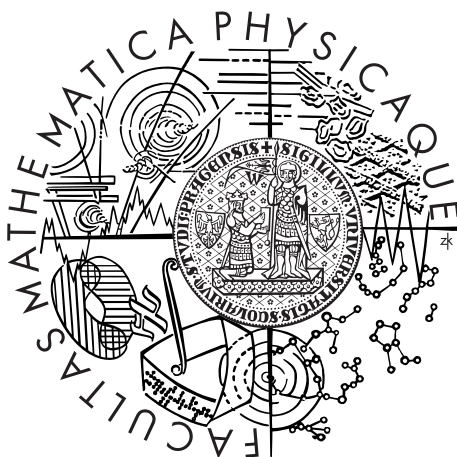


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Romana Pavlíková

Příprava a charakterizace tenkých epitaxních vrstev oxidu wolframu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2013

Děkuji vedoucímu své diplomové práce Doc. Karlu Maškovi za jeho odborné vedení, cenné rady, čas, který mi věnoval, a především trpělivost. Mé díky patří také kolegům z laboratoře za jejich všestrannou pomoc při měření. A v neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům, bez jejichž podpory by tato práce jen těžko vznikla.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 12.4. 2013

Podpis autorky

Název práce: Příprava a charakterizace tenkých epitaxních vrstev oxidu wolframu

Autor: Bc. Romana Pavlíková

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Tenké epitaxní vrstvy oxidu wolframu byly připraveny metodou vakuového napařování na povrchy monokrystalů Pd(111), Cu(111), Cu(110) a Cu(100) a studovány metodami RHEED, XPS a AFM. Depozice probíhala při teplotách substrátu 300 °C – 400 °C v UHV nebo v kyslíkové atmosféře. Jako optimální podmínky pro depozici se ukázala teplota 400 °C a kyslíková atmosféra. Takto připravené tenké vrstvy jsou epitaxní a jen částečně redukované. Na povrchu Pd(111) a Cu(111) vznikla vrstva skládající se ze dvou fází: téměř atomárně rovné fáze s epitaxní rovinou (100) a fáze tvořené třídimenzionálními částicemi s epitaxní rovinou (111). Vrstva deponovaná na Cu (100) se skládala také z dvou fází: hladké vrstvy s epitaxí (100) a samoorganizované 1D struktury ve směrech Cu[010] a Cu[001]. Na povrchu Cu(110) pak vznikla pouze samoorganizovaná struktura ve směru Cu[1 $\bar{1}$ 0]. Byly studovány možnosti oxidace deponovaných částečně redukovanych vrstev pomocí radiofrekvenčního plazmatu kyslíku, vystavení vrstvy vlivu O₂ za zvýšené teploty a vystavení působení atmosféry. Byla také zkoumána teplotní stabilita systému WO₃/Cu(110) až do teploty 620 °C.

Klíčová slova: oxid wolframu, modelový systém, epitaxe

Title: Preparation and characterization of tungsten oxide epitaxial thin films

Author: Bc. Romana Pavlíková

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Tungsten oxide thin films were prepared by vacuum evaporation on surfaces of Pd(111), Cu(111), Cu(110) and Cu(100) single crystals and studied by RHEED, XPS and AFM methods. The tungsten oxide deposition was done at temperatures from 300 °C to 400 °C in UHV or in oxygen atmosphere. The best deposition conditions — substrate temperature of 400 °C and oxygen atmosphere — were found resulting in growth of epitaxial and only partially reduced thin films. Thin films grown on the Pd(111) and Cu(111) surfaces consisted of two phases: a nearly atomically flat phase with (100) epitaxial plane and a phase formed by three dimensional particles with (111) epitaxial plane. Thin film deposited on Cu(100) also consisted of two phases: a flat film with (100) epitaxial plane and self-organised 1D structures parallel to Cu[010] and Cu[001] directions. Thin film prepared on the Cu(110) surface contained solely 1D structures parallel to Cu[1 $\bar{1}$ 0] surface direction. Capability of the partially reduced thin films for oxidation was studied. We applied oxidation using RF oxygen plasma, O₂ exposure at elevated temperature and exposure to atmosphere. Thermal stability of the WO₃/Cu(110) system was also investigated by heating up to 620 °C.

Keywords: tungsten oxide, model system, epitaxy

Obsah

1	Úvod	2
1.1	Praktické využití oxidu wolframu	2
1.2	Struktura oxidu wolframu	3
1.3	Popsané epitaxní systémy	3
1.4	Cíle práce	4
2	Teoretické základy použitých experimentálních metod	5
2.1	Fotoelektronová spektroskopie	5
2.1.1	Spektrum hladiny W4f	9
2.2	Elektronová difrakce	11
2.2.1	Elektronová difrakce na odraz	15
2.2.2	Metoda subpixelové detekce	16
2.3	Mikroskopie atomárních sil	17
3	Experimentální vybavení a postupy	20
3.1	Aparatura RHEED	20
3.2	Iontový bombard	21
3.3	Ohřev v UHV	22
3.4	Vakuové napařování	23
3.5	Radiofrekvenční plazmová oxidace	23
3.6	Použité programy	24
4	Výsledky	25
4.1	Použité substráty a jejich příprava	25
4.2	Systém $WO_{3-x}/Pd(111)$	29
4.3	Systém $WO_{3-x}/Cu(110)$	33
4.4	Vliv teploty substrátu během depozice na vlastnosti tenké vrstvy	37
4.5	Vliv kyslíkové atmosféry při depozici na redukci vrstvy	40
4.6	Vliv materiálu a orientace substrátu na krystalickou strukturu vrstvy	41
4.7	Možnosti omezení redukce již deponované vrstvy	44
4.7.1	Radiofrekvenční oxidace	44
4.7.2	Expozice O_2	46
4.7.3	Vystavení vlivu atmosféry	47
4.8	Teplotní stabilita systému $WO_{3-x}/Cu(110)$	49
5	Závěr	51
	Seznam použité literatury	54

1. Úvod

Fyzikálně chemické vlastnosti pevných látek mají velký význam pro vědu i technologické obory. Oxidové vrstvy patří k běžným substrátům pro velké množství laboratorních i technických aplikací. Vrstvy oxidu wolframu jsou využívány zejména jako katalyzátory [1] a senzory [2], které hrají významnou roli v ochraně životního prostředí. Je neoddiskutovatelné, že se jedná o velmi aktuální téma.

I přesto, že je oxid wolframu běžně používán v praxi, nejsou zcela objasněny principy, na kterých většina jeho aplikací funguje. Reálné katalyzátory mají běžně podobu prášku. Je tím získán z poměrně malého množství materiálu relativně velký povrch, který je aktivní. Takový systém je však pro jakýkoli detailní popis příliš složitý. Současné poznání bylo dosaženo především empiricky, metodou pokus-omyl. Je proto na místě se tomuto materiálu věnovat v základním výzkumu. Pro ten jsou vhodné metody fyziky povrchů, která se mimo jiné zabývá přesně definovanými modelovými systémy, se kterými je pracováno v ultravakuových podmínkách (UHV – ultra high vacuum). Tím je dosaženo podrobných znalostí o struktuře, chemickém složení a morfologii systému.

1.1 Praktické využití oxidu wolframu

Oxid wolframu je běžně používán ve třech základních aplikacích. Jednou z nich jsou tzv. chytrá okna, která využívají elektrochromické vlastnosti oxidu wolframu [3]. Ten v závislosti na přiloženém napětí, má-li možnost reagovat s ionty (H^+ , Li^+ ...), významným způsobem mění své optické vlastnosti. Jde zejména o propustnost, která se může pohybovat v rozmezí 15 % – 80 % pro vlnové délky 0,4 μm – 1 μm . Význam má tato aplikace především v subtropických a tropických oblastech, kde by tím mohlo být dosaženo značné úspory energie díky omezení používání klimatizace.

Jak bylo zmíněno výše, oxid wolframu nachází uplatnění také na poli katalýzy. Elektroda z tohoto materiálu je například používána při fotoelektrolýze vody [4], během které je produkován vodík a účinnost tohoto procesu je lepší než za použití běžných solárních panelů. Tento proces má potenciál masového využití v budoucnosti, vzhledem k vývoji vodíkových palivových článků. Oxid wolframu může také sloužit

k redukci škodlivého NO [5], dehydrogenaci alkoholů [6] a mnoha dalším reakcím.

Třetí základní oblast využití je již zmíněná sensorika. Oxid wolframu je konduktometrický senzor. Jeho základem je elektroda, která při kontaktu s detekovaným plynem změní vodivost. Byla již popsána detekce sulfanu H₂S [7], oxidů dusíku [8], amoniaku [9] a dalších.

1.2 Struktura oxidu wolframu

Oxid wolframu nabývá různých stabilních forem od polovodivého WO₂ přes různé mezistavy až k nevodivému WO₃. Krystalickému WO₂ přísluší monoklinická soustava, struktura je podobná MoO₂. WO₃ v závislosti na teplotě krystalizuje v pěti různých formách [10]. Tyto struktury se skládají z deformovaných osmistěnnů v jejichž středu se nachází atom wolframu a ve vrcholech je šest sdílených atomů kyslíku vázaných k wolframu iontovou vazbou. Pro nás nejzajímavější je monoklinická soustava, jejíž podobu nabývá WO₃ v rozmezí teplot 17 °C – 330 °C. Ta je svými parametry natolik blízká soustavě kubické, že ji lze popsat jako strukturu pseudokubickou podobnou struktuře ReO₃. V té krystalizuje také většina mezistavů, jinak řečeno redukovaný WO₃.

V případě redukce WO₃ dochází ve struktuře ke vzniku kyslíkových vakancí. Tato místa jsou pak katalyticky aktivní a mají zásadní vliv na vodivost [11]. Jejich ovlivnění dopanty a plyny adsorbovanými z atmosféry způsobuje změnu vlastností oxidu wolframu, a právě proto jde o tak perspektivní materiál.

1.3 Popsané epitaxní systémy

Způsobů, jak připravit tenkou vrstvu oxidu wolframu je mnoho (magnetronové napařování, sol-gel, usazování chemických par, vakuové napařování). Výsledek málokteré metody však splňuje nároky kladené na modelový systém. I přesto bylo již popsáno několik epitaxních systémů.

Jde například o nanočástice oxidu wolframu vzniklé oxidací wolframových nanočástic [12], tenkou vrstvu napařenou na α -Al₂O₃ [13], systém nanodrátů získaný kondenzací chemických par na povrchu slídy [14] a tenkou vrstvu vzniklou

plazmatickou oxidací povrchu monokrystalu wolframu [15]. Nevýhodou systému nanodrátu na slídě a tenké vrstvy deponované na safír je nevodivá podložka. Ta zásadním způsobem zužuje okruh metod, kterými je možné vzorek zkoumat. Tenká vrstva připravená na monokrystal wolframu je pak sice epitaxní, ale její hrubost je v řádu nanometrů a navíc je silně redukována.

1.4 Cíle práce

Cílem práce je vytvoření ideálního modelového systému oxidu wolframu, který by měl podobu tenké a atomárně rovné epitaxní vrstvy stechiometrického WO_3 . Jak bylo zmíněno výše, stechiometrický WO_3 je nevodivý, vrstva proto musí být velmi tenká a deponovaná na vodivou podložku, aby bylo omezeno nežádoucí nabíjení v průběhu experimentu.

Diplomová práce navazuje na bakalářskou práci autorky, která se zabývala vlivem teploty substrátu na strukturu tenkých vrstev oxidu wolframu. Vrstvy byly připravovány oxidací monokrystalu wolframu v kyslíkovém radiofrekvenčním plazmatu. Nebylo ale dosaženo očekávaného výsledku hladké a tenké epitaxní vrstvy. Proto bylo navázáno touto prací, která si klade za cíl přípravu modelového systému tenké vrstvy oxidu wolframu metodou vakuového napařování. Snaha o dosažení kvalitních výsledků byla realizována především variací parametrů depozice – teploty substrátu, jeho materiálu a povrchové orientace a atmosféry, ve které depozice probíhala. Struktura vrstev byla studována metodou RHEED (reflection high-energy electron diffraction), informace o chemickém stavu zprostředkovala metoda XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) a morfologie byla zkoumána metodou AFM (atomic force microscopy).

Bude-li dosaženo depozice ideálního modelového systému, je dalším krokem jeho dopování některým z přechodových kovů, které v sensorice ukázaly významný vliv na citlivost a selektivitu oxidu wolframu.

2. Teoretické základy použitých experimentálních metod

2.1 Fotoelektronová spektroskopie

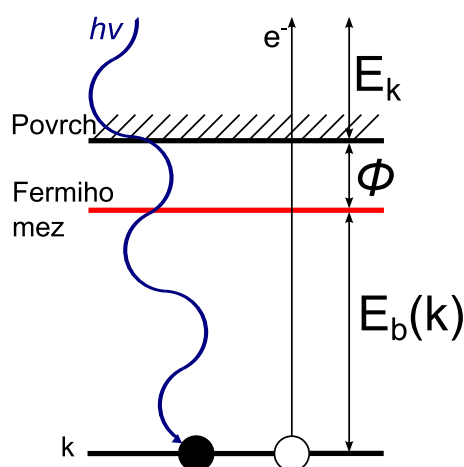
Metody fotoelektronové spektroskopie (PES – photoelectron spectroscopy) jsou v dnešní době jedny z nejpoužívanějších k určení chemického složení povrchu pevných látek. Fungují na principu fotoefektu, za jehož vysvětlení [16] byl Albert Einstein roku 1921 odměněn Nobelovou cenou.

Fotoefekt probíhá následujícím způsobem: elektromagnetické záření dopadá na povrch vzorku, kde dochází k předání jeho energie elektronům ozářených atomů. Je-li tato energie dostatečná, nastane fotoemise elektronu do vakua. Schéma tohoto procesu je naznačeno na obrázku 2.1. Z něj jednoduše vychází základní bilanční rovnice:

$$h\nu = E_B + E_k + \phi \quad (2.1)$$

kde $h\nu$ je energie fotonů dopadajícího záření, E_B vazebná energie, E_k kinetická energie emitovaného elektronu a ϕ výstupní práce materiálu vzorku.

Vzhledem k experimentálnímu uspořádání na elektron navíc působí kontaktní potenciál mezi vzorkem a analyzátozem $\phi_a - \phi$, který je nutné přičíst k pravé straně vztahu 2.1. Ze znalosti energie dopadajícího záření, výstupní práce analyzátoru a



Obrázek 2.1: Schéma fotoemise elektronu z pevné látky [17]

změřené kinetické energie elektronu je pak možné určit energii vazebnou. Ta je pro různé prvky charakteristická a známá, což umožňuje identifikovat chemické složení měřeného vzorku.

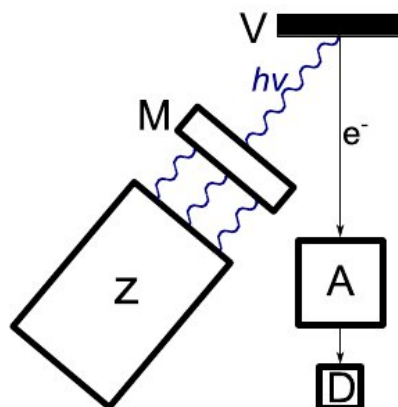
Je ovšem třeba vzít v úvahu, že změřená kinetická energie odpovídá konečnému stavu elektronu, který mohl být během procesu fotoemise ovlivněn. Velkou roli hrají atomy v okolí. Ty mohou přímo ovlivnit velikost vazebné energie hladin a navíc určují konečný stav emitujícího atomu. Po emisi elektronu vzniká kladně nabitá díra a dochází k relaxaci systému. Tím může být výrazně ovlivněna hodnota kinetické energie vystupujícího elektronu, jde o takzvané elektronové stínění. Výsledkem je změna energie E_r , která se nazývá chemický posuv a je třeba ji při experimentu zohlednit, jelikož poskytuje užitečné informace o chemickém stavu měřených prvků. Výsledný vztah pro určení vazebné energie elektronu tedy je:

$$E_B = h\nu - E_k - \phi_a - E_r \quad (2.2)$$

Přestože rentgenové záření proniká do značné hloubky, až několika μm , je informační hloubka metody mnohem menší. Určuje ji střední neelastická volná dráha elektronu vzorkem (IMPF – inelastic mean free path), protože informaci nesou pouze elektrony, které po fotoemisi neprodělaly žádnou neelastickou interakci. Její hodnota, která je závislá na energii elektronu, se pohybuje v řádu jednotek nanometrů. Elektrony, které naopak nějakou neelastickou interakci prodělaly, přispívají k pozadí měřeného spektra. Ztráta snižuje kinetickou energii elektronu, tedy zvyšuje jeho zdánlivou vazebnou energii, proto s rostoucí vazebnou energií za každou spektrální čárou vzrůstá pozadí neelasticky rozptýlených elektronů.

Ve spektru se mohou kromě linií odpovídajících jednotlivým hladinám, na kterých jsou vázané elektrony, objevit i další linie jiného původu. Mezi nejvýraznější patří Augerovi spektrální čáry. Ty vznikají poté, co je díra po emitovaném elektronu zaplněna elektronem z vyšší slupky atomu a tímto způsobem uvolněná energie je předána jinému elektronu v atomovém obalu, který je emitován. Specifikem těchto elektronů je, že vzhledem k principu procesu jejich kinetická energie nezávisí na energii budícího záření.

Další spektrální čáry mohou vznikat díky charakteristickým ztrátovým procesům. Mezi ně patří vybuzení vibračních stavů adsorbátu, kdy se ztráta pohybuje okolo 5 – 500 meV. To je ovšem menší hodnota než typické rozlišení PES experimentu, proto



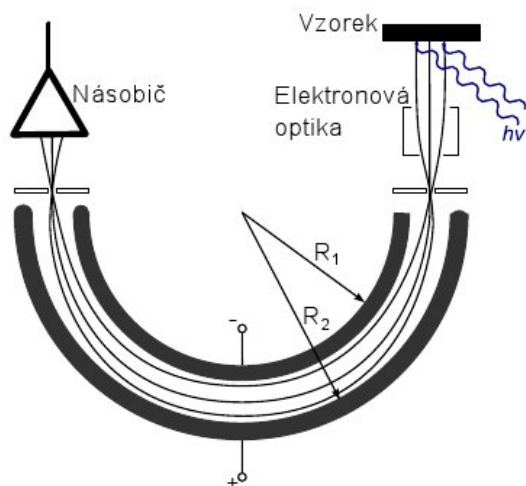
Obrázek 2.2: Experimentální uspořádání PES: Z – zdroj elektromagnetického záření, M – monochromátor, V – vzorek, A – analyzátor, D – detektor [17]

tyto ztráty do spektra viditelným způsobem nepřispívají. Plazmonové a ionizační ztráty se pohybují v řádu jednotek až desítek elektronvoltů. Díky tomu je možné pozorovat jim odpovídající linie na vyšší vazebné energii v charakteristické vzdálenosti od linie hlavní.

Na obrázku 2.2 vidíme experimentální uspořádání metody PES. Existují různé zdroje elektromagnetického záření. Mezi monochromatické a dostupné varianty patří heliová výbojka, která poskytuje ultrafialové záření. Metoda se pak nazývá ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (UPS). Vzhledem k nízké energii záření (21,2 eV He I a 40,8 eV He II) je tato metoda velmi povrchová a poskytuje informace o valenčním pásu. Jedná se tedy o informace o chemickém stavu vzorku, nikoli o jeho složení.

Další variantou dostupného monochromatického záření je záření rentgenové. Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) používá rentgenové lampy mající anodu nejčastěji z hliníku nebo hořčíku. Ty poskytují záření o energii 1486,6 eV v případě hlavní čáry Al K_{α} nebo 1253,6 eV v případě Mg K_{α} . Rentgenové lampy kromě hlavních čar produkují i vedlejší čáry na vyšších energiích. Kvůli nim vznikají ve spektru satelitní linie na nižší vazebné energii v charakteristické vzdálenosti od linie hlavní. Jejich intenzita je asi 2 % – 10 % intenzity hlavní linie. Rentgenová lampa navíc produkuje i brzdné záření, které navyšuje pozadí fotoelektronového spektra. Vzhledem k energiím používaného elektromagnetického záření tato metoda umožňuje zkoumat vnitřní hladiny elektronového obalu, které jsou charakteristické pro jednotlivé prvky.

Ideálním zdrojem záření je synchrotron. Jeho záření je spojitě a velmi intenzivní,



Obrázek 2.3: Schéma hemisférického analyzátoru [17]

což umožňuje bezproblémové použití monochromátoru. Metoda SRPES (synchrotron radiation photoelectron spectroscopy) umožňuje energii záření ladit na požadovanou hodnotu, což výrazným způsobem obohacuje experiment. Navíc je dosaženo velmi vysokého rozlišení díky malému energetickému rozpětí svazku.

Kinetická energie emitovaných elektronů je měřena pomocí analyzátoru energie. Nejčastěji používaným typem je analyzátor hemisférický (obrázek 2.3). V jeho první části je elektron zbrzděn či urychlen a fokusován na vstupní štěrbinu pomocí elektronové optiky. Následně vlétá mezi dvě soustředné hemisféry, mezi kterými je radiální elektrostatické pole. Přiložené napětí určuje, jestli elektron, vzhledem ke své kinetické energii, dosáhne výstupní štěrbinou. Jelikož proud elektronů procházejících analyzátozem je velmi nízký, nachází se za výstupní štěrbinou buď několik kanálkových násobičů, nebo kanálková destička. Analyzátor je možné používat ve dvou různých módech. Prvním je FRR (fixed retarding ratio), kdy, jak název napovídá, je nastaveno konstantní napětí na vstupní optice a elektrony jsou filtrovány pomocí změn napětí mezi polokoulemi. V tomto uspořádání zůstává konstantní relativní rozlišení $\Delta E/E$ napříč celým spektrem. Druhým módem je FAT (fixed analyzer transmission), kdy je naopak konstantní napětí mezi polokoulemi analyzátoru. Výhodou v tomto případě je nezávislost šířky spektrálních čar na kinetické energii elektronů.

Metoda XPS může kromě kvalitativní analýzy posloužit za určitých podmínek i k analýze kvantitativní. V případě homogenního primárním zářením rovnoměrně

ozářeného vzorku je intenzita signálu přímo úměrná účinnému průřezu fotoionizace konkrétní hladiny, který je závislý na energii budícího záření, úhlové asymetrii fotoemise, transmisní funkci analyzátoru, která závisí na E_k , střední neelastické volné dráze elektronu vzorkem, koncentraci odpovídajícího prvku a kosinu úhlu snímání fotoelektronů od normály povrchu vzorku. Určovat koncentraci ze znalosti těchto veličin by bylo velmi složité. Používají se proto empiricky odvozené citlivostní faktory s jejichž pomocí je možné určit relativní koncentrace jednotlivých prvků ve spektru. Platí následující vztah:

$$\frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (2.3)$$

kde index x značí prvek, jehož relativní koncentraci určujeme, index i odpovídá počtu prvků jejichž vzájemná relativní koncentrace je určována, n je koncentrace, I intenzita signálu a S citlivostní faktor. Je nutné si uvědomit, že teoretické vztahy pro intenzitu jsou odvozeny za silných předpokladů, jejichž splnění nelze prakticky zajistit. Chyba takto určené koncentrace může dosáhnout i desítky procent.

Další možností kvantitativní analýzy je určení tloušťky deponované vrstvy. Je-li vrstva homogenní, lze předpokládat exponenciální útlum signálu a z útlumu signálu substrátu, na který je vrstva deponována, určit její tloušťku t dle následujícího vztahu:

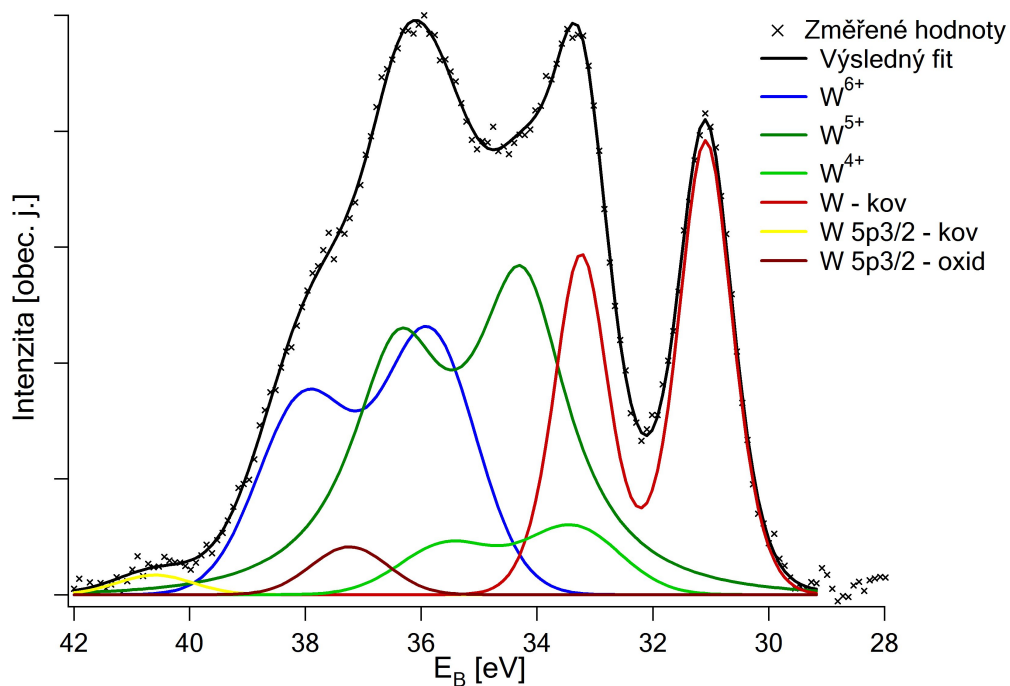
$$t = -\lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.4)$$

kde λ je střední volná dráha elektronů ze substrátu v deponované vrstvě, θ úhel mezi normálou povrchu a směrem, ve kterém jsou měřeny vylétující elektrony, I intenzita signálu substrátu po depozici vrstvy a I_0 intenzita signálu substrátu před depozicí vrstvy.

Více podrobnějších informací o metodách PES lze nalézt v [18].

2.1.1 Spektrum hladiny W4f

Ze spektra oxidu wolframu je nejintenzivnější signál hladiny W 4f. Ta je kvůli spin-orbitální interakci rozštěpena na dublet: W 4f_{5/2} a W 4f_{7/2}. Vzdálenost maxim je 2,15 eV a poměr amplitudy jednotlivých složek takto rozštěpené linie je 4/3. Běžně se wolfram v měřeném vzorku nachází ve více než jednom stavu.



Obrázek 2.4: Příklad XPS spektra hladiny W 4f

Pro zpracování spektra je proto nutné nejprve odečíst pozadí a následně ho rozložit na jednotlivé složky. Ve spektru hladiny W 4f lze detekovat následující spektrální čáry: W^{6+} (35,8 – 35,4 eV), W^{5+} (34,6 – 34,3 eV), W^{4+} (33,4 eV), W^{2+} (32,0 eV) a kovový wolfram (31,2 eV) [19] [20]. Rozmezí u složek W^{6+} a W^{5+} je dáno rozporuplnými výsledky v citované literatuře. Do spektra této hladiny navíc zasahuje výrazně slabší signál od stavu W 5p3/2, který se pro kovový wolfram nachází na vazebné energii 37 eV, v případě oxidu na vyšší.

Příklad takového spektra složeného z velkého množství stavů je na obrázku 2.4.

2.2 Elektronová difrakce

Elektronová difrakce byla poprvé realizována roku 1927 [21], čímž byla potvrzena de Broglieho teorie o korpuskulárně vlnovém dualismu částic. Její větší rozvoj ale nastal až v druhé polovině dvacátého století společně s rozvojem vakuové techniky.

Vlnové vlastnosti elektronů popisuje kvantová teorie, která jim připisuje vlnovou délku vyjádřenou následujícím vztahem:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \cdot \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}} \quad (2.5)$$

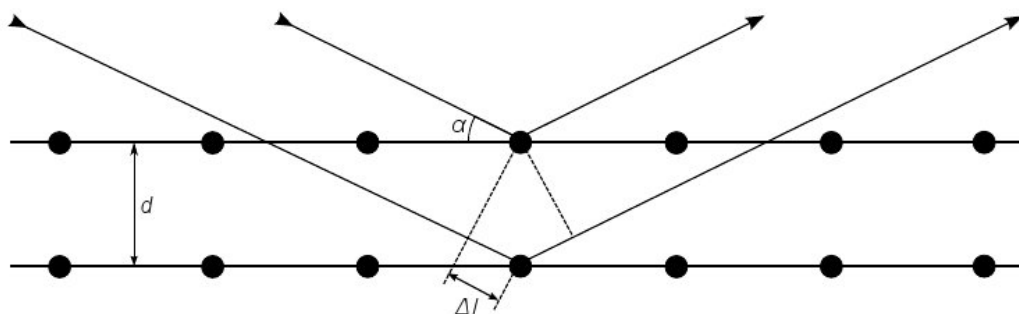
kde h je Planckova konstanta, m_0 klidová hmotnost elektronu, e elementární náboj elektronu, U urychlující napětí a c rychlost světla. Tento vztah obsahuje relativistickou korekci, která je případně metody RHEED, kde jsou něžně používány elektrony o energii 8 eV – 30 eV, nutná. Vlně přísluší vlnový vektor \vec{k} , jehož směr je kolmý na vlnoplochu a jeho velikost je vyjádřena následujícím vztahem:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.6)$$

Vlna, která dopadá na uspořádaný materiál, difraktuje na jeho atomech a jednotlivé svazky spolu navzájem interferují. Nejjednodušší představu o difrakci nabízí geometrická teorie difrakce, viz obrázek 2.5. Je vyjádřena Braggovým zákonem:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Svazek dopadá na dvě rovnoběžné roviny po úhlem θ a následně se od nich odráží. Vzdálenost rovin je d , vlnová délka dopadajícího svazku λ a n přirozené číslo. Zásadní je dráhový rozdíl obou svazků, který je určen úhlem θ . Je-li roven celočíselnému násobku λ , dochází v daném směru ke konstruktivní interferenci.



Obrázek 2.5: Geometrická teorie difrakce [17]

Pro zkoumání nejen poloh, ale i intenzit difrakčních maxim, je nutné využít kinematické teorie difrakce. Ta vychází z předpokladů, že dopadající svazek je monochromatická rovinná vlna, která se elasticky rozptýlí na ideálním krystalu. Rozptýlí se pouze její zanedbatelná část, takže se zachovává amplituda. Je také zcela zanedbána absorpce svazku v materiálu krystalu. Rozptylem vzniká opět rovinná vlna, která neinterferuje s dopadajícím vlněním a ani se znovu nerozptyluje.

Ideální krystal je invariantní vůči posunutí, jehož vektor je zaveden následujícím způsobem:

$$\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (2.8)$$

kde u , v a w jsou libovolná celá čísla a \vec{a}_1 , \vec{a}_2 a \vec{a}_3 bázové vektory krystalové mříže. Elektronová hustota, která také splňuje podmínku invariance vůči translaci, je proto rozložitelná do Fourierovy řady:

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.9)$$

kde \vec{r} je polohový vektor a \vec{G} je vektor reciproké mříže, pro který platí vztah:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.10)$$

kde h , k a l jsou celá čísla a \vec{b}_1 , \vec{b}_2 a \vec{b}_3 bázové vektory reciproké mříže, které jsou definované následujícím způsobem:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.11)$$

Amplitudu rozptýlené vlny A lze vyjádřit tímto způsobem:

$$A = \int_V n(\vec{r}) \exp[-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}] dV \quad (2.12)$$

kde \vec{k} je vlnový vektor rozptýlené vlny a \vec{k}_0 vlny dopadající. Integrace probíhá přes celý krystal. Dosazením 2.9 získáme:

$$A = \sum_G \int_V n_G \exp[i(\vec{G} + \vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}] dV \quad (2.13)$$

Tento vztah nabývá maxima, je-li splněna následující podmínka:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.14)$$

Vynásobením podmínky maxima bázovými vektory krystalové mříže získáme Laueho difrakční podmínky:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 \cdot \vec{G} &= 2\pi h \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{G} &= 2\pi k \\ \vec{a}_3 \cdot \vec{G} &= 2\pi l\end{aligned}\tag{2.15}$$

Snadnou úvahou lze navíc nahlédnout, že ze vztahu 2.14 vyplývá také Braggův zákon.

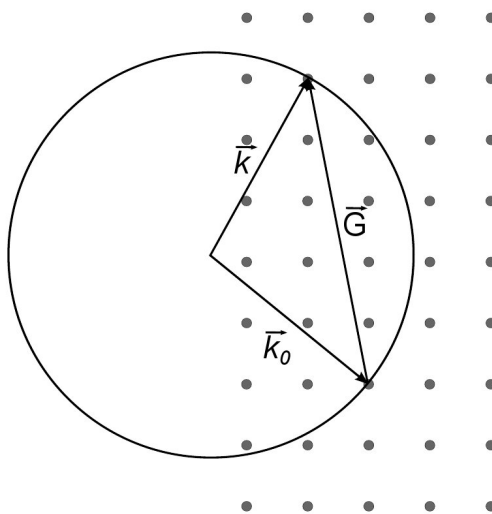
Uvažujeme-li pouze elastický rozptyl, lze vztah 2.14 vyjádřit graficky. V reciproké mříži zkoumaného krystalu sestrojíme sféru o poloměru $|\vec{k}_0|$ tak, že do jednoho z bodů mříže umístíme konec \vec{k}_0 a sféru opíšeme okolo jeho počátku. Difrakční maxima se pak budou nacházet ve směrech, kde sféra protíná body reciproké mříže. Pozorovaná difrakce je projekcí těchto průsečíků. Model se nazývá Ewaldova konstrukce a je znázorněna na obrázku 2.6.

Uvažujeme-li konečný krystal o N buňkách, přejde vztah 2.12 na:

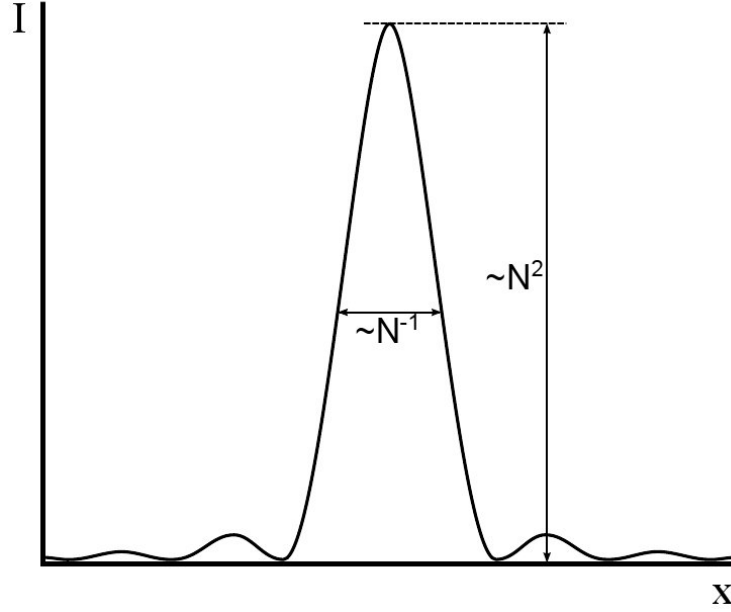
$$A = N \cdot \int_V n(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] dV = NS_G\tag{2.16}$$

kde integrace probíhá pouze přes jednu elementární buňku krystalu a S_G definuje strukturální faktor. Dále předpokládejme buňku skládající se z m atomů. Elektronovou hustotu pak lze napsat jako součet příspěvků n_j od jednotlivých atomů:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^m n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)\tag{2.17}$$



Obrázek 2.6: Ewaldova konstrukce [17]



Obrázek 2.7: Průběh intenzity difrakční stopy [17]

Dosažením do definice strukturního faktoru získáme:

$$\begin{aligned}
 S_G &= \sum_{j=1}^m \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int_V n(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp[-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)] = \\
 &= \sum_{j=1}^m f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) = \\
 &= \sum_{j=1}^m f_j \exp[-2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)]
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Takto zavedená veličina f_j se nazývá atomový rozptylový faktor a vyjadřuje rozptylové schopnosti jednotlivých prvků elementární buňky.

Kvůli strukturnímu faktoru může docházet k vyhasínání některých difrakčních maxim. To se projeví například u kubické plošně centrované mřížce (FCC), která v recipročném prostoru nabývá podoby mřížce kubické prostorově centrované (BCC) a naopak.

Uvažujme nyní krystal s mřížovými parametry a , b , a c , jehož rozměry v jednotlivých směrech jsou $a \cdot N_a$, $b \cdot N_b$ a $a \cdot N_c$. Intenzita pozorovaná během experimentu je úměrná $|A|^2$. Po provedení příslušných úprav je výsledkem:

$$|A|^2 = |S_G|^2 \cdot \left[\frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_a \Delta k_x a)}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta k_x a)} \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_b \Delta k_y b)}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta k_y b)} \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_c \Delta k_z c)}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta k_z c)} \right] \tag{2.19}$$

Charakteristický průběh intenzity difrakční stopy ukazuje obrázek 2.7. Ze vztahu

2.19 plyne, že s rostoucí velikostí krystalu roste intenzita stopy a dochází k jejímu zúžení. Velikost krystalu samozřejmě není jediný parametr určující její tvar, roli hraje i morfologie povrchu, divergence svazku elektronů a další.

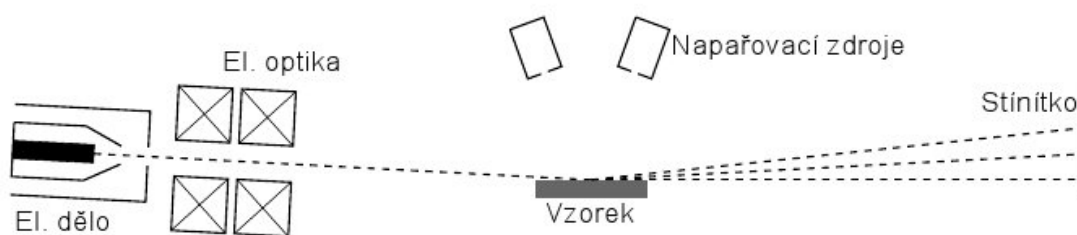
Pokud bychom nechtěli zanedbat vícenásobný rozptyl, jak kinematická teorie činí, museli bychom se podrobněji zabývat teorií dynamickou. Ta umožňuje ze závislosti intenzity stopy na urychlujícím napětí elektronů, tzv. IV křivky, případně ze závislosti intenzity na úhlu dopadu primárního svazku, tzv. rocking křivky, velmi přesně určit polohy atomů v krystalové mříži. Podrobnější informace jsou k nalezení v [22].

2.2.1 Elektronová difrakce na odraz

Při měření metodou difrakce vysokoenergetických elektronů na odraz (RHEED) je využit monoenergetický svazek elektronů dopadající na vzorek pod velmi malým úhlem. Díky tomu tato metoda poskytuje výhodné experimentální uspořádání, viz obrázek 2.8, kdy je možné pozorovat změny struktury během depozice tenké vrstvy nebo jiných procesů.

Elektronová optika zajišťuje fokusaci svazku. Obraz ze stínítka je dnes již ve většině případů snímán CCD kamerou. Vzorkem musí být možné otáčet okolo vodorovné osy, naklánět a pohybovat s ním podél všech tří souřadných os.

Energie primárního svazku elektronů se pohybuje v řádu desítek keV. I přesto svazek proniká pouze skrz několik svrchních atomárních vrstev, jelikož složka vlnového vektoru kolmá k povrchu je malá. Díky tomu se povrch jeví jako dvourozměrný. Reciproká mříž této struktury se pak skládá z tyčí kolmých k povrchu vzorku. Ewaldova sféra má kvůli vysoké energii elektronů velký poloměr, proto pozorujeme skoro rovinný řez reciprokou mříží krystalu. V ideálním případě by měl difraktogram podobu bodů rozmístěných na kružnici, ale nehomogenity svazku



Obrázek 2.8: Experimentální uspořádání metody RHEED [17]

způsobují konečnou tloušťku Ewaldovy sféry a i reciproké tyče mají konečný rozměr. Běžně je proto pozorována difrakce v podobě rovnoběžných čar.

Vystupují-li z hrubého povrchu třídimenziální útvary, svazek jimi projde a je pozorována objemová difrakce v podobě bodových maxim.

V případě vysoce kvalitního monokrystalu můžeme kromě s otáčením vzorku se objevujících a vyhasínajících difrakčních stop pozorovat šikmé linie, které se s otáčením pouze přesouvají. Jedná se o tzv. Kikuchiho linie a jejich původcem jsou elektrony, které prodělaly nepružnou srážku a po následujícím elastickém rozptylu splnily podmínku difrakce vyplývající z Braggova zákona. Tyto linie umožňují velmi přesnou orientaci monokrystalu.

2.2.2 Metoda subpixelové detekce

Z difraktogramů je možné určit mezivinnou vzdálenost a z ní hodnotu mřížového parametru. Nejprve je nutné přiřadit jednotlivým maximům správné Millerovy indexy hkl . Platí vztah:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R_{hkl}} \quad (2.20)$$

kde R_{hkl} je vzdálenost maxim v difraktogramu lišících se v indexech právě o hkl . Součin $L\lambda$ je tzv. difrakční konstanta přístroje. Je možné ji určit z geometrie aparatury a energie, na kterou jsou elektrony urychleny, ale přesnější je provést její kalibraci z měření vzorku se známou mřížovou konstantou. Vztah mezi mřížovou konstantou vzorku a mezivinnou vzdáleností je v případě kubické mříže dán takto:

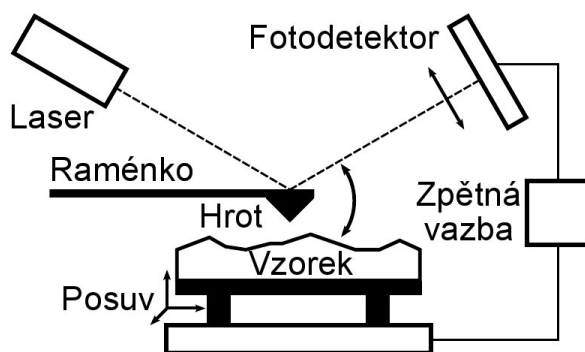
$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.21)$$

Velmi přesným způsobem lze určit vzdálenost difrakčních stop nařítováním průběhu intenzity analytickou funkcí. Přesnost je pak větší než jeden pixel ze zaznamenaného difraktogramu. Tato metoda je označována jako subpixelová detekce [23].

2.3 Mikroskopie atomárních sil

Objev mikroskopie atomárních sil (AFM) byl učiněn roku 1981 [24]. Tato metoda je velmi účinným prostředkem pro měření morfologie povrchu vzorku, které je realizováno mapováním atomárních sil. Její velkou výhodou, oproti jiným metodám, je možnost měření i nevodivých vzorků.

Velmi ostrý hrot, průměr konce se pohybuje okolo 10 nm, je umístěn na pružném raménku a rastruje povrch vzorku. K manipulaci s raménkem jsou použity piezoelektrické materiály. Jeho přesná poloha, konkrétně horizontální i vertikální výchylka, je snímána pomocí laserového paprsku zamířného na jeho povrch a odraženého na kvadrantový fotodetektor. Experimentální uspořádání je naznačeno na obrázku 2.9.

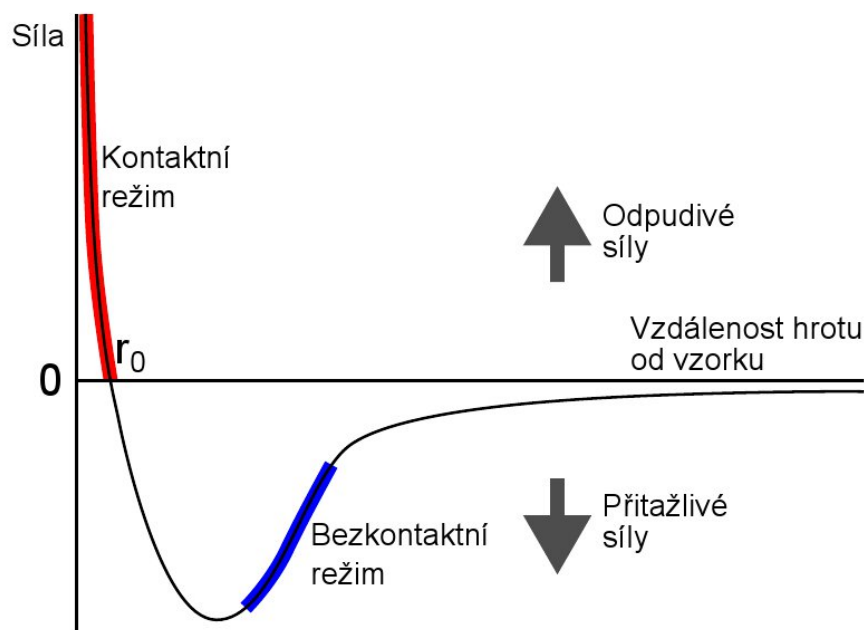


Obrázek 2.9: Schéma mikroskopu AFM [17]

Síly působící na raménko jsou různého původu. Patří mezi ně přitažlivé Van der Waalsovy síly, které nejvýznamněji působí ve vzdálenostech od desetin do desítek nm mezi hrotem a vzorkem. Opudivé síly, tzv. krátkodosahové, jsou zapříčiněny Pauliho vylučovacím principem a působí, jak napovídá jejich název, ve vzdálenostech menších než desetiny nm od vzorku. Obecně lze toto silové působení popsat Lennard – Jonesovým potenciálem:

$$U_{LJ} = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.22)$$

kde r je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem a r_0 rovnovážná vzdálenost, ve které systém nabývá minimální hodnoty potenciálu U_0 . Průběh meziatomárních sil je vyneseno na obrázku 2.10.



Obrázek 2.10: Meziatomární síly v závislosti na vzdálenosti vzorek – hrot [17]

Měření AFM lze provádět v celé řadě režimů. V kontaktním režimu, viz obrázek 2.10, se pohybujeme v oblasti odpudivých sil. V případě měření na vzduchu navíc na hrot působí síly kapilární kvůli vodě naadsorbované na povrchu vzorku. Toto měření je statické a lze ho provádět dvěma způsoby. Buď v módu konstantní výšky, kdy se mění výchylka raménka v závislosti na působící síle, nebo v módu konstantní síly, kdy je do měření zapojena zpětná vazba a hrot svým pohybem kopíruje povrch vzorku. V tomto případě je snadnější zpracování naměřených dat, protože odpadá závislost prohnutí raménka na velikosti kapilárních sil a jeho pružnosti. Nevýhodou tohoto režimu je vysoká šance poškození hrotu o povrch vzorku nebo ovlivnění povrchu hrotem.

Druhým režimem je režim nekontaktní. Raménko kmitá na frekvenci blízké jeho rezonanční s amplitudou několik nanometrů. Tento způsob měření je dynamický. Měřena je změna rezonanční frekvence, která závisí na morfologii povrchu a projevuje se změnou amplitudy a frekvence nucených kmitů. Pozorovány jsou relativně malé přitažlivé síly v řádu 10^{-12} N. Navíc raménko musí být dostatečně tuhé, aby nedošlo k jeho kontaktu se vzorkem, výsledný signál je proto velmi slabý. Vzdálenost mezi hrotem a vzorkem navíc způsobuje, že hrot registruje větší množství atomů, což snižuje rozlišení. Při měření na vzduchu je výsledek opět ovlivněn naadsorbovanými vodními parami na povrchu, ale v UHV bylo právě tímto způsobem poprvé dosaženo

atomového rozlišení s AFM.

Třetí režim, tzv. tapping mode, je velmi podobný předchozímu, ale rozdíl je ve větší amplitudě kmitů raménka, která je až 100 nm. Při měření dochází ke krátkému kontaktu hrotu se vzorkem v oblasti odpudivých sil. To je výhodné pro překonání vlivu kapilárních sil. Výška hrotu nad vzorkem je ovládána zpětnou vazbou tak, aby byla zachována konstantní amplituda kmitů. Výsledný signál není zdaleka tak slabý jako v případě nekontaktního režimu. Při měření je navíc možné zaznamenávat i změny fáze, které nesou informace o vlastnostech materiálu, a díky tomu získat materiálový kontrast.

Nejčastější komplikace během měření jsou způsobeny piezoelektrickými materiály použitými k manipulaci hrotu. V prvním přiblížení lze předpokládat, že změna délky materiálu je lineárně závislá na přiloženém napětí. Ve skutečnosti je ale chování těchto materiálů hysteretní. Navíc změny mají setrvačnost a piezokrystal mění svou délku ještě nějakou dobu po přiložení napětí. Je pozorován také křížový efekt, kdy pohyb v jednom směru je doprovázen nevyžádaným pohybem ve směru jiném. Další negativní prvky do měření může vnášet nevhodný tvar hrotu, elektronický šum ve zpětné vazbě, otřesy okolí přenesená na systém mikroskopu a další. Měření je navíc relativně časově náročné, zaznamenání jednoho snímku se trvá typicky minuty.

Další informace a podrobnější rozebrání zde načrtnuté problematiky lze nalézt v [25] nebo [26].

3. Experimentální vybavení a postupy

3.1 Aparatura RHEED

Experimenty byly provedeny na aparatuře RHEED v laboratoři skupiny fyziky povrchů na katedře fyziky povrchů a plazmatu MFF UK.

Aparaturu (viz 3.1 a 3.2) lze rozdělit na dvě základní části – hlavní komoru a přípravnou komoru.

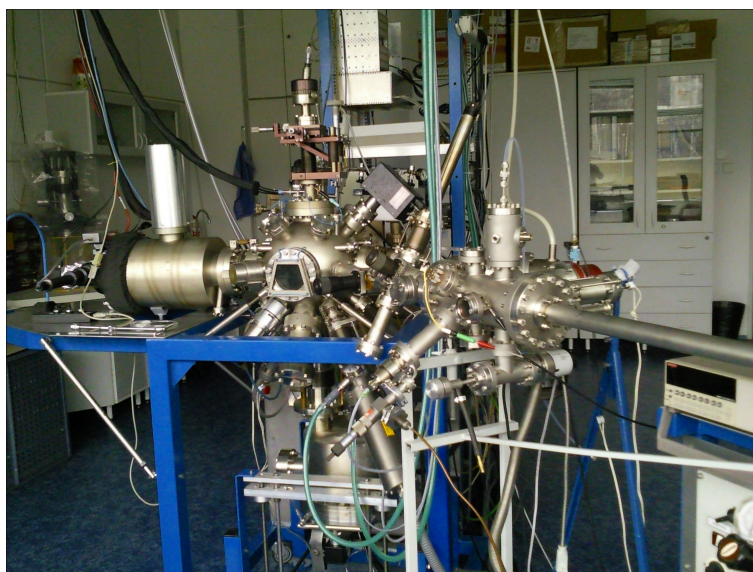
Hlavní komora je čerpána titanovou iontovou vývěvou. Lze v ní dosáhnout mezního tlaku lepšího než 10^{-7} Pa. Ke komoře je připojena pro případ potřeby i titanová sublimační vývěva.

Držák vzorku v hlavní komoře zprostředkovává pohyb ve třech směrech, rotaci kolem svislé osy a náklon. Je vybaven ohřevem pomocí elektronového bombardu, který umožňuje dosáhnout teploty až 1100 °C. Ta je měřena infračerveným pyrometrem Raytek Marathon MM MT s rozsahem 250 °C – 1100 °C. Pyrometr využívá vlnovou délku 3,9 μm, a proto je jeho vstupní okénko ze safírového skla.

Pro měření XPS se v aparatuře nachází rentgenka XR50 od firmy Specs, která obsahuje hliníkovou i hořčíkovou anodu. Měření spekter v této práci bylo vždy realizováno se spektrální čárou Al K_{α} . Ve spodní části aparatury je umístěn hemisférický analyzátor HA-100 od firmy VSW. Jeho střední poloměr je 100 mm a rozsah 0 eV – 1600 eV. Elektrony jsou detekovány šestnáctikanálovým detektorem. Měření je možné provádět v módu FAT i FRR.

Dále hlavní komora obsahuje vybavení nutné pro měření RHEED. Elektronové dělo bylo vyvinuto z elektronocé trysky mikroskopu MIRA od firmy Tescan. Energie primárního svazku je nastavitelná v rozmezí 0 eV – 30 eV. Dělo je diferenciallyně čerpáno titanovou vývěvou. Za ním se nachází optika skládající se z fokusační a deflekční optiky, která umožňuje přesnou manipulaci s primárním svazkem. Proti dělu se nalézají analyzátor RHEA-100, pomocí kterého lze klasicky zaznamenávat difraktogramy CCD kamerou, nebo filtrovat energii difraktovaných elektronů a měřit jejich spektra charakteristických ztrát.

V dolní části hlavní komory se kromě rentgenky a hemisférického analyzátoru nachází také pět vypařovadel pro depozici tenkých vrstev.



Obrázek 3.1: Aparatura RHEED

V horní polovině aparatury je umístěn systém napouštění plynů, kvadrupólový hmotnostní analyzátor Larimax AX 2000 a ionizační vakuometr.

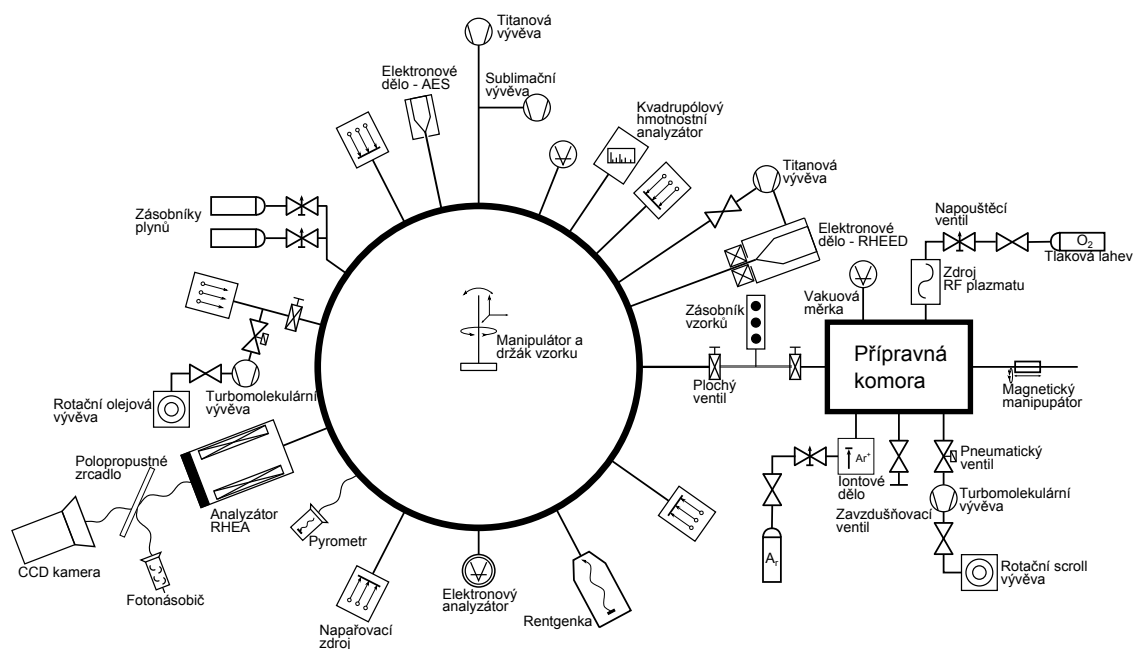
Mezi hlavní a přípravnou komorou se nachází ventily oddělený zásobník, do kterého je možné umístit až tři vzorky.

Přípravná komora je čerpána dvoustupňově – rotační scroll vývěvou a turbomolekulární vývěvou. Mezní tlak je lepší než 10^{-5} Pa. Hlavní účel této komory je vkládání vzorků bez porušení vakua v komoře hlavní. Transport vzorků mezi komorami zajišťuje magnetický transfer. Dále se zde nachází iontové dělo pro čištění vzorků, zařízení umožňující oxidaci v radiofrekvenčním plazmatu a držák vzorku pro tuto oxidaci s ohřevem realizovaným pomocí dvou žárovek, který umožňuje dosáhnout teploty až 400 °C. Teplota je měřena termočlánkem Cr-Al. Do komory je možné připouštět plyny nutné pro iontový bombard a radiofrekvenční oxidaci.

K měření byl také využit mikroskop AFM od firmy Veeco, který pracuje na vzduchu.

3.2 Iontový bombard

Iontový bombard slouží k čištění vzorků ve vakuu. Ionty jsou generovány pomocí iontového děla, které využívá termoemisní katody. Ta emituje elektrony, které bombardují atomy pracovního plynu a ionizují je. Ionty jsou urychleny ke vzorku



Obrázek 3.2: Schéma aparatury RHEED [17]

a předají svou hybnost povrchu. Tím dojde ke vzniku lineární srážkové kaskády a k odprašení povrchových atomů. Celý proces je podrobně teoreticky popsán v [27].

Jako pracovní plyn se nejčastěji používá argon, jelikož je relativně těžký a inertní.

Počet odprašených atomů ku počtu dopadajících, tzv. výtěžek, závisí na energii iontů, složení povrchu a úhlu dopadu. Energie používaných iontů se pohybuje mezi stovkami elektronvoltů až desítkami kiloelectronvoltů. Pro menší energie by se ionty od povrchu pouze odrážely, aniž by docházelo k odprašování, s větší energií by příliš rostla pravděpodobnost implantace iontu. Maximum výtěžku je dosaženo pro úhly mezi 60° a 80° (měřeno od normály vzorku) v závislosti na pracovním plynu a materiálu vzorku. Analogicky pro větší úhly dochází častěji k odrazu iontu, pro menší zase k implantaci.

Nevýhodou této metody je značné rozrušení povrchu bombardovaného vzorku. U materiálů jako jsou oxidy a slitiny je navíc pozorováno preferenční odprašování některé ze složek. Výsledkem je odlišná koncentrace prvků na povrchu a v objemu.

3.3 Ohřev v UHV

Ohřev v UHV slouží především jako jedna z metod čištění vzorku. Zahřátí materiálu na dostatečnou teplotu způsobí desorpci molekul zbytkové atmosféry z povrchu. Tato

metoda, dosáhne-li teplota vzorku dostatečně vysoko pro migraci jeho vlastních atomů, má pozitivní vliv na strukturu. Proto dobře spolupracuje s iontovým bombardem, který povrch rozruší, a napomáhá jeho vyhojení.

Také může být využit k rekrytalizaci amorfních vrstev nebo navýšení mobility atomů během depozice.

Ohřev lze prakticky realizovat ohmickým ohřevem vodičů, elektronovým bombardem nebo pomocí keramického topného tělesa.

3.4 Vakuové napařování

Vakuové napařování je metoda depozice používaná především v základním výzkumu. Důvodů je hned několik. Depoziční rychlost je velmi nízká, plocha na kterou je materiál deponován relativně malá a celý proces musí probíhat v UHV.

Technicky je napařování možné realizovat dvěma základními způsoby. Má-li materiál dostatečně vysokou tenzi par již v blízkosti bodu tání, je možné deponovat přímo z elektronovým bombardem ohřívaného drátu či folie. Jinak je nutné materiál umístit do kelímku ohřívaného elektronovým bombardem nebo topným vodičem. Deponovaný materiál nesmí nijak interagovat s materiálem kelímku. Problémy mohou působit kapilární jevy, kvůli kterým dochází k nevyžádanému překrytí velké části kelímku deponovaným materiálem.

V této práci byly tenké vrstvy deponovány z kelímku ohřívaného elektronovým bombardem.

3.5 Radiofrekvenční plazmová oxidace

Jak název napovídá, tento proces využívá plazma, jehož výhodou je velmi efektivní iniciace chemických reakcí. Volné elektrony ionizují či excitují atomy. Tím vzrůstá jejich chemická aktivita, aniž by bylo nutné zvýšit teplotu.

Při oxidaci je do přípravné komory aparatury napuštěn kyslík, který slouží jako pracovní plyn. Jeho tlak je 1 Pa. Plazma je buzeno radiofrekvenčním zdrojem. Používaná frekvence pro buzení byla 13,56 MHz.

3.6 Použité programy

Pro zpracování XPS spekter posloužil komerční program KolXPD. K odečítání pozadí byla použita Shirleyho metoda a spektrální čáry byly prokládány součinem Gaussovy a Lorentzovy křivky, tzv. pseudo-Voigt.

Difraktogramy byly zpracovány pomocí programu AdifTiff vytvořeném v rámci diplomové práce na MFF UK [28]. K proložení difrakčních maxim byla využita Gaussova nebo pseudo-Voigtova funkce.

Data z měření AFM byla zpracována programy Nanoscope a Gwyddion.

K ovládní elektronového děla a vychylovacích a fokusačních cívek elektronového svazku byly použity programy, které autorka vytvořila v grafickém vývojovém prostředí LabVIEW.

4. Výsledky

Vzhledem k cíli nalezení optimálních parametrů pro depozici modelového systému byly v rámci diplomové práce připravovány tenké vrstvy oxidu wolframu na různé materiály a orientace substrátu (Pd(111), Cu(111), Cu(110) a Cu(100)). Dalším podstatným zkoumaným parametrem byl vliv teploty substrátu během depozice, která se při experimentech pohybovala v rozmezí 300 °C až 420 °C. Neméně významný byl vliv atmosféry, ve které napařování probíhalo.

Příprava vrstev probíhala vždy napařováním v UHV z molybdenového kelímku ohříváného elektronovým bombardem. Napařovaným materiálem byl práškový WO_3 .

Z osmi připravených tenkých vrstev budou v následujícím textu podrobněji rozebrány ty, které se svými parametry nejlépe blíží ideálnímu modelovému systému. Jedná se o systémy $\text{WO}_{3-x}/\text{Pd}(111)$ a $\text{WO}_{3-x}/\text{Cu}(110)$. Dále bude obecně diskutován vliv parametrů depozice na vlastnosti vrstvy, možnosti oxidace již deponované tenké vrstvy a její reaktivita s vodíkem a kyslíkem.

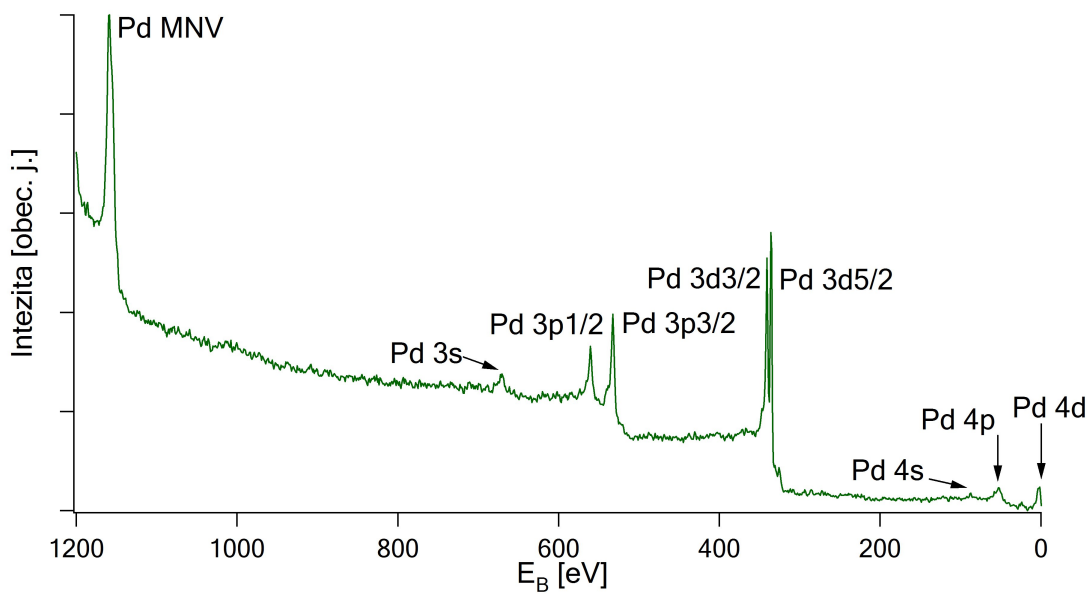
4.1 Použité substráty a jejich příprava

Jako substrát pro depozice byly použity monokrystaly dodávané firmou MaTecK, která garantuje přesnost orientace povrchové roviny lepší než $0,1^\circ$ a maximální obsah nečistot 0,001%.

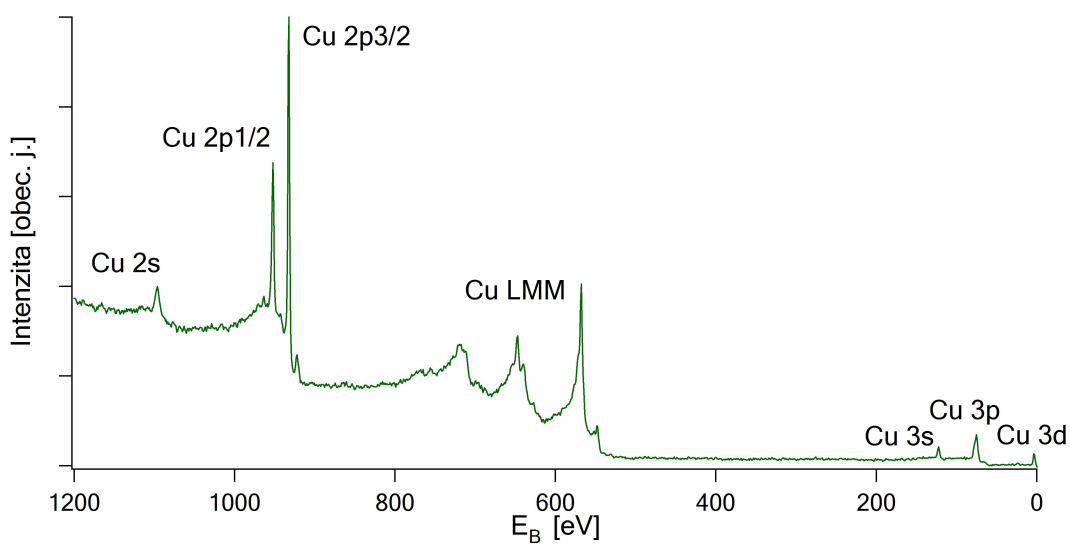
Každý monokrystal byl před experimentem pečlivě očištěn sériemi iontového bombardu a ohřevu na 600 °C v UHV. Iontový bombard způsobuje kromě odstranění nečistot také rozrušení uspořádané struktury na povrchu monokrystalu, která byla následně vyhojena díky ohřevu. Chemická čistota pak byla ověřena metodou XPS a krystalická struktura a kvalita povrchu metodou RHEED.

Na obrázku 4.1 vidíme široké XPS spektrum čistého palladia a na obrázku 4.2 mědi. Nepřítomnost jakýchkoli jiných spektrálních čar než těch odpovídajících palladiu, respektive mědi, zejména uhlíku, kterému přísluší vazebná energie 284,6 eV, a kyslíku na 531 eV, svědčí o dobré čistotě vzorku. Pro získání detailnějších informací o vzorku byla v případě paladia podrobněji proměřována čára Pd 3d, v případě mědi Cu 2p.

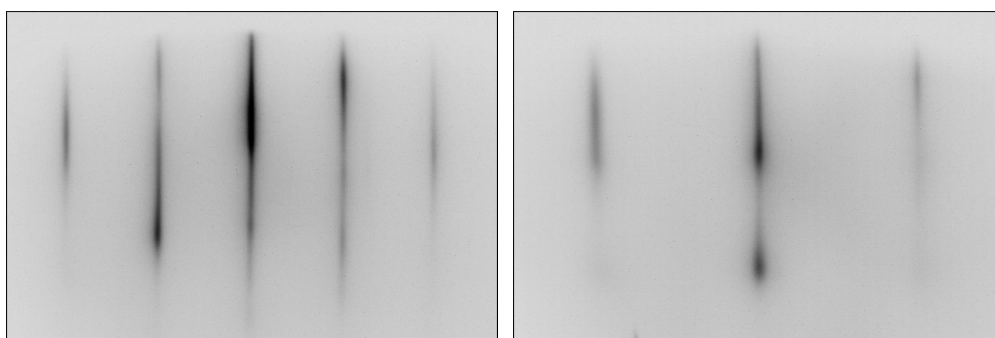
Na sérii obrázků 4.3 jsou difraktogramy čistých povrchů monokrystalů, které byly použity jako substráty pro napařování tenkých vrstev. Směry uvedené v popisících obrázků jsou vždy rovnoběžné s povrchem monokrystalu. Všechny difraktogramy odpovídají, s ohledem na orientaci povrchu, kubické plošně centrované soustavě, která je vlastní palladiu i mědi. Povrchy (111) vykazují trojčetnou symetrii, (110) dvojčetnou a (100) čtyřčetnou. Difrakce v podobě svislých linií potvrzuje, že je povrch bez velkých nerovností. Navíc v případě mědi byly na difrakčních obrazcích pozorovány i Kikuchiho linie, které vypovídají o vysoké kvalitě monokrystalu.



Obrázek 4.1: Široké XPS spektrum čistého palladia

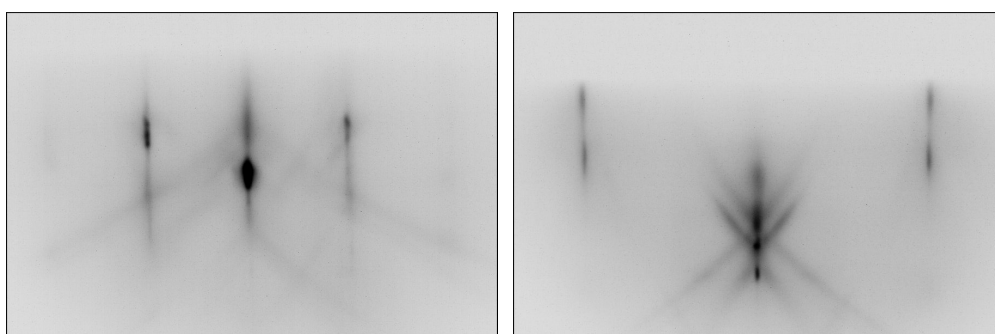


Obrázek 4.2: Široké XPS spektrum čisté mědi



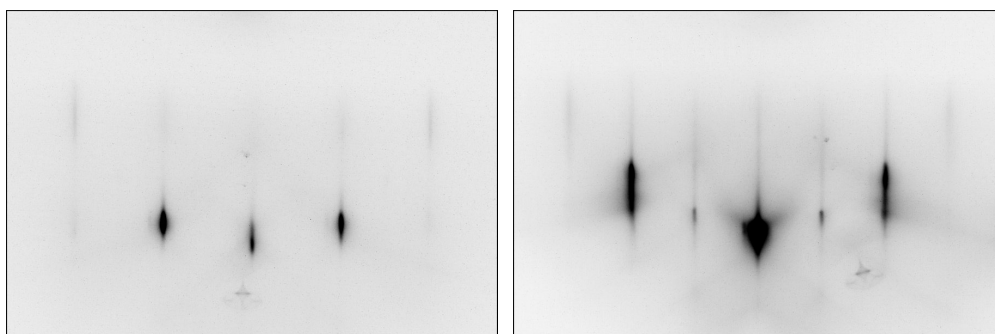
(a) Pd(111) směr $[1\bar{1}0]$

(b) Pd(111) směr $[\bar{2}11]$



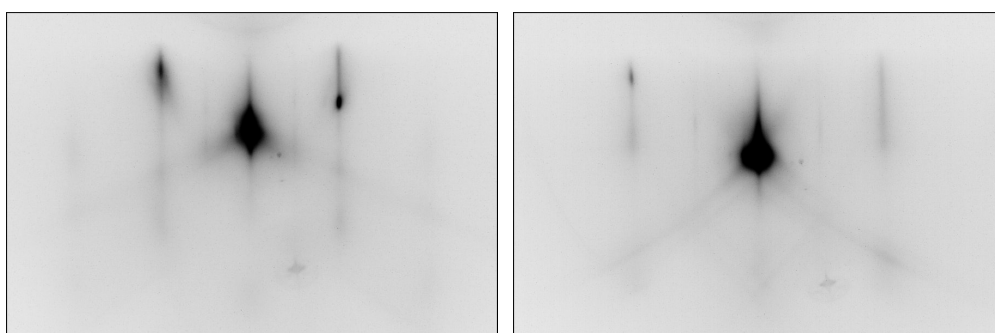
(c) Cu(111) směr $[1\bar{1}0]$

(d) Cu(111) směr $[\bar{2}11]$



(e) Cu(110) směr $[001]$

(f) Cu(110) směr $[1\bar{1}0]$



(g) Cu(100) směr $[011]$

(h) Cu(100) směr $[001]$

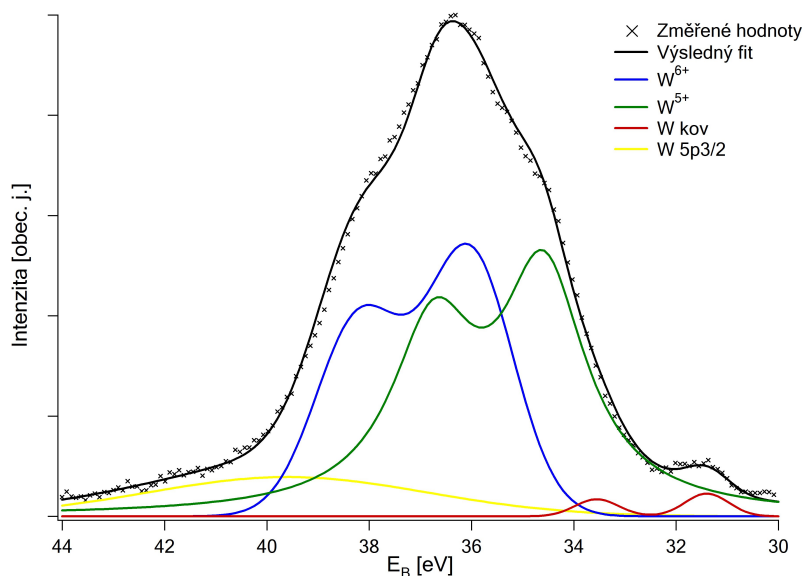
Obrázek 4.3: Difraktogramy čistého povrchu Pd(111), Cu(111), Cu(110) a Cu(100)

4.2 Systém $\text{WO}_{3-x}/\text{Pd}(111)$

Tenká epitaxní vrstva oxidu wolframu byla na povrch Pd(111) deponována při teplotě přibližně 400 °C. Napařování probíhalo v kyslíkové atmosféře, kdy parciální tlak O_2 byl $5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Napařené množství oxidu wolframu odpovídá přibližně 10 monovrstvám (ML). Tento odhad byl stanoven vzhledem k určení tloušťky vrstvy u většího množství vzorků z relativního útlumu XPS signálu substrátu a následného odhadu depoziční rychlosti na 1 ML/min.

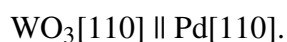
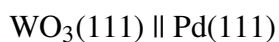
Obrázek 4.4 představuje spektrum hladiny W 4f bezprostředně po depozici. Wolfram je ve spektru přítomen ve třech různých stavech: W^{6+} na vazebné energii 35,8 eV, W^{5+} 34,4 eV a W^0 31,2 eV. Do spektra navíc zasahuje i hladina W5p3/2. Vzhledem k intenzitě jednotlivých složek lze spočítat, že vrstva je redukována přibližně z 57 %. Tedy zastoupení stavu W^{6+} ve spektru hladiny W 4f bylo podle vztahu 2.3 určeno na 43 %.



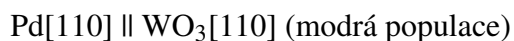
Obrázek 4.4: XPS spektrum hladiny W 4f vrstvy deponované na Pd(111) při 400 °C

Difraktogramy připravené vrstvy na obrázku 4.5 obsahují linie, odpovídající difrakci na rovném povrchu a body, které odpovídají třídimenziálním útvarům. V obou případech lze difrakci interpretovat pomocí kubické mřížky typu ReO_3 [29] odvozené od monoklinické soustavy oxidu wolframu [10].

Bodovou difrakci lze interpretovat jakožto oxid wolframu s epitaxní rovinou (111), který se na povrchu nachází ve dvou populacích krystalových zrn vzájemně otočených o 180° okolo normály povrchu (tzv. double positioning). To je dobře patrné z interpretací na obrázcích 4.5(c) a 4.5(d). Model tohoto uspořádání se nachází na obrázku 4.6(a). Strukturu lze popsat následujícími epitaxními vztahy:



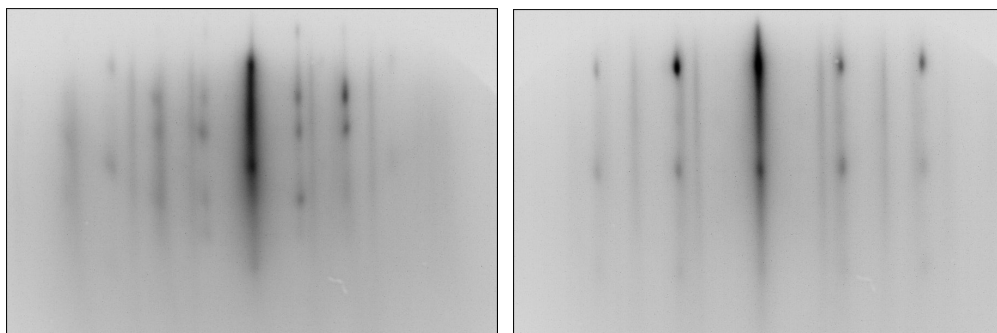
Navíc je z difraktogramů patrné, že body vždy vystupují z linií, které jimi procházejí. Jejich původcem je tedy stejná struktura jako v případě bodů, pouze se na povrchu vzorku nachází i ve formě plochých dvoudimenzionálních útvarů. V interpretacích 4.5(e) a 4.5(f) jde o linie popsané v horní části obrázku. Na difraktogramech se ovšem nacházejí ještě další linie, jejichž popis se nachází ve spodních řádcích (některé mohou být společné s epitaxí (111)). Jde o oxid wolframu s epitaxní rovinou (100). Ten se na povrchu nachází v celkem šesti různých populacích. Dvě základní ukazuje model na obrázku 4.6(b) a lze je popsat následujícími epitaxními vztahy:



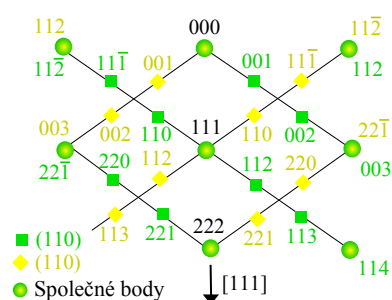
Vzhledem k šestičetné symetrii povrchu se obě výše popsané populace na povrchu nacházejí navíc ještě dvakrát, vždy o 60° otočené okolo normály povrchu.

Metoda RHEED navíc umožnila sledovat přímo růst vrstvy. Ten probíhal následujícím způsobem: nejprve začaly být patrné linie příslušící $\text{WO}_3(100) \parallel \text{Pd}(111)$, po čtyřech minutách od začátku depozice do difraktogramu přibyly linie $\text{WO}_3(111) \parallel \text{Pd}(111)$ a po dalších čtyřech minutách začaly být patrné body - na povrchu vrstvy, která byla do té doby hladká, začaly narůstat ostrůvky. Tento jev podle teoretického modelu růstu tenkých vrstev odpovídá módu Stranski–Krastanov.

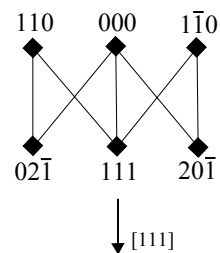
Z výsledného difraktogramu byl metodou subpixelové detekce určen mřížový parametr $\text{WO}_3(100) \parallel \text{Pd}(111)$ ($3,61 \pm 0,01$) Å a $\text{WO}_3(111) \parallel \text{Pd}(111)$ ($3,88 \pm 0,04$) Å. Oba výsledky jsou blízké dříve určené hodnotě 3,84 Å dle [30]. Hodnotu odpovídající $\text{WO}_3(111) \parallel \text{Pd}(111)$ lze prohlásit v rámci chyby za shodnou. Kontrakci mřížového



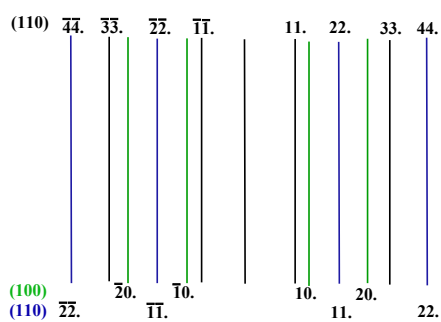
(a) Pd[110], WO₃ 2D: [110] a [100], 3D: [110] (b) Pd[112], WO₃ 2D: [110] a [100], 3D: [112]



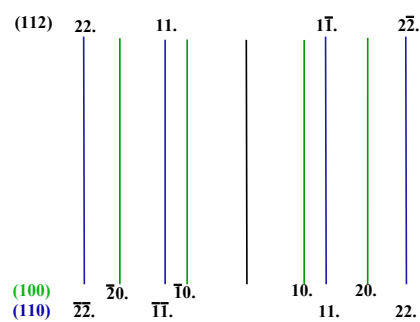
(c) Interpretace bodů (a)



(d) Interpretace bodů (b)

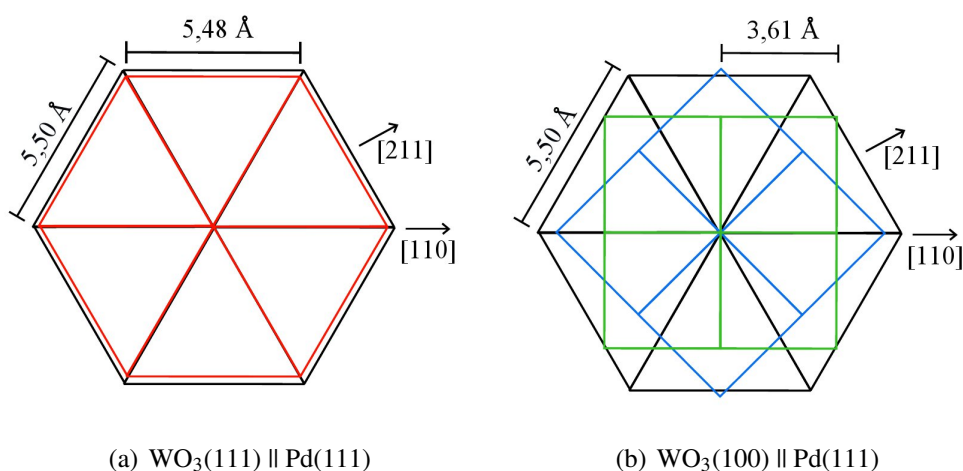


(e) Interpretace linií (a)

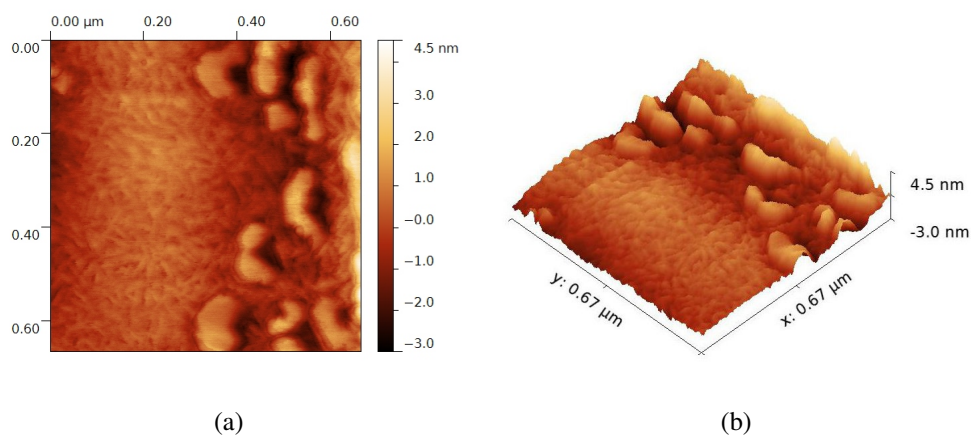


(f) Interpretace linií (b)

Obrázek 4.5: Difraktogramy vrstvy deponované na Pd(111) při 400 °C a jejich interpretace



Obrázek 4.6: Model systému $\text{WO}_{3-x}/\text{Pd}(111)$ - černou je vyobrazena rovina substrátu Pd(111), červenou rovina $\text{WO}_3(111)$, modrou a zelenou roviny $\text{WO}_3(100)$



Obrázek 4.7: Morfologie vrstvy deponované na Pd(111) při 400 °C

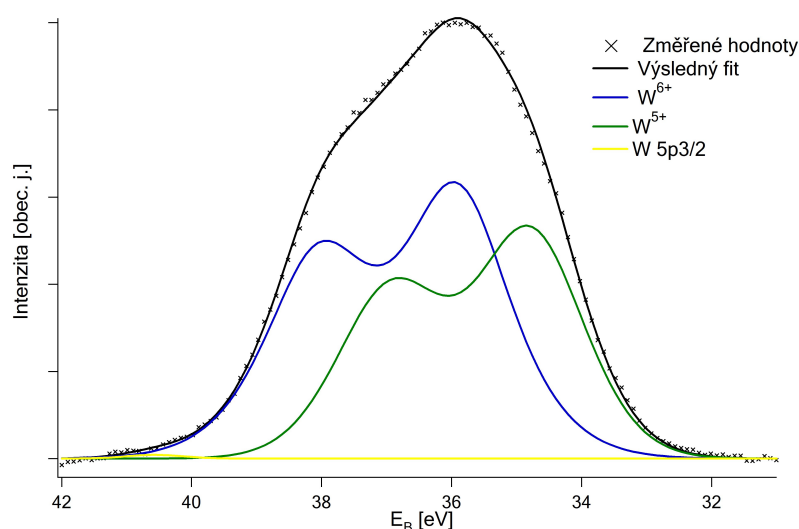
parametru pro $\text{WO}_3(100) \parallel \text{Pd}(111)$ je pak možné vysvětlit pnutím mezi substrátem a deponovanou tenkou vrstvou, jelikož právě tyto populace byly pozorovány již od počátku růstu a nacházejí se nejbliž rozhraní, kde je toto pnutí největší. Toto chování poukazuje na silnou interakci mezi palladiem a oxidem wolframu.

Na obrázku 4.7 je morfologie deponované vrstvy změřená pomocí mikroskopu AFM. Výsledek tohoto měření koresponduje s výsledky měření RHEED: část vrstvy je hladká bez větších nerovností a na té jsou narostlé ostrůvky. Jejich velikost se pohybuje mezi 50 až 150 nm, vysoké jsou okolo 3 nm. Hrubost vrstvy (RSM - efektivní hodnota odchylky od střední hodnoty) byla určena na 0,12 nm v místech bez ostrůvků a 0,54 nm v místech s ostrůvkem.

4.3 Systém $\text{WO}_{3-x}/\text{Cu}(110)$

Tenká epitaxní vrstva oxidu wolframu byla deponována na povrch $\text{Cu}(110)$ za obdobných podmínek jako výše popsany systém. Teplota substrátu během depozice byla 400°C a napařování probíhalo v kyslíkové atmosféře. Parciální tlak O_2 byl opět $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Napařené množství oxidu wolframu bylo ekvivalentní vrstvě o tloušťce 10 ML.

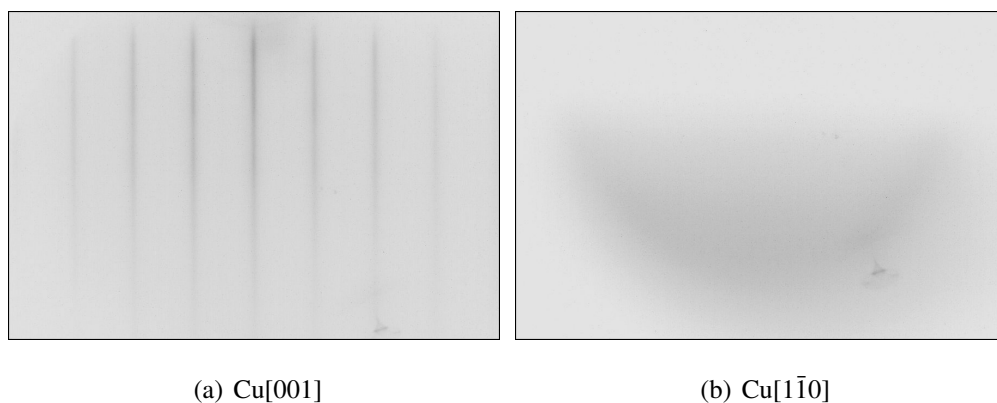
Z XPS spektra hladiny W 4f bezprostředně po depozici na obrázku 4.8 je patrné, že vrstva neobsahovala žádný kovový wolfram, pouze stav W^{6+} na vazebné energii 35,8 eV a W^{5+} na 34,6 eV. Z intenzit jednotlivých složek byla redukce vrstvy pomocí vztahu 2.3 určena na přibližně 45 %.



Obrázek 4.8: XPS spektrum hladiny W 4f vrstvy deponované na $\text{Cu}(110)$ při 400°C

Výsledky měření RHEED této vrstvy napovídají, že se nejedná o běžnou epitaxní vrstvu, ale jde o vrstvu složenou z nanodrátů oxidu wolframu, které jsou rovnoběžné. Pozorovaná difrakce totiž odpovídá soustavě rovnoběžných reciprokových rovin a z teorie difrakce vyplývá, že rovina v recipročném prostoru vzniká z 1D struktury v prostoru přímém a je na ni kolmá.

Na obrázku 4.9 jsou difraktogramy ve směru (a) kolmém na 1D strukturu a (b) rovnoběžném s 1D strukturou. Při otáčení vzorku okolo normály mezi polohou odpovídající směru $\text{Cu}[001]$ a $\text{Cu}[1\bar{1}0]$ docházelo postupně ke zvětšování vzdáleností mezi difrakčními liniemi, které nakonec plynule přešly v půlkruh. Během dalšího



Obrázek 4.9: Difraktogramy vrstvy deponované na Cu(110) při 400 °C

otáčení o 90° došlo k opačnému ději: nejprve k přechodu půlkruhu na vzdálené linie, které se postupně přibližovali až k minimu jejich možné vzdálenosti. Mezi 1D strukturou a měděným substrátem proto platí následující vztah:

$$1D \text{ WO}_3 \parallel \text{Cu}[1\bar{1}0].$$

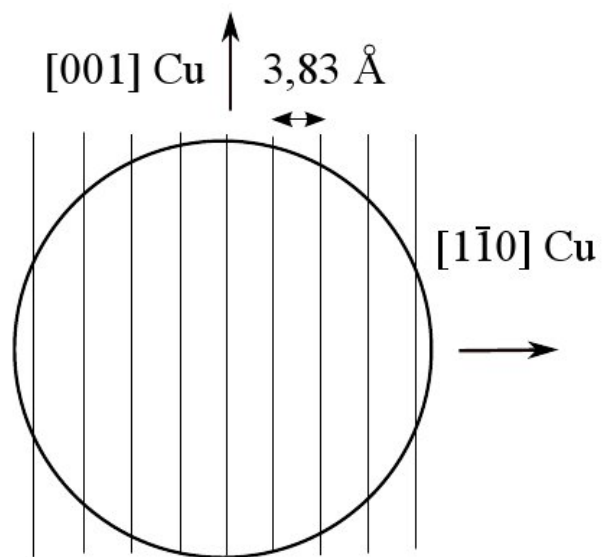
Pro lepší představu je na obrázku 4.10 zobrazen jednoduchý model reciprokových rovin s Ewaldovou sférou a vyznačenými směry měděného substrátu. Přesněji řečeno jde o průmět rovin a Ewaldovy sféry do povrchové roviny vzorku.

Je dobré si povšimnout, že na povrchu Cu(110) je směr Cu[1 $\bar{1}$ 0] rovnoběžný s brázdami, které se na tomto povrchu přirozeně vyskytují.

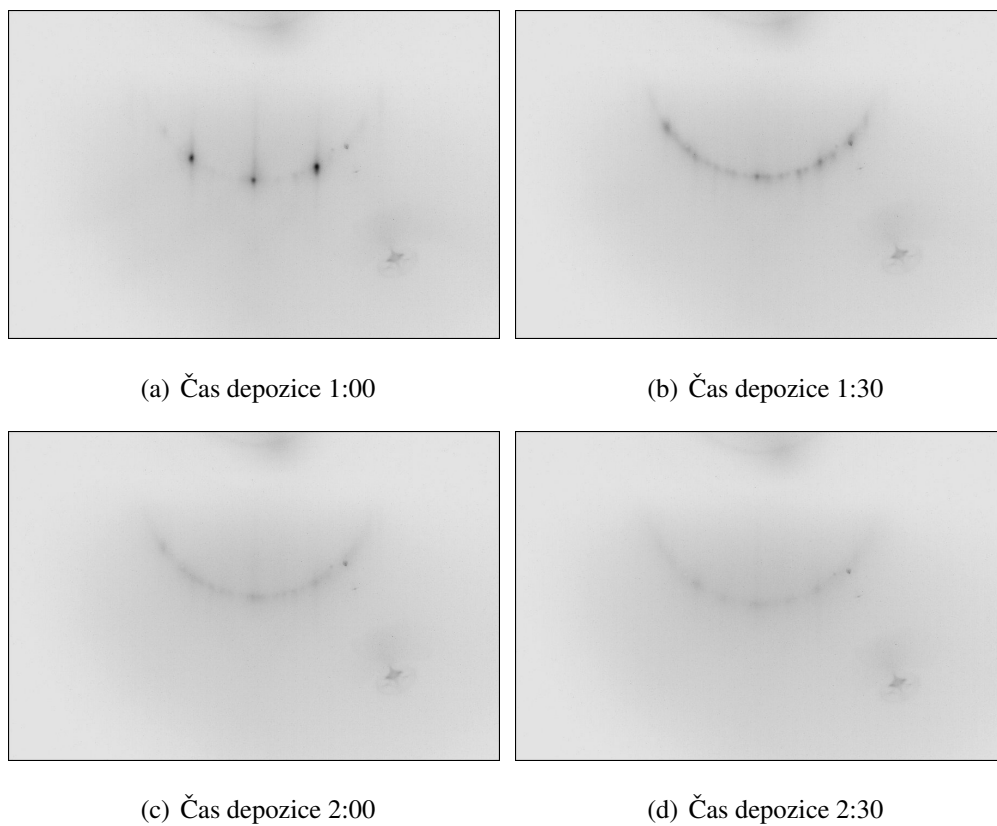
Difrakce byla během depozice sledována ve směru rovnoběžném s 1D strukturou, byl tedy pozorován vznik půlkruhu, který se nejprve objevil jako soustava bodů (obrázky 4.14(a) a 4.14(b), v případě 4.14(a) ještě prosvítají i linie mědi), ta se následně spojila v ostrý půlkruh, který se s postupující depozicí rozšiřoval až do podoby na obrázku 4.9(b). Tento vývoj je zachycen na sérii obrázků 4.11.

Metodou subpixelové detekce byla určena vzdálenost reciprokových rovin. Výsledná hodnota, $(3,83 \pm 0,01) \text{ \AA}$, je v rámci chyby shodná s mřížovým parametrem oxidu wolframu. Tento výsledek, spolu s měřením XPS, potvrzuje, že deponovaná struktura je opravdu strukturou WO₃.

Na morfologii vrstvy, obrázek 4.12, je patrné, že se skládá ze zrn, která jsou protáhlá v jednom směru. Toto pozorování odpovídá výsledkům metody RHEED a potvrzuje, že je vrstva složená ze struktury, kterou lze popsat jako rovnoběžné nanodráty. Bylo provedeno měření hrubosti vrstvy povrchu podél protažení zrn a



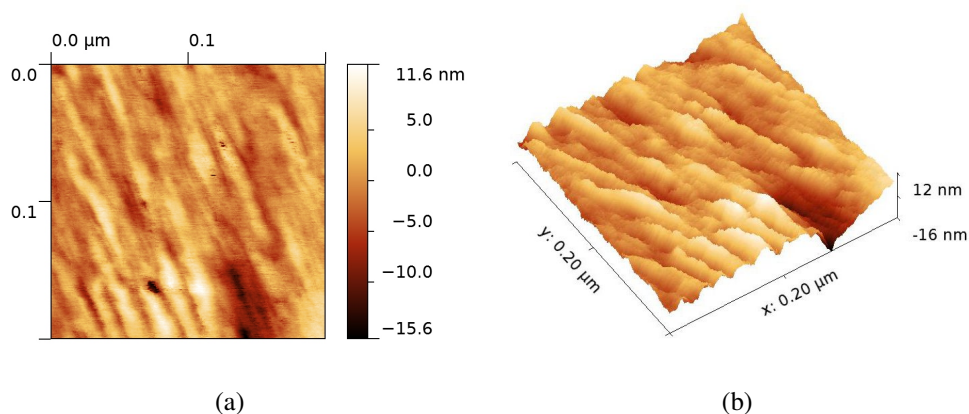
Obrázek 4.10: Model reciprokého systému $\text{WO}_{3-x}/\text{Cu}(110)$ promítнутý do povrchové roviny vzorku, kde kružnice představuje průmět Ewaldovy sféry



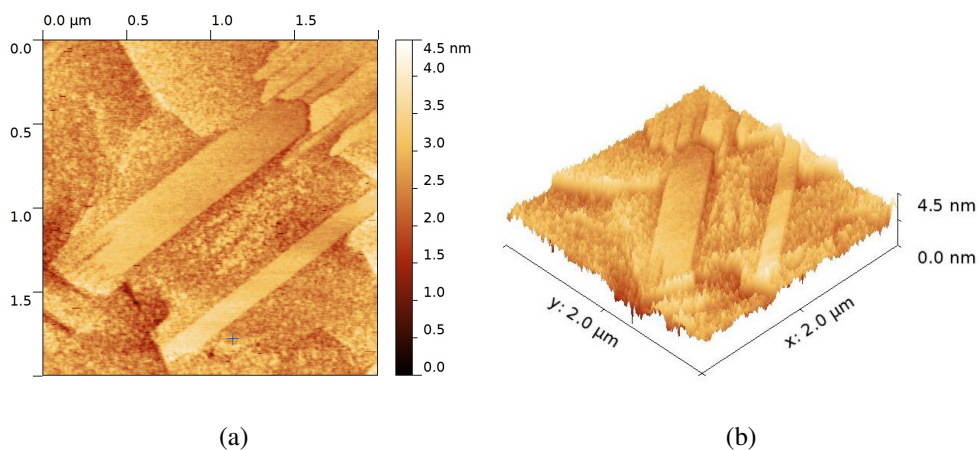
Obrázek 4.11: Vývoj difraktogramu ve směru $\text{Cu}[1\bar{1}0]$ během depozice na $\text{Cu}(110)$ při 400 °C

kolmo na něj. Podélná hrubost je 0,10 nm a kolmá 0,22 nm, tedy přibližně dvojnásobná. Tyto výsledky už pouze kvantifikují výše konstatovaná fakta.

Takováto vrstva je prakticky samoorganizovanou strukturou. Na obrázku 4.13 je zobrazena morfologie tenké vrstvy deponované za obdobných podmínek, ale s nižším množstvím deponovaného oxidu wolframu o ekvivalentní tloušťce 3,2 ML. V tomto případě nedošlo ani k úplnému pokrytí povrchu podložky. Vzhledem k vývoji difraktogramu v počátečních fázích depozice (viz 4.11) lze z difrakce v podobě ostrého půlkruhu usuzovat, že tato vrstva se skládá z velmi tenkých nanodrátů, které nejsou použitou technikou AFM rozlišitelné. Na obrázku 4.13 jsou zřetelně vidět dva útvary, jejichž délka je 1500 nm, šířka 300 nm a 150 nm a výška přibližně 1 nm. Mohu se domnívat, že jde o shluky velmi tenkých nanodrátů WO_3 . Hrubost jejich povrchu je 0,07 nm a hrubost okolí 0,15 nm. Lze proto předpokládat, že v okolí těchto útvarů, kromě pravého horního rohu obrázku 4.13(a), je odkrytý povrch $\text{Cu}(110)$.



Obrázek 4.12: Morfologie vrstvy deponované na $\text{Cu}(110)$ při 400 °C



Obrázek 4.13: Morfologie velmi tenké vrstvy deponované na $\text{Cu}(110)$ při 400 °C

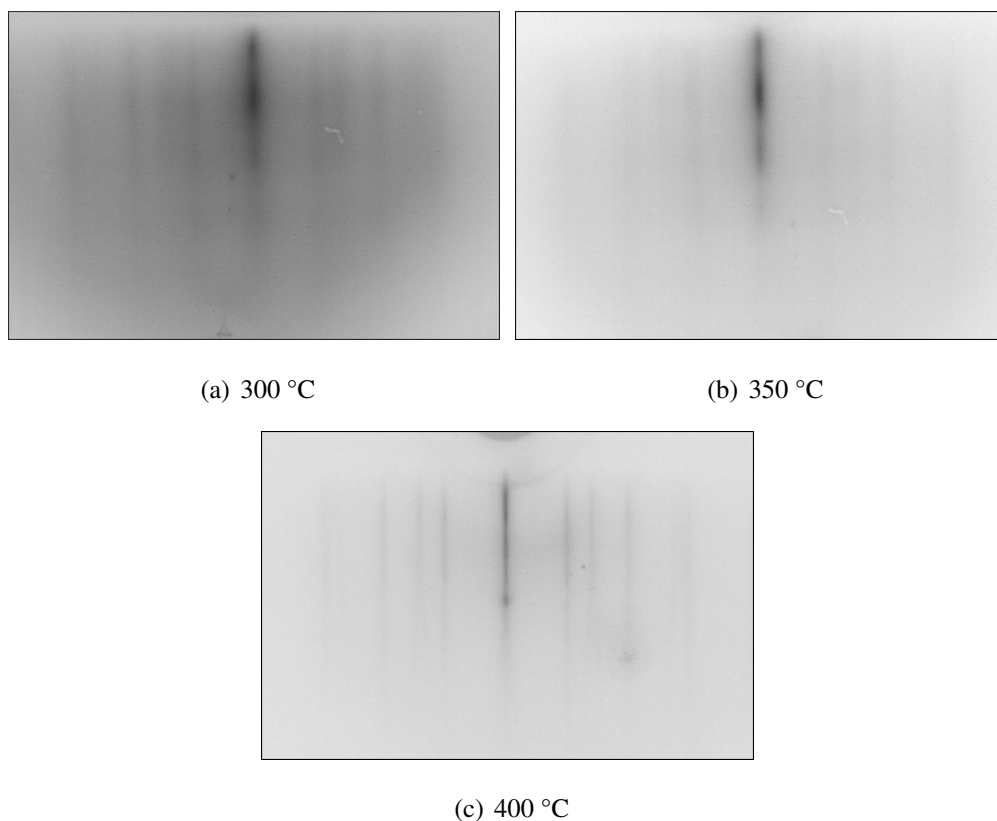
4.4 Vliv teploty substrátu během depozice na vlastnosti tenké vrstvy

V rámci provedených experimentů byla tenká vrstva oxidu wolframu deponována při teplotách 300 °C, 350 °C a 400 °C. V konkrétních případech uvedených v této kapitole byl pro depozice při 300 °C a 350 °C jako podložka použit monokrystal Pd(111) a při 400 °C Cu(100). Všechny níže popsané depozice proběhly v UHV.

Ukázalo se, že teplota má významný vliv na kvalitu krystalické struktury připravené vrstvy. Na obrázku 4.14 jsou difraktogramy vrstev deponovaných za různých konstantních teplot substrátu. Pro dobré srovnání je na každém vyobrazen stejný směr WO_3 , pozorované linie je možné interpretovat pomocí obrázku 4.5(f). Je zjevné, že s rostoucí teplotou výrazně ubývá difuzní pozadí, za které je zodpovědná neuspořádaná část vrstvy. Navíc po depozici při teplotě 400 °C oproti teplotám nižším vzrostla ostrost a intenzita difrakčních maxim. Větší ostrost difrakčních maxim poukazuje na fakt, že vrstva se skládá z větších krystalických zrn. Pro přípravu ideálního modelového systému napařováním v UHV tedy nemá smysl deponovat vrstvu na substrát o teplotě nižší než 400 °C.

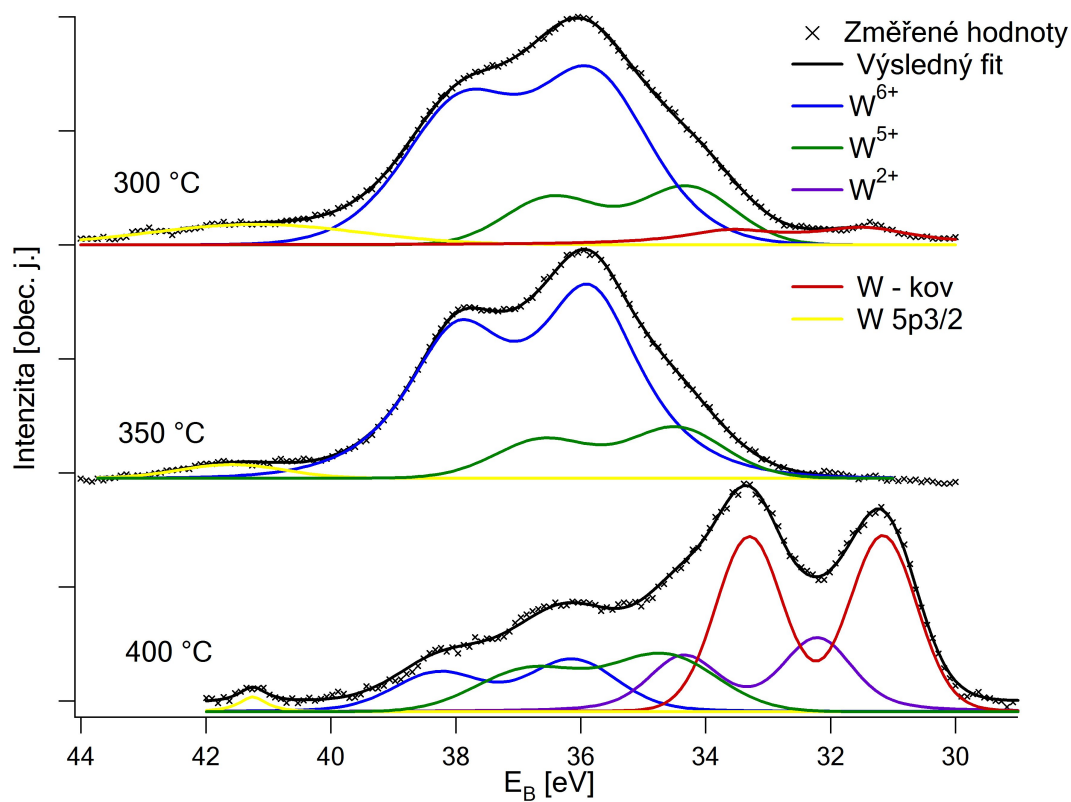
Druhý významný vliv měla teplota na redukci deponované vrstvy. V grafu 4.15 jsou vynesena XPS spektra hladiny W 4f vrstev deponovaných za teploty 300 °C, 350 °C a 400 °C. Jednotlivá spektra obsahují stavy W^{6+} na vazebné energii 35,8 eV, W^{5+} na 34,3 eV, W^{2+} na 32,0 eV a W^0 na 31,2 eV. Redukce vrstev určená z intenzity jednotlivých složek ve spektru dle vztahu 2.3 byla určena na 28 % při 300 °C, 19 % při 350 °C a 84 % při 400 °C. Očekávaný výsledek by byl s rostoucí teplotou rostoucí míra redukce.

Lze ale prohlásit, že vrstvy deponované při 300 °C a 350 °C jsou chemicky totožné. První vrstva sice obsahuje slabý signál z kovového wolframu, ale vzhledem k tomu, že vzorek byl přichycen wolframovým drátkem, může být právě ten původcem signálu z kovu. Stačilo pouze trochu nevhodné umístění vzorku během měření. A kvůli chybovosti XPS kvantitativní analýzy a nízkému rozlišení jednotlivých stavů lze brát za přibližně shodnou i míru redukce. Oproti tomu vrstva deponovaná při 400 °C je chemicky rozdílná. Takto vysoká teplota během depozice způsobuje velmi silnou redukci a ve spektru výrazně převládá signál kovového wolframu.



Obrázek 4.14: Difraktogramy vrstev deponovaných za různých teplot substrátu

Zvyšováním teploty substrátu během depozice proti sobě jdou dva parametry ideálního modelového systému. Na jednu stranu vyšší teplota znamená kvalitnější krystalickou strukturu, která je pro modelový systém žádoucí, ale na druhou stranu se se zvýšením teploty velmi výrazně projeví redukce tenké vrstvy, která je naopak nežádoucí, jelikož v našem zájmu je připravit vrstvu stechiometrického WO_3 .



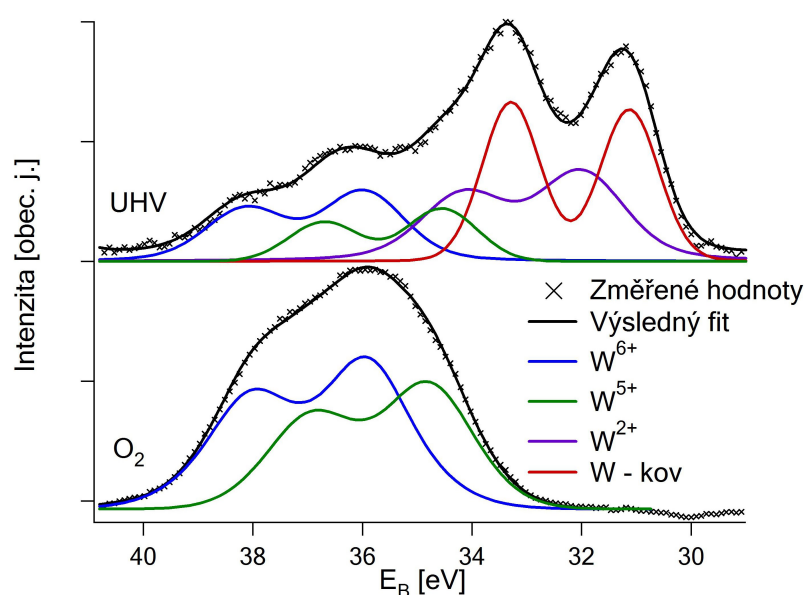
Obrázek 4.15: XPS spektra hladiny W 4f vrstev deponovaných za různých teplot

4.5 Vliv kyslíkové atmosféry při depozici na redukci vrstvy

Jak bylo výše podrobněji rozebráno, pro depozici vrstvy s kvalitní krystalickou strukturou je třeba deponovat při teplotě alespoň 400 °C, ale takto vysoká teplota již působí značnou redukci vzniklé vrstvy. Ukázalo se, že řešením, které tento problém alespoň částečně omezí, je depozice v kyslíkové atmosféře. Byly proto provedeny experimenty, kdy byl během napařování do komory připuštěn kyslík o parciálním tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Hodnota byla zvolena s ohledem na iontovou vývěvu, kterou je hlavní komora čerpána a vyšší tlak by znamenal její destrukci.

Na obrázku 4.16 vidíme XPS spektra hladiny W 4f dvou různých vrstev. První byla deponována při teplotě 400 °C v UHV na Cu(100) a druhá při stejné teplotě v kyslíkové atmosféře na Cu(110). Jednotlivé stavy se nacházejí na vazebných energiích, které byly uvedeny výše. Na první pohled je patrné, že depozice v kyslíkové atmosféře výrazným způsobem zmírnila redukci deponované vrstvy. V těchto konkrétních případech byla redukce po depozici v UHV dle vztahu 2.3 84 % a v atmosféře O₂ 45 %. Navíc vrstva deponovaná v kyslíkové atmosféře na rozdíl od vrstvy deponované v UHV vůbec neobsahuje stavy odpovídající W²⁺ a kovovému wolframu.

Z výsledků měření RHEED nebyl pozorován žádný vliv kyslíkové atmosféry na krystalickou strukturu deponované vrstvy.



Obrázek 4.16: XPS spektra hladiny W 4f vrstvy deponované v UHV a v O₂

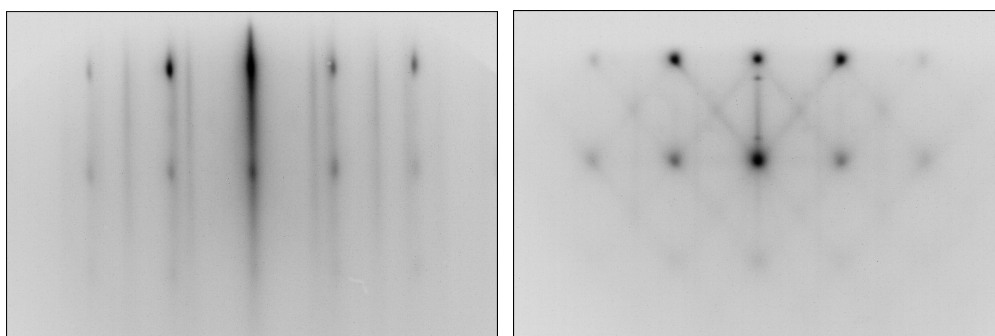
4.6 Vliv materiálu a orientace substrátu na krystalickou strukturu vrstvy

V rámci provedených experimentů byly použity dva různé materiály substrátu: palladium a měď. Ty byly zvoleny s ohledem na blízkost hodnoty jejich mřížového parametru a mřížového parametru oxidu wolframu. Ten je 3,61 Å pro měď, 3,84 Å pro oxid wolframu a 3,89 Å pro palladium. Hlavní vliv typu substrátu se projevil na krystalické struktuře deponovaných vrstev.

Palladium bylo použito vždy s povrchovou rovinou (111). Na tomto povrchu rostl oxid wolframu s epitaxní rovinou (100). V případě depozice za teploty 400 °C se v pozdější fázi růstu objevila také epitaxe (111). Tento konkrétní případ byl podrobně rozebrán v kapitole 4.2.

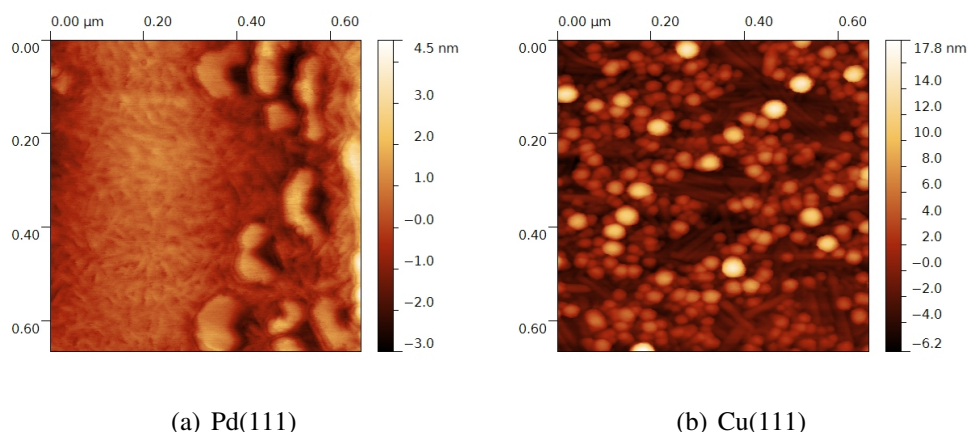
Na mědi byly experimenty provedeny s každou ze základních povrchových orientací: (111), (110) i (100).

Na povrch Cu(111) byla provedena depozice s gradientem teploty 330 °C - 420 °C. Podobně jako na povrchu Pd(111) se vzniklá vrstva skládala ze dvou fází: třídímníčních útvarů s epitaxí (111) a vrstvy s relativně hladkým povrchem s epitaxí (100), která ale byla zastoupena vzhledem k intenzitě daných linií v mnohem menší míře. Tento fakt potvrzuje měření AFM, jehož výsledky jsou na obrázku 4.18. Rozdíl oproti depozici na palladiu mohl způsobit vliv jak materiálu substrátu, tak odlišné depoziční teploty. Pro srovnání je difrakce z vrstvy na Pd(111) a Cu(111) ukázána na obrázku 4.17. Oba difraktogramy lze interpretovat s pomocí obrázků 4.5(d) a 4.5(f). V difrakci 4.17(b) navíc vidíme šikmé čáry, jejichž původcem jsou



(a) 2D: [110] a [100], 3D: [112]; Pd[110] (b) 2D: [110] a [100], 3D: [112]; Cu[110]

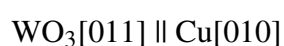
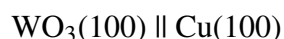
Obrázek 4.17: Difraktogramy vrstvy deponované na Pd(111) a Cu(111)



Obrázek 4.18: Morfologie vrstev deponovaných na Pd(111) a Cu(111)

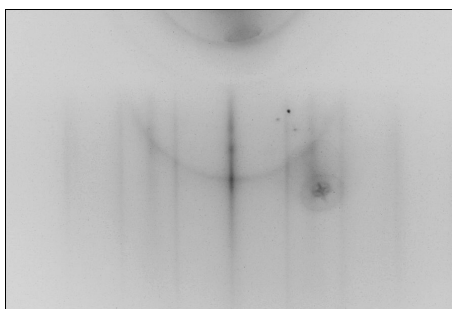
krystalografické skluzové roviny (CSP - crystallographic shear planes), kterými je kompenzován nedostatek kyslíku v redukované vrstvě [31].

Jako velmi zajímavé se ukázaly povrchy Cu(100) a Cu(110). Na nich oxid wolframu vytváří samoorganizované 1D struktury. Konkrétně na povrchu Cu(100) byla tato struktura pozorována ve dvou na sebe kolmých směrech: rovnoběžně s Cu[001] a Cu[010]. V obou směrech byla pozorována stejná difrakce. Společně s 1D strukturou během depozice vznikla také hladká epitaxní vrstva o dvou populacích, kterou lze popsat následujícími vztahy:



Difraktogramy tohoto povrchu jsou na obrázku 4.19. Půlkruh odpovídá difrakci na 1D struktuře rovnoběžné se směrem primárního elektronového svazku. Linie lze opět interpretovat pomocí obrázku 4.5(f). Na povrchu Cu(110) během depozice vznikala samoorganizovaná 1D struktura rovnoběžná pouze se směrem Cu[001]. Tento typ vrstvy, včetně příslušné difrakce, byl podrobně rozebrán v kapitole 4.3. Fakt, že na Cu(100) vznikla 1D struktura ve dvou směrech na sebe kolmých a na Cu(110) pouze v jednom směru, dává dobrý smysl vzhledem k symetriím daných povrchů.

Z výsledků změřených pro diplomovou práci nelze jednoznačně říct, zda za vznikem samoorganizovaných struktur stojí povrchy kubické plošně centrované soustavy (100) a (110), tedy povrchy, které nejsou tak těsně uspořádané jako povrch (111), nebo jde o interakci mezi oxidem wolframu a mědí. V budoucnu proto určitě



Obrázek 4.19: Difraktogram vrstvy deponované na Cu(100) při teplotě 400 °C, elektronový svazek byl rovnoběžný se směrem Cu[011] || WO₃[010] || WO₃[110]

bude provedena depozice na Pd(110) či Pd(100).

Na povrchu (110) není vzhledem k jeho morfologii tvorba 1D struktury až tak překvapivá. Na druhou stranu povrch (100) je atomárně hladký a nic by nemělo bránit vzniku běžné tenké epitaxní vrstvy. Je možné se domnívat, že tvorba 1D struktury souvisí s koordinačním číslem (počtem nejbližších sousedů) atomů na povrchu. V případě (111) to je 9, pro povrch (110) 7 a pro (100) 8. Tato hodnota je pro povrch (100) právě uprostřed a zrovna na něm byl pozorován přechod mezi klasickou epitaxí a růstem samoorganizované 1D struktury.

Nebyl pozorován žádný vliv materiálu a orientace substrátu na chemické složení vrstev, ty jsou předurčeny čistě teplotou podložky a atmosférou během depozice.

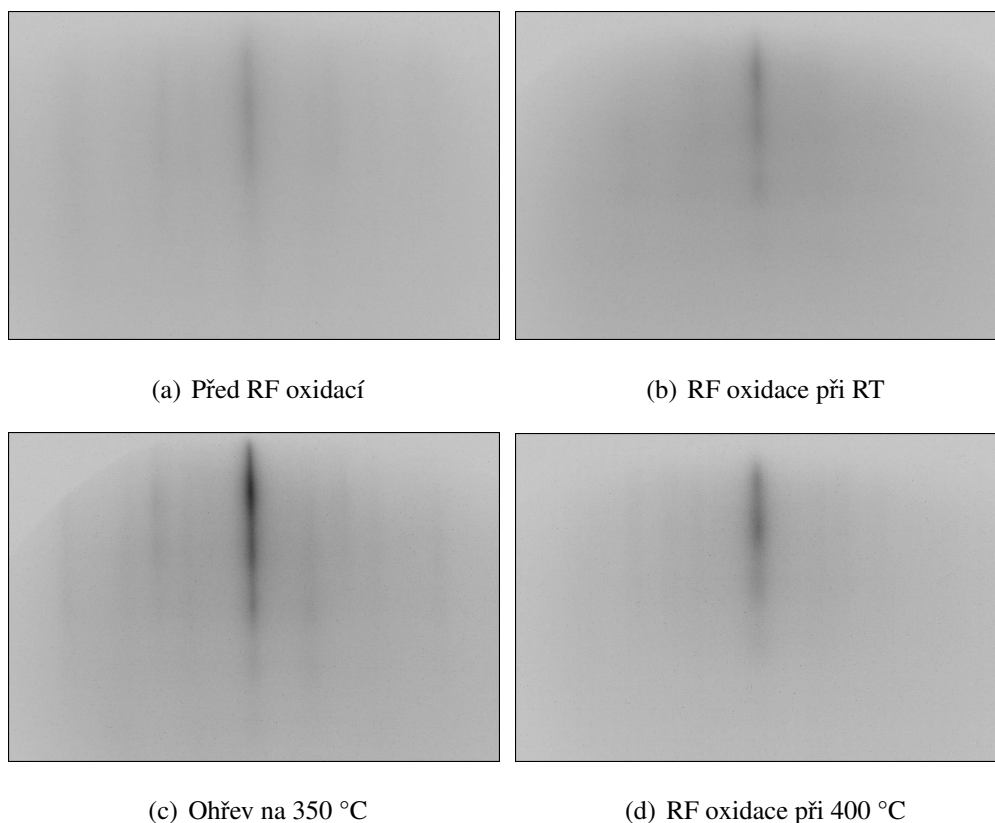
4.7 Možnosti omezení redukce již deponované vrstvy

Výše byla podrobně rozebrána nutnost deponovat vrstvu při teplotě alespoň 400 °C a možnost omezit její redukci depozicí v kyslíkové atmosféře. Redukce takto připravené vrstvy se ale stále pohybuje okolo 50 %. Vzhledem k požadavku na stechiometrii ideálního modelového systému bylo proto nutné zvážit možnosti dalšího dooxidování tenké vrstvy po depozici.

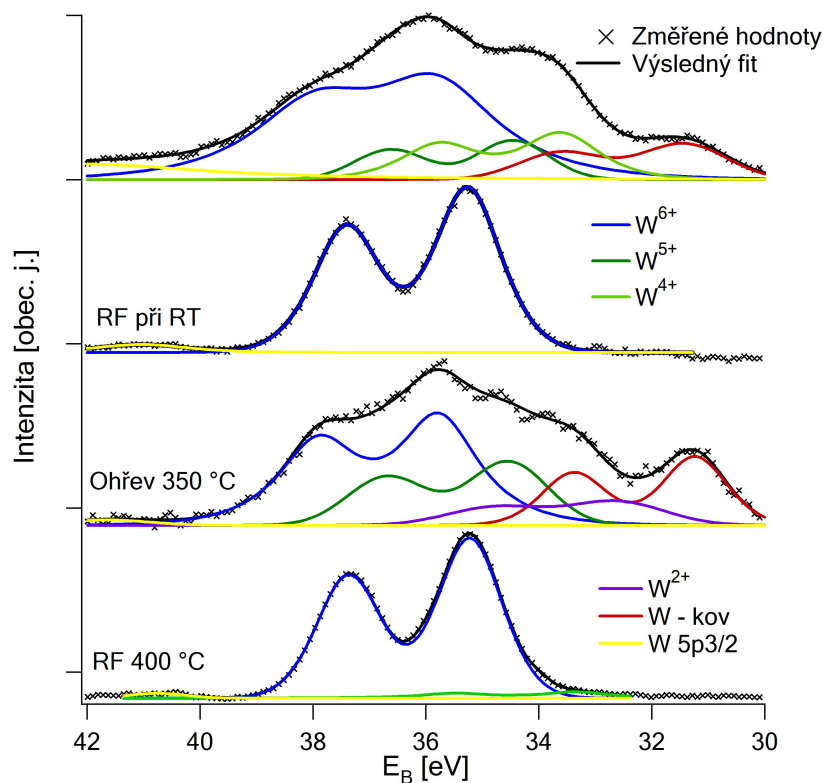
4.7.1 Radiofrekvenční oxidace

Jako první byla vyzkoušena metoda oxidace v radiofrekvenčním kyslíkovém plazmatu. Tlak pracovního plynu O₂ byl 1 Pa, výkon zdroje 27 W a proces trval 3 minuty.

Experiment byl nejprve proveden za pokojové teploty (v popisku 4.21 je použita zkratka RT - room temperature) na tenké vrstvě připravené depozicí v UHV při teplotě 350 °C na Pd(111). Na obrázcích 4.20(a) a 4.20(b) vidíme difraktogram před po a RF oxidaci. Experiment byl sice proveden na vrstvě nižší krystalické kvality, ale i přesto je zjevné, že oxidace způsobila pokles ostrosti a intenzity difrakčních maxim a nárůst



Obrázek 4.20: Vliv radiofrekvenční oxidace na difrakci



Obrázek 4.21: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f po RF oxidacích

difuzního pozadí. Krystalická struktura vrstvy tedy byla silně narušena a její podstatná část je zcela neuspořádaná. Na obrázku 4.21 je zobrazen vývoj spektra hladiny W 4f. Z něj patrné, že oxidace svůj účel splnila. Z vrstvy, která byla silně redukováná, se stal stechiometrický WO_3 .

Před další RF oxidací byl proveden ohřev vzorku na teplotu 350 °C po dobu 10 minut. Tím došlo k částečnému vyhojení krystalické struktury (viz 4.20(c)) a opět značné redukci vrstvy (třetí spektrum 4.21).

Po tomto kroku mohla být provedena další RF oxidace, tentokrát za teploty 400 °C . Z rozdílu difraktogramů 4.20(c) a 4.20(d) je zjevné, že opět došlo ke snížení kvality krystalické struktury, i když nárůst difuzního pozadí nebyl tak markantní jako po experimentu za pokojové teploty. Výsledné spektrum 4.21 je tentokrát mírně redukováné, obsahuje stav W^{4+} , ale jeho intenzita je prakticky zanedbatelná.

RF oxidace se tedy neukázala být vhodným prostředkem k dooxidování tenké vrstvy. Byl sice získán stechiometrický WO_3 , ale za cenu zanedbatelného zhoršení kvality krystalické struktury, která je pro modelový systém zásadním parametrem.

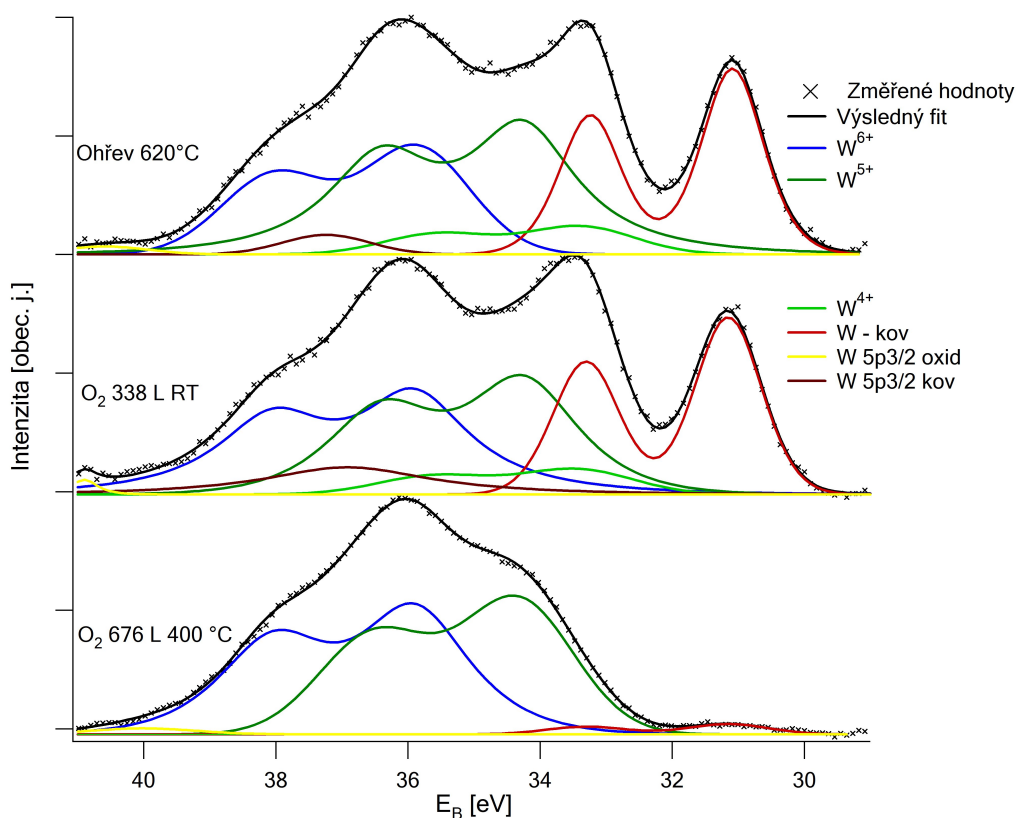
Je na místě upozornit ještě na jeden detail. Vliv, který měla RF oxidace na

strukturu tenké vrstvy se kromě difrakce projevil také na XPS spektru hladiny W 4f. Došlo k posunu stavu odpovídajícímu W^{6+} na nižší vazebnou energii: z 35,8 eV na 35,2 eV. Lze předpokládat, že jde o vliv struktury, protože žádná jiná změna na vrstvě pozorována nebyla.

4.7.2 Expozice O_2

Jako druhá varianta oxidace deponované vrstvy byla zvolena expozice plynem O_2 ve vakuových podmínkách za tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Experiment byl proveden s tenkou vrstvou deponovanou na Cu(110) v kyslíkové atmosféře, podrobně popsanou v kapitole 4.3. Ovšem až po jejím ohřevu na teplotu 620 °C po dobu 15 minut, kdy došlo ke značné redukci. To je patrné z prvního spektra na obrázku 4.22, které obsahuje kromě stavu W^{6+} také W^{5+} , W^{4+} a kovový W. Všechny se nacházejí na obvyklých očekávaných hodnotách vazebné energie. Ze vztahu 2.3 byla určena redukce vrstvy na 73 %.

První byla provedena expozice 350 L O_2 za pokojové teploty. Ve vývoji spektra 4.22 není patrná žádná zásadní změna, ale došlo i tak k mírnému poklesu redukce na



Obrázek 4.22: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f po expozicích O_2

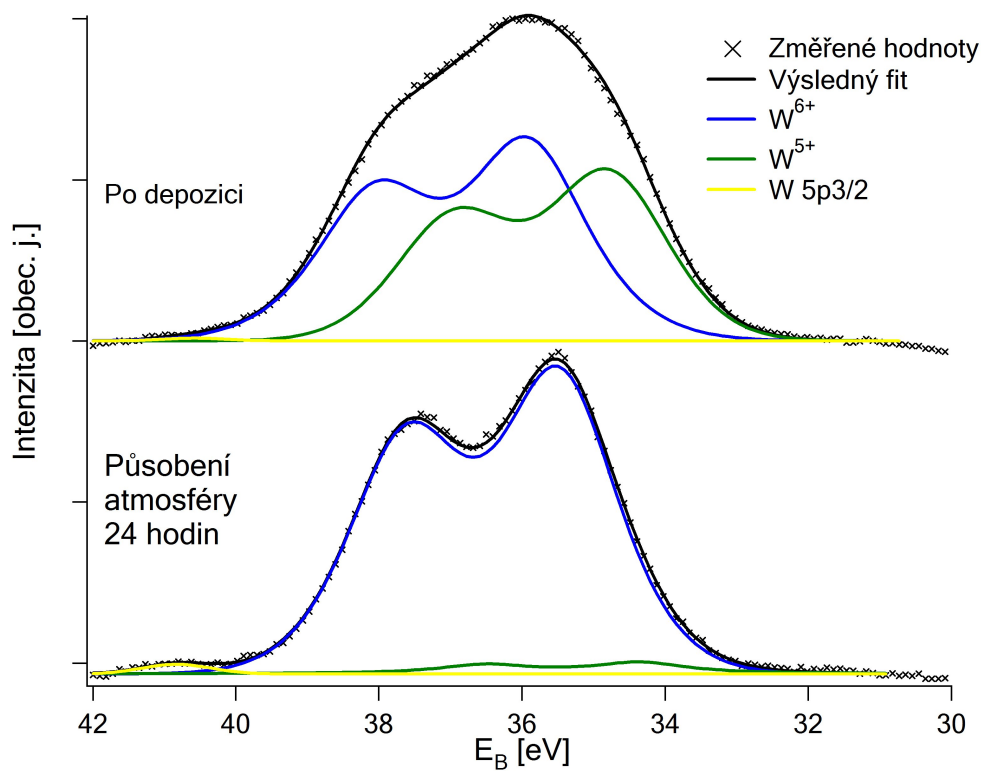
hodnotu 67 %. Na strukturu vrstvy neměla expozice žádný vliv.

V další fázi experimentu byla provedena expozice 700 L, kdy prvních 15 minut byl vzorek zahřátý na teplotu 400 °C a po dobu dalších 15 minut v kyslíkové atmosféře chladi. Změny, které tentokrát nastaly v XPS spektru jsou značné. Stav W^{4+} zcela vymizel a intenzita složky odpovídající kovovému wolframu klesla na minimum. Výsledná redukce vrstvy byla 52 %. Vliv na krystalickou strukturu byl opět prakticky nulový.

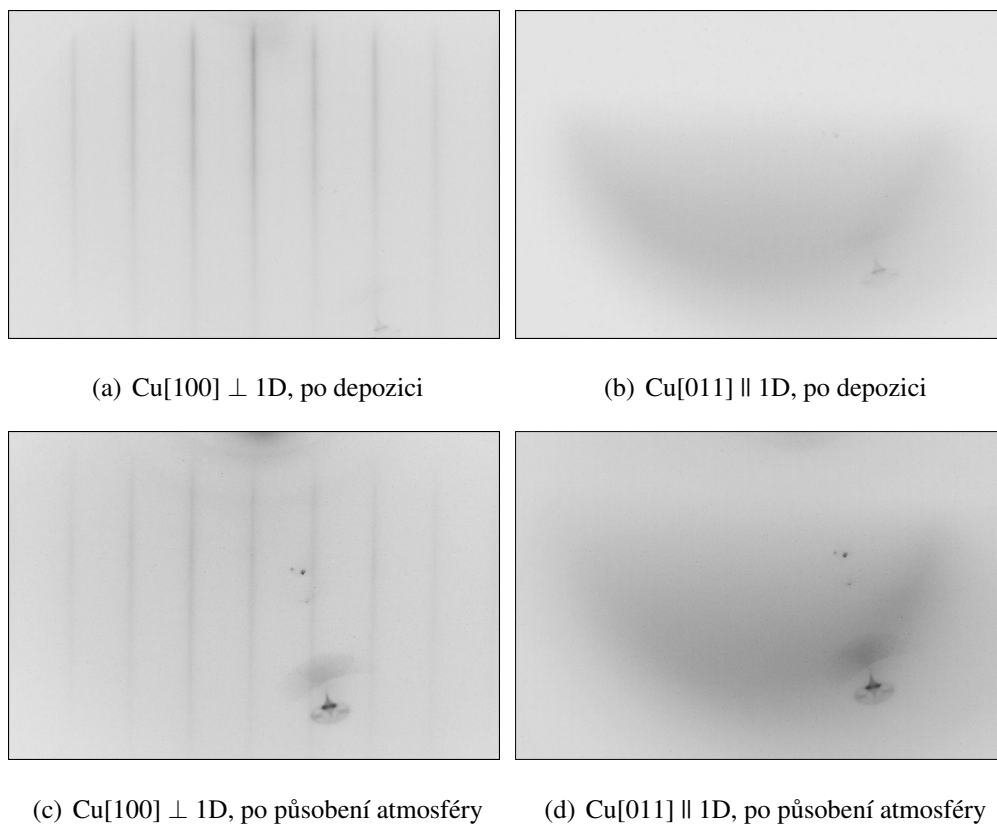
Expozice O_2 tedy může při provedení za teploty 400 °C významným způsobem snížit redukci vrstvy, ale prakticky pouze v případě, kdy je vrstva redukovaná natolik, že obsahuje stavy W^{4+} a nižší. Na atomy ve stavu W^{5+} má vliv minimální. Výsledek je tedy srovnatelný s depozicí v kyslíkové atmosféře. Takto připravené vrstvy také obsahují především stavy W^{6+} a W^{5+} a jejich redukce se pohybuje okolo 50 %, jak bylo podrobněji popsáno výše.

4.7.3 Vystavení vlivu atmosféry

Třetí možností, jak dooxidovat deponovanou vrstvu, se ukázalo být působení atmosféry. Vrstva deponovaná při 400 °C v kyslíkové atmosféře na Cu(110) popsaná v kapitole 4.3 byla jejímu působení vystavena po dobu 24 hodin. XPS spektrum hladiny W 4f na obrázku 4.23 ukazuje, že byl tímto postupem získán téměř stechiometrický WO_3 . Redukce určená ze vztahu 2.3 je 4 %. Obrázek 4.24 pak ukazuje, že vliv na krystalickou strukturu vrstvy byl minimální, došlo pouze k mírnému nárůstu difuzního pozadí a oslabení intenzity difrakčních maxim. Nevýhodou této metody samozřejmě je adsorpce, především vodních par, ke které v běžné atmosféře okamžitě dochází.



Obrázek 4.23: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f po 24 hodinách působení atmosféry



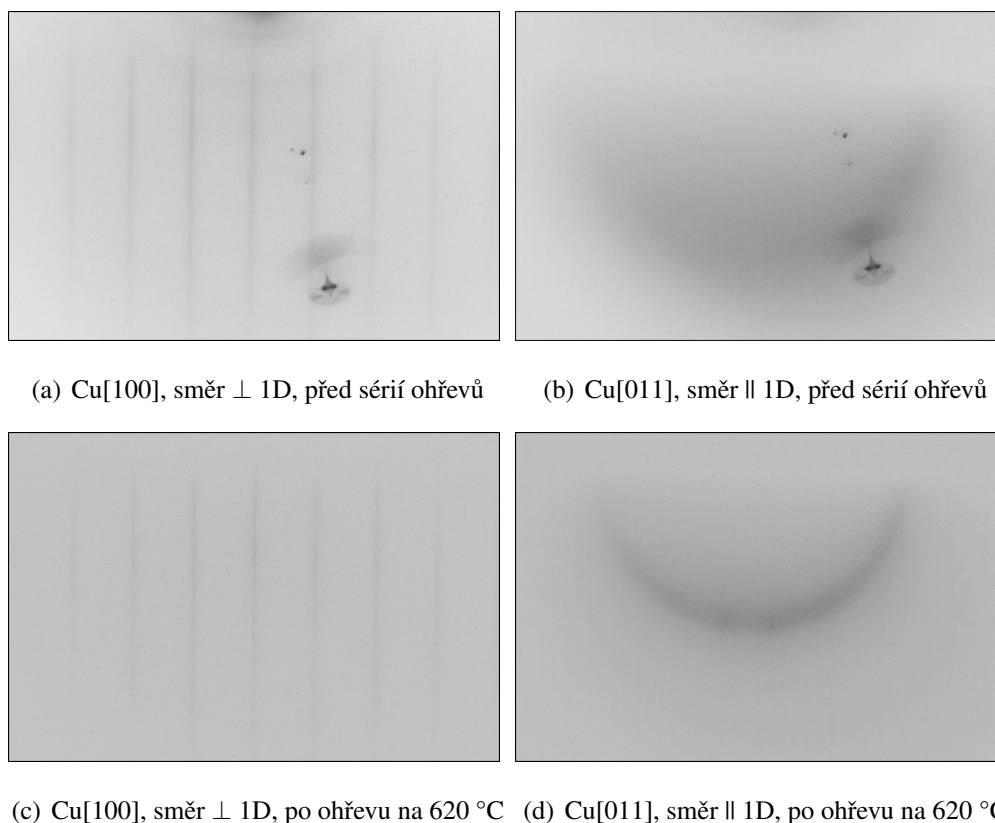
Obrázek 4.24: Vliv atmosféry na strukturu tenké vrstvy

4.8 Teplotní stabilita systému $\text{WO}_{3-x}/\text{Cu}(110)$

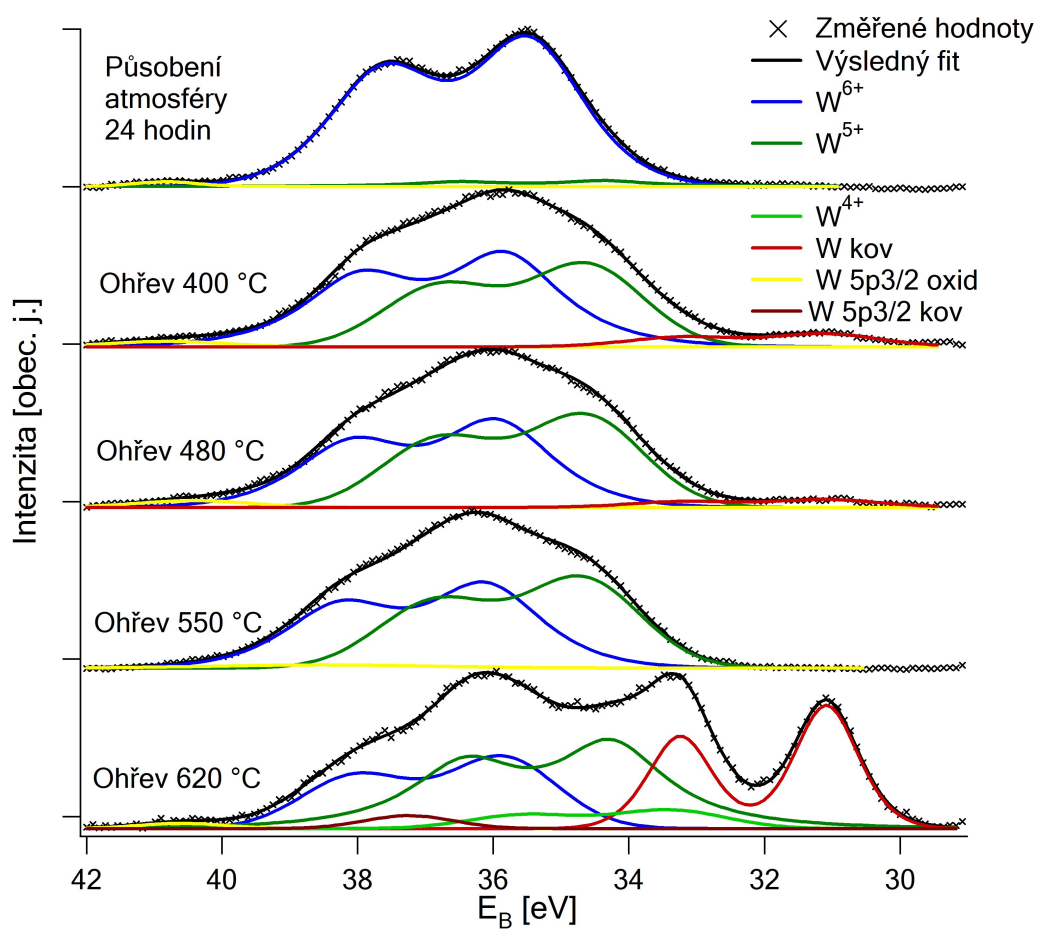
Série ohřevů od 400 °C do 620 °C byla provedena s vrstvou deponovanou na Cu(110) při teplotě substrátu 400 °C v kyslíkové atmosféře. Tato vrstva byla následně vystavena atmosféře po dobu 24 hodin, kde zoxidovala na téměř stechiometrické WO_3 , jak bylo popsáno v předchozí kapitole. Každý z ohřevů trval 15 minut.

Na obrázku 4.26 vidíme vývoj XPS spektra hladiny W 4f. Během experimentu nastala ve spektru výrazná změna dvakrát. Poprvé po ohřevu na 400 °C: do spektra přibyl signál složek W^{5+} a kovového wolframu. Míra redukce vrstvy vzrostla ze 4 % na 49 %. Vliv následujících dvou ohřevů na 480 °C a 550 °C byl minimální. Míra redukce se změnila pouze o jednotky procent. Vzhledem k chybě určení této hodnoty tedy ani nelze hovořit o změně. Druhá výrazná změna přišla po ohřevu na 620 °C. Ve spektru se objevil signál od hladiny W^{4+} a kovového wolframu a redukce vzrostla na hodnotu 73 %.

Vliv ohřevů na strukturu vrstvy byl do teploty 550 °C minimální, až po ohřevu na 620 °C došlo k mírnému zostření difrakčních maxim, které vidíme na na obrázku 4.25.



Obrázek 4.25: Vliv ohřevů na krystalickou strukturu



Obrázek 4.26: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f během ohřevů 400 °C - 620 °C

5. Závěr

Cílem diplomové práce byla příprava modelového systému v podobě tenké vrstvy oxidu wolframu. Požadovaná vrstva by měla být hladká, epitaxní a obsahovat pouze stechiometrický WO_3 . Toho mělo být dosaženo nalezením vhodných parametrů depozice. Mezi ně patří materiál a povrchová orientace substrátu, jeho teplota během depozice a atmosféra, ve které depozice probíhá.

Jako substráty pro depozici byly použity monokrystaly mědi a palladia s povrchovými orientacemi Pd(111), Cu(111), Cu(110) a Cu(100). Vrstvy byly deponovány na substrát o teplotě v rozmezí $300\text{ }^\circ\text{C}$ - $400\text{ }^\circ\text{C}$ a depozice vždy probíhala buď v UHV podmínkách, nebo v kyslíkové atmosféře, kdy parciální tlak O_2 by $5 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$.

Ukázalo se, že nejvhodnější teplota substrátu pro depozici je $400\text{ }^\circ\text{C}$. Vrstvy deponované za nižší teploty mají nízkou kvalitu krystalické struktury a vzhledem k vysoké intenzitě difuzního pozadí v difraktogramech byla jejich nezanedbatelná část neuspořádaná. Naopak depozice při vyšší teplotě by zase způsobila zbytečně vysokou redukci tenké vrstvy. Už při pouhých $400\text{ }^\circ\text{C}$ se právě kvůli redukci ukázalo jako nezbytné provádět depozici v kyslíkové atmosféře, která ji výrazným způsobem omezila. Ale i přes toto opatření se redukce takto připravených vrstev pohybovala okolo 50 %.

Nezanedbatelná pozornost proto byla věnována možnostem dooxidování již připravené tenké vrstvy. Oxidace v radiofrekvenčním kyslíkovém plazmatu se ukázala být nevhodnou kvůli negativnímu vlivu na kvalitu krystalické struktury. Expozice O_2 za zvýšené teploty sice krystalickou strukturu nenarušila, ale vyšlo najevo, že oxidační schopnosti této metody jsou omezené. Došlo sice k zoxidování wolframu v kovovém stavu a stavu W^{4+} , ale stav W^{5+} byl ve spektrech detekován i nadále. Výsledek byl obdobný jako parametry vrstev deponovaných při teplotě $400\text{ }^\circ\text{C}$ v kyslíkové atmosféře. Nejlépe se osvědčilo vystavení vrstvy atmosféře po dobu 24 hodin. Negativní vliv na krystalickou strukturu byl zanedbatelný a výsledkem byla vrstva stechiometrického WO_3 . Nevýhodou tohoto postupu je samozřejmě znečištění vrstvy, ke kterému v atmosféře dochází. Zejména v důsledku adsorpce vodních par. Jakýkoliv jiný účinný postup in situ by byl vhodnější.

Substrát, na který byla vrstva deponována, měl zásadní vliv na její epitaxi. Použité monokrystaly palladia a mědi byly zvoleny pro blízkost hodnoty jejich mřížového parametru a mřížového parametru oxidu wolframu. V případě Pd(111) a Cu(111) měla hladká část deponované vrstvy epitaxní rovinu (100) a třídímenzionální (111). Na monokrystalech Cu(110) a Cu(100) pak rostly samoorganizované 1D struktury. V případě Cu(100) společně s hladkou vrstvou, jejíž epitaxní rovina byla opět (100). Zde je zatím nejasné, jestli za vznikem 1D struktur stojí interakce oxidu wolframu konkrétně s mědí, nebo jde obecně o vliv povrchů přechodových kovů FCC(100) a FCC(110). V budoucnu proto bude určitě proveden experiment se substrátem Pd(100) či Pd(110).

Z připravených vrstev byly podrobně popsány dva konkrétní systémy. Zprvé vrstva deponovaná na Pd(111) při 400 °C v kyslíkové atmosféře. Hladká fáze vrstvy narostla s epitaxí (100) a (111), navíc v pozdějším stádiu růstu přibyla třídímenzionální fáze vrstvy s epitaxí (111). Redukce této vrstvy byla přibližně 43 %. Měření AFM ukázalo hladkou vrstvu s vystupujícími ostrůvky. Požadavek na modelový systém je hladká vrstva, ale vzhledem k tomu, že tato část vrstvy narostla až v pozdní fázi depozice, bude v příštích experimentech snadné se vyhnout jejímu růstu čistě deponováním menšího množství materiálu.

Druhý popsáný systém byl $\text{WO}_{3-x}/\text{Cu}(110)$. Vrstva byla opět deponována za teploty substrátu 400 °C v kyslíkové atmosféře. Výsledkem byla samoorganizovaná 1D struktura, jejíž směr byl rovnoběžný se směrem Cu[011], tedy podél přirozených brázd povrchu FCC(110). Redukce této vrstvy byla přibližně 45 %. Z morfologie změřené pomocí AFM bylo patrné, že se vrstva skládá ze zrn protažených v jednom směru. Vrstva byla navíc relativně hladká a rovná. Tento systém po dooxidování v atmosféře podstoupil sérii ohřevů v rozmezí teplot 400 °C - 620 °C. Ty měly vliv především na jeho stechiometrii, změny struktury byly minimální. První výrazná změna nastala ihned po ohřevu na 400 °C, kdy došlo k silnému nárůstu redukce a ve spektru byl navíc detekován stav W^{5+} . Ke druhé změně došlo po ohřevu na 620 °C, kdy nastala další výrazná redukce vrstvy a ve spektru byly navíc patrné i stavy W^{4+} a kovový wolfram.

Největším nedostatkem obou výše popsáných systémů je vzhledem k požadavkům na modelový systém vysoká míra redukce. Je zde sice možnost oxidování v atmosféře,

ale vzhledem k očividným nevýhodám tohoto postupu budou v budoucnu zváženy a vyzkoušeny další metody in situ. Jednou z možností je vliv atmosféry atomárního kyslíku nebo kyslíkových iontů během depozice. Jako další se nabízí oxidace při vysokém tlaku (okolo 10 Pa) čistého O₂ v přípravné komoře aparatury. Ta byla využita v případě oxidace wolframových částic [32].

Úspěšně připravený modelový systém pak nalezne využití v dalších plánovaných experimentech. Mezi ně patří výzkum reaktivity oxidu wolframu s různými plyny, např. H₂, CO, NH₃ a dalšími. Bude také navázáno na výzkum modelových systémů tenké vrstvy oxidu wolframu deponované částicemi zlata a platiny [17], který byl zatím prováděn pouze s hrubými a redukovanými vrstvami oxidu wolframu.

Seznam použité literatury

- [1] ZABETI M., DAUD W. M., AROUA M. K.: *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review*. Fuel Processing Technology 90 (6): 770 – 777, 2009
- [2] WETCHAKUN K., SAMERJAI T., TAMAEKONG N., LIEWHIRAN C., SIRIWONG C., KRUEFU V., WISITSIRAAT A., TUANTRANONT A., PHANICHPHANT S.: *Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases*. Sensors and Actuators B: Chemical 160 (1): 580 – 591, 2011
- [3] GRANQVIST C. G.: *Electrochromism and smart window design*. Solid State Ionics 53 – 56: 479 – 489, 1992
- [4] ASHOKKUMAR M.: *An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy 23 (6): 427 – 438, 1998
- [5] YAMAZOE S., MASUTANI Y., TERAMURA K., HITOMI Y., SHISHIDO T., TANAKA T.: *Promotion effect of tungsten oxide on photo-assisted selective catalytic reduction of NO with NH₃ over TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental 83 (1 – 2): 123 – 130, 2008
- [6] TANNER R. E., MEETHUNKIJ P., ALTMAN E. I.: *Identification of alcohol dehydration sites on an oxide surface by scanning tunneling microscopy*. J. Phys. Chem. B 104: 12315 – 12323, 2000
- [7] SOLIS J. L., SAUKKO S., KISH L. B., GRANQVIST C. G., LANTTO V.: *Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature*. Sensors and Actuators B-Chemical 77 (1-2): 316-321, 2001
- [8] PENZA M., TAGLIENTE M. A., MIRENGHI L., GERARDI C., MARTUCCI C., CASSANO G.: *Tungsten trioxide (WO₃) sputtered thin films for a NO_x gas sensor*. Sensors and Actuators B-Chemical 50 (1): 9-18, 1998
- [9] MARQUIS B. T., VETELINO J. F.: *A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH₃*. Sensors and Actuators B-Chemical 77 (1-2): 100-110, 2001
- [10] DIEHL R., BRANDT G., SAIJE E.: *The crystal structure of triclinic WO₃*. Acta Crystallographica B34: 1105, 1978
- [11] GILLET M., LEMIRE C., GILEET E., AGUIR K.: *The role of surface oxygen vacancies upon WO₃ conductivity*. Surface Science 532 – 535: 519 – 525, 2003
- [12] GILLET M., MAŠEK K., GILEET E.: *Structure of tungsten oxide nanoclusters*. Surface Science 566 – 568: 383 – 389, 2004
- [13] GILLET M., AL-MOHAMMAD A., LEMIRE C.: *Microstructural analysis of WO₃ thin films on alumina substrates*. Thin Solid Films 410: 194 – 199, 2002

- [14] GILLET M., DELAMARE R., GILLET E.: *Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods*. Journal of Crystal Growth 279: 93 – 99, 2005
- [15] MAŠEK K., NEMŠÁK S., MRAVČÁKOVÁ M., BLUMENTRIT P., SKÁLA T., ŠKODA M., MATOLÍN V.: *Photoemission spectroscopy and electron diffraction study of Pd/tungsten oxide/W(110) epitaxial system*. Journal of Physics: Conference Series 100: 012008, 2008
- [16] EINSTEIN A.: *Über einen Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik 17: 132, 1905
- [17] POLÁŠEK JAN: *Studium modelového systému kov/oxid wolframu metodou RHEED a metodami elektronových spektroskopii (Diplomová práce)*. MFF UK, 2012
- [18] ECKERTOVÁ L.: *Metody analýzy povrchů: elektronová spektroskopie*. Academia, Praha 1990
- [19] MAŠEK K., LIBRA J., SKÁLA T., CABALA M., MATOLÍN V., CHÁB V., PRICE K. C.: *SRPES investigation of tungsten oxide in different oxidation states*. Surface Science 600: 1624 – 1627, 2006
- [20] MAŠEK K., BLUMENTRIT P., BERAN J., SKÁLA T., PÍŠ I., POLÁŠEK J., MATOLÍN V.: *Structural and electronic studies of supported Pt and Au epitaxial clusters on tungsten oxide surface*. Vacuum 86: 586 – 589, 2012
- [21] DAVISON C. J., GERMER L. H.: *The scattering of electrons by a single crystal of nickel*. Nature 119: 558, 1927
- [22] ECKERTOVÁ L., FRANK L.: *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. Academia, Praha 1996
- [23] MAŠEK KAREL: *Studium růstu tenkých nespojitých vrstev rhodia metodami TEM a RHEED (Doktorská a disertační práce)*. MFF UK, 1994
- [24] BINNIG G., QUATE C. F., GERBER CH.: *Atomic force microscope*. Physical Review Letters 56: 930, 1986
- [25] KUBÍNEK R., VŮJTEK M., MAŠLÁŇ M.: *Mikroskopie skenující sondou*. Univerzita Palackého, Olomouc, 2003
- [26] MIRONOV V. L.: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod, 2004
- [27] SIGMUND P.: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review 184: 383, 1969
- [28] BOK M.: *Program pro analýzu elektronového difraktogramu (diplomová práce)*. MFF UK, 2001
- [29] MAŠEK K., NEMŠÁK S., MATOLÍN V.: *Structural study of epitaxial tungsten oxide nanoclusters*. Vacuum 80 (1-3): 58 – 63, 2005

- [30] MAŠEK, K.; GILLET, M.; GILLET, E.: *Structure of tungsten oxide nanoclusters*. Surface Science 566: 383 – 389, 2004
- [31] NOREBERG, H., TANNER R. E., SCHIERBAUM K. D., FISCHER S., BRIGGS G. A. D.: *Visualization of precipitation induced crystallographic shear planes as one-dimensional structures on surfaces: an STM and RHEED study on TiO₂(110)*. Surface Science 396: 52, 1998
- [32] GILLET M., MAŠEK K, LEMIRE C.: *Oxidation of tungsten nanoclusters*. The solid films 444: 9 – 16, 2003