML) naparenú na γ -alumine. Doba naparovania gália bola 90 min. Opäť bol sledovaný rast a parametre napareného gália *Ga* $2p_{3/2}$ (obr. 5.7). V tomto prípade mala väzbová energia priemernú hodnotu 1 116,4 eV, čo zodpovedá tabuľkovej hodnote spektrálnej čiary kovového *Ga* $2p_{3/2}$. Rozdiely od prvého prípadu sú pravdepodobne spôsobené odlišnou interakciou s podložkou, ako aj množstvom naneseného gália. Podľa hodnôt Augerového parametra je zrejme, že na vrstve kovového ródia rastie gálium ako kov. Prejavujú sa tu už dobre známe redukčné vlastnosti ródia ([3]), ktoré sa využívajú v katalýze. Po zahriatí na 300 °C však dochádza k oxidácii, čo potvrdzuje aj Augerov parameter. Jeho hodnota 2 180,8 eV je zrovnateľná s hodnotou v prvom prípade (2 179,9 eV). Pozorované výsledky potvrdzujú redukčné vlastnosti gália ([9]) aj pre substrát Al_2O_3 . Pri 500 °C bol pri vrstve *Rh* pozorovaný značný pokles intenzity. Tieto výsledky podporujú už v iných prácach zistený fakt, že po zahriatí na vysoké teploty (≈ 500 °C) dochádza ku koalescencii ródia.

Na potvrdenie našich teórií a hypotéz ohľadom rastu a vývoja morfológie povrchu by bolo potrebné štúdium vzorky aj pomocou iných metód (TEM atď.). Metóda XPS nám poskytla cenné informácie ohľadom systému *Ga/Rh/Al₂O₃*, avšak pre jeho podrobnejšie poznanie budú potrebné ďalšie experimenty.

Literatúra

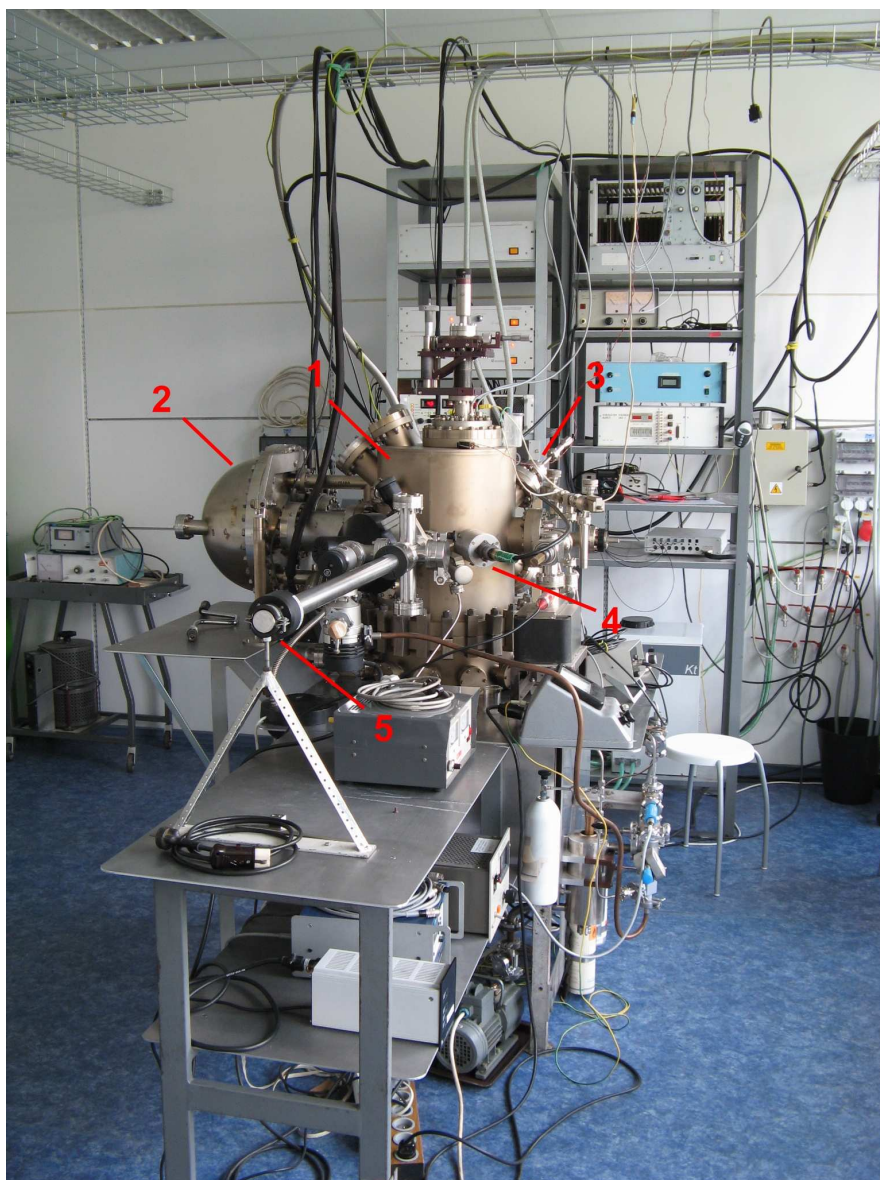
- [1] Freund H.–J.: *Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics*, Surface Science **500** (2002) 271-299.
- [2] Nehasil V., Lykhach Y.: *Characterisation of Rh films deposited onto Al₂O₃ substrate by means of electron spectroscopy*, Vacuum **63** (2001) 83–89.
- [3] P. Hanyš, P. Janeček, V. Matolín, G. Korotcenkov, V. Nehasil: *XPS and TPD study of Rh/SnO₂ system—Reversible process of substrate oxidation and reduction*, Surface Science **600** (2006) 4233–4238.
- [4] Eckertová L.: *Physics of thin films*, SNTL, Publishers of Technical Literature, Prague, 1986.
- [5] Eckertova L.: *Experimentální metody fyziky pevných látek*, MFF UK, Praha, 1982.
- [6] Brigs D., Seah M. P., editori: *Practical Surface Analysis*, Second edition, John Wiley & Sons, Chichester, England 1990.
- [7] V. Nehasil, K. Mašek, O. Moreau, V. Matolín: *Miniature electron bombardment evaporation source: Evaporation rate measurement*, Czechoslovak Journal of Physics **47** (1997) 261–360.
- [8] National Institute of Standards and Technology [online]. 01/10/2000 . c2003 , 07/30/2003 [cit. 2007-05-26]. Dostupný z WWW : < [http : //srdata.nist.gov/xps/main_s_earch_m_enu.htm](http://srdata.nist.gov/xps/main_s_earch_m_enu.htm) > .
- [9] Imhoff L., Heinz O., Gauthier V., Marco de Lucas C., Bourgeois S.: *Chemical characterization of gallium droplets grown by LP-MOCVD*, Surface Science **253** (2006) 2820–2824.

Dodatok A

Experimentálna aparatúra

Na obrázku A.1 môžeme vidieť fotografiu aparatúry. Číslo pri jednotlivých častiach znamenajú:

1. Vákuový systém (recipient)
2. Hemisférický analyzátor
3. Gáliové a ródiové vyparovadlo
4. Ar^+ delo
5. Magnetický vkladací systém



Obrázok A.1: Fotografia experimentálnej aparatúry.