Krzysztof Okulewicz, Marek Trzcinski, Antoni Bukaluk

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNI CIENKICH WARSTW INDU I SREBRA



Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy

OPINIODAWCA prof. dr hab. Bronisław Orłowski

REDAKTOR DZIAŁOWY dr Mieczysław Naparty

Opracowanie redakcyjne i techniczne mgr Aleksandra Górska, mgr Patrycja Fereni-Morzyńska

Projekt okładki mgr inż. Daniel Morzyński

© Copyright Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego Bydgoszcz 2012

ISBN 978-83-61314-23-3

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego Redaktor Naczelny prof. dr hab. inż. Józef Flizikowski ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. 52 3749482, 52 3749426 e-mail: wydawucz@utp.edu.pl http://www.utp.edu.pl

Wyd. I. Nakład 90 egz. Ark. aut. 7,2. Ark. druk. 6. Uczelniany Zakład Małej Poligrafii UTP Bydgoszcz, ul. ks. A. Kordeckiego 20

Spis treści

1.	Wstęp	5
2.	Podstawowe informacje o badanych materiałach	7
3.	Metody eksperymentalne	10
	 3.1. Ogólne wymagania dotyczące analizy właściwości powierzchni 3.2. Spektroskopia fotoelektronowa 2.2. Spektroskopia elektronów Augora 	10 12
	3.4 Dyfrakcja elektronów niskoenergetycznych	1/ 21
	 3.5. Mikroskopia ze skanującą sondą	23 27
4.	Mechanizmy wzrostu indu i srebra na powierzchni wolframu	29
	4.1. Badania wzrostu indu na powierzchni wolframu	29
	4.2. Badania wzrostu srebra na powierzchni wolframu	45
5.	Analiza dyfuzji powierzchniowej indu i srebra na powierzchni	
	wolframu	55
	5.1. Ogólne zagadnienia dotyczące dyfuzji	55
	5.2. Omówienie techniki pomiarowej	57
	5.3. Przedstawienie profili dyfuzyjnych dla indu i srebra	59
	5.3.1. Profile dyfuzyjne dla indu na powierzchni W(110)	59
	5.3.2. Profile dyfuzyjne dla indu na powierzchni	C 2
	polikrystalicznego W	62
	polikrystalicznego W	64
	5.4. Omówienie wyników pomiarów parametrów dyfuzji	-
	powierzchniowej In i Ag na powierzchni W	67
	5.4.1. Dyfuzja indu na powierzchni W(110)	67
	5.4.2. Dyfuzja indu na powierzchni polikrystalicznego wolframu	69
	5.4.3. Dyfuzja srebra na powierzchni polikrystalicznego	
	wolframu	70
6.	Obserwacja tworzenia się stopu powierzchniowego Ag/In	
	na powierzchniach wolframowych	72
	6.1. Obserwacja tworzenia się stopu powierzchniowego układu	
	In/Ag/W(110) oraz Ag/In/W(110)	72
	6.2. Obserwacja tworzenia się stopu powierzchniowego In/Ag	
	wymuszonego dytuzją w płaszczyżnie probki na powierzchni polikryctalicznogo wolframu	77
	אטווגו אזנמווכנוופצט אטווומוווט	//

7.	Analiza cienkich warstw In/Ag/Cu i In/Ag/SiO ₂ metodą spektroskopii	
	elektronów Augera	. 83
	7.1. Profile składu chemicznego cienkich warstw	. 83
	7.2. Przedstawienie uzyskanych profili składu próbek	. 86
8.	Podsumowanie	. 91
Lit	Literatura	

1. WSTĘP

We współczesnym świecie coraz większą rolę odgrywają nowoczesne technologie, powstałe w wyniku interdyscyplinarnych badań naukowych prowadzonych nad udoskonaleniem istniejących oraz tworzeniem nowych materiałów. Współczesna inżynieria materiałowa i nanotechnologia opierają się na właściwościach fizykochemicznych materiałów, zależnych w znacznym stopniu od procesów zachodzących na poziomie molekularnym, submolekularnym i atomowym. Znajomość tych procesów pozwala z jednej strony na uaktualnienie wiedzy na temat obserwowanych zjawisk fizycznych i chemicznych, z drugiej – umożliwia ich praktyczne wykorzystanie.

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie badaczy wzbudza nauka o powierzchni, zajmująca się zagadnieniami z pogranicza fizyki i chemii i warunkująca postęp technologiczny m.in. w dziedzinach katalizy, inżynierii materiałowej czy mikroelektroniki. Na powierzchni ciała stałego zostaje złamana symetria translacyjna kryształu, z czego wynika szereg konsekwencji. Wskutek zerwania wiązań chemicznych podczas tworzenia powierzchni i powstania niejednorodności strukturalnej pojawia się rekonstrukcja powierzchniowa, będąca efektem dążenia układu do minimalizacji swojej energii swobodnej [1]. Zwiększona w obszarze przypowierzchniowym koncentracja defektów strukturalnych wiąże się z kolei ze zwiększonym rozpraszaniem elektronów, co w konsekwencji powodować może oscylacje ładunku elektronowego w zakresie zarówno bliskiego, jak i dalekiego zasięgu [2]. Atomy zaadsorbowane na powierzchni oddziałują z atomami położonymi w obszarze przypowierzchniowym, przy czym zazwyczaj oddziaływania takie mają również charakter oscylacyjny. Dla niektórych układów adsorpcyjnych powstają struktury powierzchniowe – uporządkowane i nieuporządkowane grupy atomów. Przy wzroście temperatury struktury obecne na powierzchni mogą dyfundować, oddziaływać ze sobą lub reagować chemicznie. W wyniku dyfuzji atomy zaczynają agregować w klastry, które łącząc się, tworzą wyspy atomów. Przy zmianie temperatury kształt wysp uformowanych na powierzchni również może się zmienić. Wzrost wysp, a następnie ultracienkich warstw uwarunkowany jest procesami elektronowymi, zachodzącymi na powierzchni i w obszarze przypowierzchniowym. Zbadanie i zrozumienie tych procesów umożliwia ich praktyczne wykorzystanie.

Rozwój współczesnej cywilizacji spowodował niekorzystne zmiany środowiska naturalnego na Ziemi. Szybko rosnąca populacja ludzi, wzmożony apetyt na ropę i coraz większa emisja spalin, kurczenie się obszarów leśnych, wreszcie wyraźnie już obserwowane zmiany klimatyczne spowodowane działalnością człowieka skłaniają do podjęcia szybkich działań, mających zapobiec zachwianiu równowagi klimatycznej i biologicznej na Ziemi. Podejmowanie zagadnień związanych z ekologią i ochroną środowiska stało się więc już nie tylko chwilową modą, ale bezwzględną koniecznością. W związku z tym we współczesnym przemyśle obserwuje się od pewnego czasu wyraźne dążenie do tego, aby wytwarzane produkty i stosowane technologie były jak najbardziej przyjazne środowisku. W konsekwencji zmian klimatycznych, kurczących się zasobów kopalnych i gwałtownie rosnącej liczby ludności konieczne stało się pojawienie się tzw. "zielonej technologii" – związanej m.in. z odnawialnymi źródłami energii czy efektywnym odzyskiem materiałów wtórnych. Coraz więcej małych i dużych przedsiębiorstw na całym świecie włącza do swojej oferty "zielone" produkty i usługi. Z drugiej strony obserwuje się również coraz większą dbałość o środowisko człowieka. Mamy coraz większą świadomość, że chemikalia zawarte w żywności, odzieży, przedmiotach codziennego użytku i całym naszym najbliższym otoczeniu nie pozostają bez negatywnego wpływu na zdrowie. Wciąż niestety odnotowuje się rosnącą zachorowalność na choroby nowotworowe, wzrasta także gwałtownie liczba osób zapadających na różnego rodzaju uczulenia. Dąży się więc do eliminacji substancji mających potencjalnie szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka i zastąpienia ich bezpieczniejszymi odpowiednikami. Nowoczesne technologie i produkty powinny być więc także bezpieczne dla zdrowia człowieka.

Wymienione powyżej przesłanki skłoniły m.in. producentów urządzeń elektronicznych do poszukiwania materiału na spoiwo lutownicze pozbawione stosowanego dotąd powszechnie ołowiu, znanego z negatywnego wpływu na zdrowie i środowisko. Lutowanie stanowi wciąż bardzo powszechną technikę łączenia podzespołów elektronicznych – obecnie w zminiaturyzowanej formie montażu powierzchniowego (SMT – Surface Mount Technology). Lutowia ze stopu indu, choć wciąż mniej popularne i droższe od powszechnie stosowanych cynowo-ołowianych, charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na zmęczenie [3]. Ind w połączeniu ze srebrem może być stosowany do tworzenia odpornych na wysoką temperaturę kontaktów elektrycznych, wytwarzanych w stosunkowo niskich temperaturach [4]. Ind z uwagi na swoje własności elektryczne oraz dzięki swojej wysokiej plastyczności przy stosunkowo dobrej odporności na korozję jest materiałem, który dobrze spełnia rolę kontaktu omowego do niektórych półprzewodników. Stop indu ze srebrem również wydaje się obiecujący pod tym względem. Jednocześnie dane literaturowe na temat podstawowych własności fizykochemicznych cienkich i ultracienkich warstw indu i stopu indu ze srebrem są wciąż nieliczne. Z przeglądu literatury naukowej wynika, że jak dotąd nie została przeprowadzona kompleksowa analiza tego typu struktur. Dlatego badania szeroko rozumianych podstawowych własności fizykochemicznych powierzchni cienkich warstw indu oraz indu ze srebrem wydają się uzasadnione i celowe.

Rysunki zamieszczone w pracy wykonali autorzy. Wyjątek stanowi rysunek 4.18, przy którym podano odnośnik do źródła [79].

6

2. PODSTAWOWE INFORMACJE O BADANYCH MATERIAŁACH

Ind jest pierwiastkiem z trzeciej grupy głównej układu okresowego o liczbie porządkowej 49. Został odkryty w XIX wieku przez R. Reicha i H.T. Richtera, którzy zaobserwowali po raz pierwszy charakterystyczną linię w niebieskim zakresie widma optycznego (długość fali około 451 nm), widoczną w widmie rudy cynku. Od barwy tej właśnie linii – indygo – zaczerpnięto nazwę pierwiastka. Jest to szaro-srebrzysty, miękki metal, podobny do cyny, charakteryzujący się stosunkowo niską temperaturą topnienia: 156,4°C. Temperatura wrzenia indu jest natomiast dość wysoka i wynosi 2080°C.

Zewnętrzny układ powłok elektronowych w atomie indu to $5s^25p^1$. Istnieją dwa trwałe izotopy tego metalu: ¹¹⁵In (95,67%) i ¹¹³In (4,33%). Materiał ten krystalizuje w rzadko spotykanym wśród metali układzie tetragonalnym, przestrzennie centrowanym o stałych sieci a = 0,3256 nm i c = 0,4946 nm. Stałe sieciowe komórki indu różnią się więc znacząco – stosunek c/a wynosi w przypadku tego metalu aż 1,52 [5]. Z tego powodu dla ułatwienia często przyjmuje się, że ind posiada komórkę tetragonalną, powierzchniowo centrowaną, o stałych sieci a = 0,456 nm i c = 0,494 nm. Wprawdzie wśród czternastu sieci translacyjnych Bravais'go nie ma sieci tetragonalnej powierzchniowo centrowanej, ale dzięki takiemu uproszczeniu zyskuje się wzajemny stosunek stałych sieciowych bliski jedności (1,08) i komórkę elementarną indu można traktować jako nieznacznie rozciągniętą wzdłuż osi z, powierzchniowo centrowaną komórkę regularną [6, 7].

W przeszłości ind był głównie wykorzystywany do produkcji powłok antykorozyjnych, a także do powlekania łożysk w silnikach lotniczych i samochodowych. Istotne znaczenie miał też w stopach, np. In-Sn, Pb-In-Ag, Cu-Ag-In, wykorzystywanych jako lutowia, zwiększając odporność lutu na pękanie, zmęczenie termiczne i korozję. Obecność indu w lutowiu w przypadku kontaktu ze złotem ogranicza również tendencję złota do przenikania w obszar kontaktu. Stosowano również ind jako składnik stopów o niskiej temperaturze topnienia. Stop indu z galem (In_{0,24}Ga_{0,76}) w temperaturze pokojowej jest cieczą [8].

Obecnie jednak najistotniejsze znaczenie wydaje się mieć możliwość zastosowania indu oraz jego stopów w elektronice i mikroelektronice. Ind stosuje się jako domieszkę do półprzewodników (Ge, GaAs). Jednym z podstawowych zastosowań w tej dziedzinie jest również możliwość wykorzystania w mikroelektronice zarówno czystego indu, jak i jego międzymetalicznych stopów jako omowych kontaktów do struktur półprzewodnikowych. Charakteryzują się one niską rezystancją i są stabilne termicznie [9-12].

Półprzewodnikowe związki indu (np. InP, InSb) znajdują od pewnego czasu zastosowanie jako detektory podczerwieni, wydajne ogniwa fotowoltaiczne (dwuselenek cynku domieszkowany indem) i szybkie tranzystory. Największe zainteresowanie wzbudza jednak obecnie powszechnie stosowany tlenek cyny domieszkowany indem (ITO – *Indium Tin Oxide*), stanowiący głównie materiał na przezroczyste i jednocześnie przewodzące powłoki na szkle, wykorzystywane do produkcji m.in. wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Jest to tlenkowy półprzewodnik szerokopasmowy, charakteryzujący się niską opornością właściwą i jednocześnie dużą przezroczystością w widzialnym zakresie widma (400-700 nm) [13, 14]. Jakość i parametry ITO zależą w dużym stopniu od sposobu i staranności przygotowania warstwy tego materiału. Możliwe jest wykonanie warstw o oporności właściwej niższej niż $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ i przezroczystości wyższej niż 97% (w porównaniu ze szkłem) [15]. ITO jest również wykorzystywany jako przezroczysty omowy kontakt do struktur półprzewodnikowych [16-18]. Jego wadą jest konieczność wygrzania warstwy tego materiału po osadzeniu do temperatury rzędu 200--300°C w celu osiągnięcia wysokiej jakości warstwy. Dodatkowe zastosowanie cienkiej warstwy srebra pomiędzy dwiema warstwami ITO na tyle znacząco poprawia jednak przewodnictwo struktury, że dodatkowe wygrzewanie przestaje być konieczne i możliwe staje się zastosowanie układu ITO-Ag-ITO jako przezroczystego kontaktu również do struktur polimerowych [13, 19].

Srebro jest pierwiastkiem o liczbie porządkowej 47, należącym do pierwszej grupy pobocznej układu okresowego. Jest to biały metal szlachetny, bardzo ciągliwy, o silnym połysku, dobrze znany i ceniony od czasów starożytnych. Temperatura topnienia srebra wynosi 960,8°C, a temperatura wrzenia: 2163°C.

Srebro ma konfigurację 4d¹⁰5s¹ swoich zewnętrznych powłok elektronowych. Występują dwa trwałe izotopy tego pierwiastka: ¹⁰⁷Ag (51,35%) i ¹⁰⁹Ag (48,65%). Sieć krystaliczna srebra jest regularna, powierzchniowo centrowana o stałej sieci a = 0,4086 nm. Metal ten jest najdoskonalszym wśród pierwiastków przewodnikiem elektryczności i ciepła. Oporność właściwa srebra wynosi zaledwie 1,62·10⁻⁸ Ω·m [5, 7].

Srebro od dawnych czasów było wykorzystywane w jubilerstwie i jako środek płatniczy. Ze względu na wysoki połysk służyło przez długi czas jako materiał do pokrywania zwierciadeł. Niektóre związki srebra charakteryzują się światłoczułością (AgNO₃, AgBr, AgCl, Agl) i przyczyniły się do powstania fotografii. Dzięki swojemu doskonałemu przewodnictwu elektrycznemu srebro stosuje się jako materiał służący do połączeń w niektórych układach elektronicznych i obwodach drukowanych. Związki srebra wykorzystywane są do produkcji baterii (Ag-Zn i Ag-Cd) i jako składniki emulsji barwnych oraz jako katalizatory w chemii, medycynie i przemyśle naftowym. Ostatnio srebro znajduje się w obszarze zainteresowań technologii medycznych. Od dawna znane są właściwości antybakteryjne srebra i obecnie jego nanocząstki mogą być stosowane w materiałach opatrunkowych oraz jako warstwy pokrywające narzędzia chirurgiczne. Trwają badania nad wykorzystaniem ich jako nanonapełniaczy, np. w polimerowych foliach spożywczych oraz w polimerowych foliach, stanowiących opakowania medyczne i farmaceutyczne.

Wolfram jest pierwiastkiem o liczbie atomowej 74, należącym do szóstej grupy pobocznej układu okresowego. Jest to ciężki i bardzo twardy metal o jasnoszarej barwie. Charakteryzuje się bardzo wysoką temperaturą topnienia: 3410°C i pod tym względem przewyższa go jedynie węgiel. Temperatura wrzenia wolframu wynosi 5930°C.

Pierwiastek ten charakteryzuje się zewnętrznym układem elektronów 5d⁴6s². Ma pięć trwałych izotopów: ¹⁸⁰W, ¹⁸²W, ¹⁸³W, ¹⁸⁴W i ¹⁸⁶W. Jego komórka elementarna jest regularna, przestrzennie centrowana o stałej sieciowej a = 0,3165 nm [5, 7]. Jest to materiał, który w zwykłych warunkach nie jest aktywny chemicznie. Metal ten jest kruchy, co wiąże się z trudnością jego obróbki. Cechą, która w znacznej mierze zadecydowała o części zastosowań wolframu, jest jego wysoka wartość emisji termicznej elektronów przy jednocześnie niskich prężnościach par w wysokich temperaturach. Ze względu na wyżej wymienione cechy wolfram jest powszechnie stosowany jako materiał na włókna i żarniki we wszelkiego rodzaju lampach żarowych, działach elektronowych, próżniomierzach itp. Lampy rentgenowskie wykorzystywane do celów medycznych wyposażone są nie tylko w wolframowy emiter, ale również wolframową anodę, będącą źródłem promieniowania X. W przypadku zwykłych żarówek wolfram jako żarnik (pomimo że istnieją metale o wyższym wskaźniku emisji termicznej, np. osm) jest niezastąpiony ze względu na długą żywotność wolframowego włókna, związaną z niewielkim parowaniem w podwyższonej temperaturze i wysoką temperaturą topnienia.

Ta ostatnia cecha decyduje również o stosowaniu wolframu w urządzeniach pracujących w wysokich temperaturach, np. w silnikach rakietowych, w piecach wysokotemperaturowych itp., a także w stykach wyłączników wysokiego napięcia, ponieważ nie ulega zniszczeniu przez odparowanie pod wpływem łuku elektrycznego, tak jak lepsze przewodniki elektryczności Ag i Cu [20].

Wolfram dość często wykorzystywany jest w badaniach naukowych jako neutralne podłoże do obserwacji procesów fizykochemicznych z udziałem innych materiałów. Jest to spowodowane jego względną neutralnością chemiczną, a także wysoką temperaturą topnienia, co pozwala w prosty sposób oczyszczać powierzchnię podłoża przed kolejnymi eksperymentami. Wykonuje się to poprzez wyżarzanie w wysokich temperaturach, aż do odparowania z powierzchni wolframu osadzonych na niej warstw, np. srebra lub indu. Dokładniejszy opis procedury oczyszczania przedstawiono w rozdziale 4. Ponadto wolfram nie tworzy związków intermetalicznych z indem [21] ani ze srebrem [22]. Te cechy stanowią, że jest on bardzo dobrym podłożem do badania właściwości powierzchniowych indu oraz srebra. W trakcie badań opisanych w opracowaniu podłoże z wolframu – zarówno monokrystaliczne, jak i polikrystaliczne – stosowane było podczas analizy dyfuzji i formowania stopu powierzchniowego w układzie In-Ag.

3. METODY EKSPERYMENTALNE

3.1. Ogólne wymagania dotyczące analizy właściwości powierzchni

Powierzchnia ciała stałego stanowi naturalną granicę między jego wnętrzem a bezpośrednim otoczeniem, determinując wiele istotnych własności fizycznych i chemicznych, jak choćby spajalność, przydatność do katalizy, zwilżalność czy kontakt elektryczny. Sam fakt istnienia powierzchni poprzez zerwanie periodyczności sieci krystalicznej atomów wymusza powstanie samoistnych stanów powierzchniowych, dlatego właściwości energetyczne powierzchni i obszaru przypowierzchniowego w znaczący sposób różnią się od analogicznych własności obszaru wnętrza tego samego materiału. Dodatkowo obszar przypowierzchniowy charakteryzuje się wysoką, w porównaniu z wnętrzem kryształu, koncentracją defektów, wysoką aktywnością chemiczną i niejednorodnością strukturalną. Wskutek tego w warstwie przypowierzchniowej o grubości 2-10 warstw atomowych (0,5-3 nm) [23] w wysokim stopniu zmieniają się własności fizykochemiczne ciała stałego, jego struktura oraz skład chemiczny. Współczesna technologia umożliwia przeprowadzenie kontrolowanego wzrostu cienkich warstw (z dokładnością do ułamków pojedynczych warstw atomowych) rozmaitych materiałów, np. takimi metodami, jak epitaksja z wiązki molekularnej (MBE) czy epitaksja w obecności reakcji chemicznej (CVD). Dzięki temu możliwe i często prowadzone są badania podstawowych własności cienkich warstw, na podstawie których niejednokrotnie przekonać się można, jak bardzo odmienne pod względem swoich właściwości potrafią być cienkie warstwy w porównaniu z objętościowymi próbkami tego samego materiału. Chcąc zbadać własności jedynie powierzchni i warstwy przypowierzchniowej, należy po pierwsze w odpowiedni sposób przygotować badany materiał, a po drugie – posłużyć się metodami eksperymentalnymi, pozwalającymi uzyskać informacje o powierzchni i obszarze przypowierzchniowym, a nie głebszych warstwach.

Określenie topografii powierzchni, identyfikacja jej składu chemicznego, a także obserwacja zjawisk powierzchniowych, takich jak adsorpcja, wzrost cienkich warstw, dyfuzja powierzchniowa, wymagają zastosowania metod o bardzo dużej czułości oraz wysokiej zdolności rozdzielczej. Wynika to z faktu, że posługując się konwencjonalnymi metodami badania składu chemicznego próbek objętościowych, otrzymuje się odpowiedź od znacząco większej ilości atomów niż w przypadku powierzchni. Jeśli weźmie się pod uwagę sześcienną próbkę o objętości 1 cm³, można łatwo oszacować, iż znajduje się w niej około 10²³ atomów. Na jednej z jej powierzchni (1 cm²) będzie się natomiast znajdowało zaledwie około 10¹⁵ atomów. Wiązka analizująca, którą stosuje się w tego rodzaju badaniach, o powierzchni około 1 mm² może wzbudzić 10¹³ atomów. Jeśli uwzględni się fakt, że stopień pokrycia analizowanym pierwiastkiem może być niski, to okazuje się, że sygnał, jaki można zarejestrować, pochodzi od zaledwie 10⁷ atomów [23]. Zatem metody badania powierzchni muszą rejestrować nawet tak niewielkie sygnały.

W większości metod badania powierzchni wiązkę analizującą stanowi wiązka elektronów lub wiązka promieniowania elektromagnetycznego. W wyniku oddziaływania wiązki analizującej z powierzchnią emitowane są elektrony, jony, cząsteczki lub fotony. W najczęściej stosowanych metodach eksperymentalnych analizie poddaje się elektrony emitowane z powierzchni, które przechodząc przez dostosowane do konkretnych potrzeb analizatory energii, rejestrowane są następnie przez układy detekcyjne. Po to, aby elektrony emitowane z powierzchni nie traciły niesionej informacji, wymaga się, aby wiązka elektronów na swojej drodze pomiędzy próbką a analizatorem nie ulegała rozproszeniom niesprężystym. Istotne jest, aby tzw. średnia droga swobodna elektronów była odpowiednio duża. W niektórych rozwiązaniach technicznych analizatorów odległość pomiędzy próbką a detektorem jest rzędu kilkudziesięciu centymetrów, dlatego wiązka elektronów nie będzie ulegała rozproszeniom tylko w warunkach ultrawysokiej próżni, gdy wartość drogi swobodnej elektronu jest większa niż odległość przebywana przez elektron. Zatem prowadzenie badań nad zjawiskami zachodzącymi na powierzchni wymaga stosowania specjalistycznej aparatury, pracującej w warunkach ultrawysokiej próżni.

Wszystkie techniki badawcze opisane w tym rozdziale są przeznaczone do badania właściwości powierzchni, przez którą rozumie się kilka pierwszych powierzchniowych warstw atomowych danego materiału. W spektroskopii elektronowej i dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych możliwe jest to dzięki niewielkiej wartości średniej drogi swobodnej na rozproszenie wsteczne elektronu w ciele stałym, tj. odległości, jaką elektron może przebyć w danym materiale, nie ulegając przy tym rozproszeniom nieelastycznym poprzez zderzenia. W przypadku skaningowej mikroskopii natomiast tunelowej sama koncepcja metody określa jej charakter jako ściśle powierzchniowy. Wartość średniej drogi swobodnej elektronu wynosi przeważnie 0,5-2 nm [24], co odpowiada wcześniej zdefiniowanemu obszarowi przypowierzchniowemu ciała stałego. Pojawienie się w tym obszarze zanieczyszczeń pochodzących z adsorpcji gazów z atmosfery wpłynąć musi w sposób znaczący na wyniki badań. Nawet w najlepszych ziemskich laboratoriach nie jest możliwe wytworzenie warunków próżni doskonałej i zawsze w komorze eksperymentalnej są obecne cząsteczki tzw. gazów resztkowych, tj. głównie wodoru, węglowodorów, pary wodnej czy CO [20]. Adsorpcja tych gazów na badanej powierzchni może spowodować zmianę składu najbardziej zewnętrznej warstwy atomów na powierzchni. Cząsteczki tlenku węgla i węglowodorów mogą być rozbijane przez wzbudzającą elektronową wiązkę, a atomy węgla, tlenu i innych składników atmosfery resztkowej mogą adsorbować na powierzchni. Po to, aby zminimalizować opisane efekty, ciśnienie w komorze pomiarowej nie powinno przekraczać 2·10⁻¹⁰ mbar [25]. W przypadku takiego poziomu próżni czas potrzebny na utworzenie pojedynczej monowarstwy gazów resztkowych wynosi ponad 30 minut. Konieczne staje się więc prowadzenie badań w środowisku ultrawysokiej próżni.

Jak już wspomniano, przeprowadzenie wiarygodnej analizy struktury i składu powierzchni zależy również od sposobu jej przygotowania. Po wprowadzeniu próbki z atmosfery zewnętrznej do komory próżniowej konieczne jest usunięcie zaadsorbowanych zanieczyszczeń atmosferycznych. W zależności od rodzaju próbki oraz rodzaju eksperymentu proces czyszczenia można przeprowadzić w różny sposób. W niektórych przypadkach możliwe jest przygotowanie podłoża do badań już w warunkach ultrawysokiej próżni poprzez mechaniczne rozłupanie próbki, a następnie ewentualne osadzenie warstw badanych materiałów na atomowo czyste podłoże. Technika ta ogranicza się jednak do materiałów łatwo łupliwych i powierzchni krystalograficznych podłoża o wysokiej łupliwości. W przypadku próbek polikrystalicznych dobre rezultaty daje jonowe trawienie i wskutek tego usuwanie zewnętrznej warstwy atomów. Metody tej nie stosuje się w przypadku próbek monokrystalicznych, gdzie bombardowanie jonami może zmienić strukturę powierzchni. W celu osiągnięcia dobrych rezultatów w czyszczeniu próbek metalicznych przeprowadza się cykl wygrzewania, dostosowany do danego materiału. Na rysunku 3.1 przedstawiono przykładowe obrazy dyfrakcyjne LEED powierzchni monokryształu W(110), stosowanego w pomiarach, przed procesem wygrzewania (rys. 3.1a) oraz po wygrzewaniu, w trakcie którego zostały usunięte zanieczyszczenia powierzchni (rys. 3.1b). Z rysunku wynika, że wygrzewanie w skuteczny sposób usuwa wszystkie zanieczyszczenia z powierzchni W(110). Czasem możliwe jest również połączenie dwóch opisanych powyżej metod, tj. oczyszczenie powierzchni poprzez bombardowanie wiązką jonową, a następnie poddanie jej wygrzewaniu w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia w celu odtworzenia struktury krystalicznej podłoża [26].



Rys. 3.1. Dyfrakcja LEED na powierzchni W(110): a) nieoczyszczonej próbki, b) próbki wolnej od adsorbatów

Obecnie funkcjonuje kilkadziesiąt metod badania powierzchni ciał stałych. Żadna z nich nie jest na tyle uniwersalna, aby można było zbadać i określić z wysoką dokładnością wszystkie istotne parametry powierzchni, takie jak: topografia, skład chemiczny, struktura atomowa, struktura elektronowa. W celu uzyskania jak najpełniejszego obrazu zjawisk zachodzących w obszarze przypowierzchniowym należy skorzystać z kilku wzajemnie uzupełniających się metod. Poprzez odpowiedni dobór kilku z nich można otrzymać wiarygodny i wyczerpujący opis procesów zachodzących na powierzchni.

W niniejszym rozdziale opisano podstawowe metody wykorzystane przez autorów do badań mechanizmu wzrostu oraz dyfuzji indu i srebra na powierzchni wolframu. Spektroskopia fotoelektronowa wzbudzana zarówno promieniowaniem rentgenowskim (XPS), jak też ultrafioletowym (UPS), spektroskopia elektronów Augera (AES), dyfrakcja elektronów niskoenergetycznych (LEED), skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), termodesorpcja (TDS) stanowią grupę metod, które zostały wykorzystane w celu komplementarnego opisu badanych procesów i zjawisk.

3.2. Spektroskopia fotoelektronowa

Wśród kilkudziesięciu metod badania powierzchni ciał stałych szczególne miejsce zajmują metody spektroskopii elektronowej. Do grupy tej zalicza się tzw. spektroskopię elektronową dla celów analizy chemicznej (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* – ESCA) oraz spektroskopię elektronów Augera (Auger Electron Spectroscopy – AES). Spektroskopia elektronów Augera zostanie szerzej omówiona w rozdziale 3.3, natomiast ESCA jest spektroskopią fotoelektronową, za pomocą której mierzone są energie elektronów wybitych z próbki pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu promieniowania rentgenowskiego (spektroskopia fotoelektronowa wzbudzana promieniowaniem X – XPS) oraz z zakresu ultrafioletu (spektroskopia fotoelektronowa wzbudzana ultrafioletem – UPS).

Wpływ promieniowania ultrafioletowego na właściwości elektryczne ciała stałego był przedmiotem badań prowadzonych przez Hertza [27] i Hallwachsa [28] już w latach 1887-1888. Nie znano w tym czasie pojęcia elektronu i kwantowej natury światła, dlatego prawidłowa interpretacja zaobserwowanego zjawiska fotoelektrycznego zewnętrznego nie była możliwa. Dopiero odkrycie elektronu przez Thomsona [29, 30] i przyjęcie hipotezy fotonu przez Einsteina [31] pozwoliły na wyjaśnienie nie tylko zjawiska fotoelektrycznego zewnętrznego, ale także innych podobnych procesów fizycznych, takich jak zjawisko fotoluminescencji, jonizacji gazów i fotoemisji.

Kolejne badania prowadzone w latach 1912-1913 przez Hughesa, Richardsona, Comptona, Pohla i Pringsheima [32-34] potwierdziły teoretyczne przewidywania Einsteina dotyczące maksymalnej energii emitowanych fotoelektronów. Zapoczątkowało to prace nad metodami spektroskopowymi UPS i XPS, różniącymi się jedynie energią fotonów inicjujących emisję. W 1925 roku podczas badania oddziaływania promieniowania rentgenowskiego na atomy gazu Pierre Auger odkrył proces konkurencyjny do procesu fotoemisji rentgenowskiej, nazwany procesem Augera [35]. Dzięki temu odkryciu kilkadziesiąt lat później rozwinęła się spektroskopia elektronów Augera [35, 36]. Pierwszy precyzyjny spektrometr fotoelektronów, wykorzystujący promieniowanie rentgenowskie jako źródło wzbudzenia, zaprojektował na początku drugiej połowy XX wieku K. Siegbahn. Zarejestrował on w 1954 roku widmo kryształu NaCl, uznawane za pierwsze widmo fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim. Obecnie jest to jedna z najbardziej popularnych metod badania powierzchni ciał stałych.

W zjawisku fotoelektrycznym pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego padającego na próbkę emitowane są fotoelektrony o określonej energii kinetycznej. Energia kinetyczna fotoelektronu dana jest wzorem:

$$E_{K} = hv - E_{B} \tag{3.1}$$

gdzie E_k oznacza energię kinetyczną emitowanego elektronu, hv – energię padającego fotonu, a E_B – energię wiązania elektronu w atomie (w przypadku ciał stałych należy uwzględnić jeszcze pracę wyjścia elektronu). Energia kwantu promieniowania jest więc pochłaniana przez elektron i jeśli jest ona większa od energii wiązania elektronu w atomie, to elektron może być wyemitowany z atomu. Schemat takiego procesu przedstawiono na rysunku 3.2. Jeśli wartość energii kwantu padającego promieniowania będzie znana oraz za pomocą specjalistycznej aparatury określona zostanie wartość energii kinetycznej emitowanego elektronu, to będzie można wyznaczyć energię wiązania elektronu w atomie. Wartość tej energii jest związana z energią powłoki atomowej, z której został wyrwany elektron. Dla każdego pierwiastka chemicznego będzie to więc charakterystyczna wartość. W ten sposób można identyfikować pierwiastki chemiczne w próbce.



Rys. 3.2. Schemat emisji fotoelektronu z głębokiego poziomu

Identyfikacja pierwiastków chemicznych to najprostsze wykorzystanie tej metody. Stosuje się ją ponadto, aby uzyskać wiele dodatkowych informacji umożliwiających określenie stanu chemicznego powierzchni. W zależności od energii wzbudzenia można badać zarówno elektrony pochodzące z wewnętrznych powłok elektronowych atomów, jak też z pasma walencyjnego. Po to, aby zbadać energie wewnętrznych powłok elektronowych, należy użyć promieniowania rentgenowskiego, które spowoduje wybicie mocno związanych z jądrem elektronów. Taki rodzaj badań nosi nazwę spektroskopii fotoelektronowej wzbudzanej promieniowaniem rentgenowskim (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS). Badania elektronów emitowanych z pasma walencyjnego wymagają użycia promieniowania o mniejszej energii – promieniowania ultrafioletowego. Jest to spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych ultrafioletem (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* – UPS).

Jeśli badane atomy znajdują się w sąsiedztwie innych atomów, związane są z fazą stałą lub utworzyły związek chemiczny, to ich powłoki elektronowe ulegają transformacji. W widmie fotoelektronów widoczne są wtedy zmiany energii wiązania elektronów, zwane przesunięciem chemicznym, charakterystyczne dla określonych konfiguracji atomów. XPS i UPS mogą więc służyć również do identyfikacji stanu chemicznego, w jakim występuje dany pierwiastek w badanej próbce. Zastosowanie XPS i UPS pozwala również na identyfikację grup organicznych, tworzenie w sposób niedestruktywny profili składu chemicznego w głąb próbki na niewielkie głębokości, uzyskanie informacji o składzie badanej powierzchni [23]. Odpowiednie wykorzystanie tych metod umożliwia również przestrzenną identyfikację składników na pewnej ograniczonej powierzchni, co w połączeniu z rejestracją widm w odstępach czasu może pozwolić na badania dyfuzji powierzchniowej. Opis tej techniki znajduje się w rozdziale 5.

Promieniowanie rentgenowskie wnika do próbki na różne głębokości (a często przenika całą grubość próbki) [23]. W związku z tym elektrony będą wybijane z atomów zlokalizowanych w obszarze od powierzchni do tej głębokości, natomiast tylko niewielka ich część będzie mogła wydostać się na powierzchnię, opuścić próbkę i dotrzeć do detektora. Dzieje się tak, ponieważ elektrony z głębiej położonych atomów ulegają rozproszeniu, na przykład na węzłach sieci w ciele stałym. Dlatego tylko elektrony z głębokości do około 10 nm mogą dotrzeć do detektora [23]. Pozostałe fotoelektrony są rozpraszane nieelastycznie i stanowią wkład do widma energetycznego fotoelektronów w postaci tła. Innymi słowy, średnia droga swobodna fotoelektronów przyjmuje niewielkie wartości, które zależne są od energii elektronu oraz od kierunku, w jakim porusza się fotoelektron w krysztale [26]. XPS oraz UPS są więc metodami ściśle powierzchniowymi. Podczas pomiarów powinny być zatem spełnione ogólne wymagania dotyczące analizy powierzchni, wyszczególnione w rozdziale 3.1.

Jednym z podstawowych elementów aparatury pomiarowej jest źródło promieniowania elektromagnetycznego, które inicjuje fotoemisję elektronów z badanych materiałów. Do badań XPS stosuje się miękkie promieniowanie rentgenowskie. Po to, aby uzyskać jednoznaczne wyniki, należy próbkę naświetlać promieniowaniem o energii wystarczającej do tego, by wybić z niej fotoelektrony z odpowiedniego zakresu energii [25]. Dodatkowym ważnym parametrem zależnym od źródła promieniowania jest zdolność rozdzielcza, która jest zależna od szerokości linii padającej. Nie powinna ona przekraczać 1 eV [25]. Uzyskanie takich linii jest możliwe dzięki użyciu anod pokrytych materiałami zdolnymi do emisji promieniowania X, spełniającego powyższe warunki. Do materiałów najczęściej stosowanych należą [23]: Mg o linii K α = 1253,6 eV i szerokości 0,7 eV oraz Al o linii K α = 1486,6 eV i szerokości 0,85 eV, które emitują to promieniowanie pod wpływem bombardowania elektronami o wysokich energiach (do 15 keV).

W przypadku UPS wymagania dotyczące parametrów spektralnych linii wzbudzających są podobne. Szerokość linii nie może być zbyt duża, aby nie wpływać na zdolność rozdzielczą pomiaru, a wartość energii musi być odpowiednia do wzbudzenia elektronów pasm walencyjnych (kilkadziesiąt eV). Najczęściej realizuje się to poprzez wyładowania elektryczne w gazach szlachetnych. Dobrymi źródłami są lampy helowe, które spełniają kryteria dotyczące szerokości i energii linii oraz dodatkowo emitują linie wystarczająco monochromatyczne [37]. Za ich pomocą możliwe jest rejestrowanie widm o rozdzielczości rzędu milielektronowoltów.

Zdolność rozdzielcza pomiarów ESCA jest bardzo ważnym parametrem, choćby ze względu na to, że podczas badania związków chemicznych obecnych na powierzchni niezbędna jest obserwacja subtelnych przesunięć chemicznych w widmie. Oprócz źródeł promieniowania na zdolność rozdzielczą najistotniejszy wpływ mają stosowane analizatory energii kinetycznej elektronów, będące zasadniczym elementem spektrometrów fotoelektronowych. Analizatory te są urządzeniami elektrostatycznymi o różnej konstrukcji. Do najczęściej spotykanych analizatorów zaliczają się tzw. koncentryczny analizator półsferyczny (CHA - Concentric Hemispherical Analyzer) i zwierciadlany analizator cylindryczny (CMA - Cylindrical Mirror Analyzer). W metodach XPS i UPS obserwuje się zmiany w stanie chemicznym pierwiastków, co wymaga bardzo wysokiej rozdzielczości przy jednocześnie dobrym stosunku poziomu sygnału do szumu. Pod tym względem lepszymi parametrami charakteryzują się analizatory typu CHA, stąd głównie tego typu analizatory znajdują zastosowanie w spektroskopii fotoelektronowej. Na rysunku 3.3 przedstawiono schemat takiego analizatora. Składa się on z kolumny optyki elektronowej, w której pochodzące z próbki fotoelektrony są ogniskowane i wyhamowywane do odpowiedniej prędkości. Kolejnymi częściami są dwie współśrodkowe metalowe półsfery, pomiędzy którymi przyłożona jest różnica potencjałów, przy czym obydwie półsfery znajdują się na potencjale ujemnym. Bardziej ujemny potencjał panuje na zewnętrznej półsferze. Przyłożone napięcie odchyla tor lotu fotoelektronów w taki sposób, że tylko elektrony z niewielkiego zakresu energii będą mogły docierać do detektora, który znajduje się bezpośrednio za półsferami. Ciągła zmiana przyłożonego napięcia powoduje, że do detektora z czasem docierają elektrony o kolejnych wartościach energii kinetycznej. Zadaniem detektora jest zliczanie elektronów o danej energii. Gdy pole pomiędzy hemisferami będzie miało wartość odpowiadającą energii jonizacji określonego poziomu energetycznego, detektor zarejestruje wyraźny wzrost liczby elektronów. Efektem tego będzie pojawienie się piku na wykresie zależności liczby zliczanych elektronów w funkcji energii. Rejestrując liczbę elektronów w funkcji energii, uzyskuje się widmo fotoelektronowe.



Rys. 3.3. Schemat elektrostatycznego analizatora fotoelektronów typu CHA

Dość powszechnie stosowanym obecnie detektorem jest tzw. płytka mikrokanalikowa, zwana inaczej powielaczem wielokanałowym (*MicroChannel Plate* – MCP). Umożliwia on rejestrację widm energetycznych w zależności od zmiennej przestrzennej. Jest to bardzo przydatne podczas badań powierzchni o niejednorodnym składzie chemicznym lub badań dyfuzji powierzchniowej. Płytka taka składa się z szeregu równoległych i równomiernie rozmieszczonych kanalików o małej średnicy (rzędu mikrometrów), przechodzących na wylot. Kanaliki te pokryte są wewnątrz materiałem o małej pracy wyjścia. Powierzchnie płytki są pokryte metalem i pełnią rolę elektrod przyśpieszających elektrony. Do każdego kanalika dostają się elektrony z różnych części próbki. Zostają tam wzmacniane tak, aby spowodować świecenie luminoforu, który znajduje się tuż za płytką. Intensywność świecenia plamki dla danej wartości energii pozwala na identyfikację składu, a położenie plamki stanowi informację o miejscu emisji elektronu (położeniu na próbce). Obraz z luminoforu jest rejestrowany przez kamerę CCD i może być poddawany dalszej obróbce. Wadą takiej metody rejestracji jest mniejsza zdolność rozdzielcza, ale korzysta się z niej nie tyle w celu identyfikacji składu, ile do obserwacji stopnia zróżnicowania rozkładu atomów na badanej powierzchni.

Spektroskopia fotoelektronowa jest metodą o bardzo wysokiej czułości, pozwalającą na analizę składu chemicznego powierzchni ciał stałych. Jeżeli źródło wzbudzające jest monochromatyczne, o wąskiej linii widmowej, to możliwa jest rejestracja widm fotoelektronowych o rozdzielczości dziesiątek milielektronowoltów. Ponadto przesunięcia energetyczne poszczególnych linii widma fotoelektronowego (przesunięcia chemiczne) dostarczają cennych informacji o stopniu utlenienia i stanie chemicznym poszczególnych składników próbki. Podstawowymi wadami tej metody są konieczność zastosowania aparatury o wysokim stopniu złożoności i związana z tym jej wysoka cena.

3.3. Spektroskopia elektronów Augera

Jedną z powszechnie stosowanych metod badania składu powierzchni jest spektroskopia elektronów Augera. Zalicza się ona do metod spektroskopii elektronowej (podobnie jak XPS i UPS), ponieważ w celu identyfikacji składu powierzchni rejestruje się widma energii elektronów wyemitowanych z próbki. W spektroskopii tej rejestrowane są tzw. elektrony Augera, nazwane na cześć Pierre Augera, który po raz pierwszy zaobserwował i zinterpretował to zjawisko w 1925 roku.

Proces Augera jest zjawiskiem konkurencyjnym w stosunku do procesu fotoemisji rentgenowskiej. Jeżeli atom zostanie poddany działaniu fotonów promieniowania rentgenowskiego lub wzbudzony wiązką elektronów zewnętrznych, ulega on procesowi jonizacji. Załóżmy, że jonizacji ulega jeden z wewnętrznych orbitali, np. K. W powłoce K pojawia się wolne energetycznie miejsce, które może zająć jeden z elektronów z wyższej powłoki, np. z powłoki L₁. Pojawia się wówczas różnica energii $E_K - E_{L1}$, która może zostać wyemitowana w postaci kwantu promieniowania X. Istnieje jednak inna, odkryta przez Augera możliwość, zgodnie z którą różnica energii może być przekazana innemu elektronowi, np. z powłoki L₂. Taki proces emisji elektronów Augera oznacza się symbolicznie KL₁L₂, a energię kinetyczną elektronu w największym przybliżeniu można przedstawić w postaci $E_{kin.} = (E_K - E_{L_1}) - E_{L_2}$ [38]. Schematycznie powyżej opisaną sytuację zaprezentowano na rysunku 3.4. Ogólny zapis przejścia Augera oznacza się symbolami WXY, a energia kinetyczna emitowanego elektronu [39, 40]:

$$E_{WXY} = E_W - E_X - E_{Y'}$$
(3.2)

gdzie $E_{Y'}$ oznacza energię powłoki Y przy pojedynczym zjonizowaniu powłoki X. Należy pamiętać, że w przypadku gdy badana jest powierzchnia ciała stałego, w równaniu należy uwzględnić pracę wyjścia.



Rys. 3.4. Schemat emisji elektronu Augera

Przejścia Augera są najbardziej efektywne, gdy występują pomiędzy sąsiednimi orbitalami i tworzą serie widmowe KLL, LMM, MNN [26]. Jak wspomniano, proces Augera jest konkurencyjny w stosunku do fotoemisji rentgenowskiej. O tym, który z procesów jest dominujący, decyduje prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska. Można mówić o odwrotnej korelacji pomiędzy nimi: im większe prawdopodobieństwo wystąpienia fotoemisji, tym mniej prawdopodobna emisja elektronu w danej serii widmowej. Prawdopodobieństwo fotoemisji wzrasta wraz z liczbą atomową Z. Dla serii KLL dla atomów o Z < 10 występuje niemalże tylko emisja elektronów, natomiast dla atomów o liczbie Z > 32 dominuje proces emisji promieniowania X. Dlatego dla cięższych atomów obserwuje się przejścia Augera w seriach LMM oraz MNN [26].

Energia kinetyczna elektronu Augera nie zależy od energii wiązki pierwotnej (jak to ma miejsce w przypadku spektroskopii XPS), a jedynie od energii poszczególnych powłok elektronowych. Każdy pierwiastek ma własną, unikalną konfigurację energetyczną powłok. Na tej podstawie można wnioskować, że każdy pierwiastek (z wyjątkiem wodoru i helu, które nie mają wystarczającej liczby elektronów, by przejście mogło być zrealizowane) będzie miał charakterystyczne linie w widmie elektronów Augera. Pozwala to na prostą identyfikację składu powierzchni. Linie te oczywiście będą ulegały poszerzeniom, choćby ze względu na skutek rozmycia poziomów energetycznych atomu w ciele stałym. Położenie linii w widmie pochodzącym od danego pierwiastka może również ulegać niewielkim przesunięciom. Dzieje się tak ze względu na tzw. przesunięcia chemiczne [23], które występują na skutek tworzenia się wiązań chemicznych atomów danego pierwiastka z innymi atomami. Wartości przesunięć chemicznych AES są jednak dużo mniejsze niż w przypadku spektroskopii fotoelektronowej i nie są powiązane z jednym konkretnym poziomem energetycznym, lecz z trzema biorącymi udział w przejściu Augera. Znajomość charakterystycznych przesunięć chemicznych dla wielu pierwiastków (np. C, Si, Al, O) pozwala natomiast w miarę łatwy sposób określić, czy dany pierwiastek na powierzchni występuje w stanie czystym, czy związanym chemicznie. W celu wzbudzenia jonizacji najczęściej wykorzystuje się wiązkę elektronów pierwotnych (pozyskiwanie takich elektronów w dziale elektronowym jest prostsze i tańsze od wytwarzania promieniowania rentgenowskiego) o wartościach energii z przedziału 100 eV-10 keV. Ważnym parametrem, który determinuje prawdo-

podobieństwo zajścia procesu Augera, jest przekrój czynny na jonizację poziomu W przez wiązkę elektronów pierwotnych σ_w [23]. Jak wykazano [25], największe prawdopodobieństwo tego, że zostanie zjonizowany orbital wewnętrzny pojawia się, gdy energia elektronów padających ze źródła jest 3-5 razy większa od energii jonizacji tego poziomu. Na rysunku 3.5 przedstawiono widma AES otrzymane dla warstwy diamentowej osadzonej na podłożu krzemowym. W widmie całkowym N(E) widoczne jest silne tło pochodzące od elektronów wtórnych, będących wynikiem rozpraszania wstecznego w próbce. Na tle zbocza tak rozproszonych elektronów sygnały pochodzące od atomów węgla i zanieczyszczeń są słabo widoczne. Zazwyczaj wysoki poziom tła pochodzący od wstecznie rozpraszanych elektronów oraz duży poziom szumów działają na niekorzyść tej metody. Zastosowanie jednak odpowiednich zestawów eksperymentalnych (ze względu na popularność i względną prostotę tej metody na rynku dostępnych jest wiele różnorodnych, gotowych fabrycznie zestawów aparaturowych) może wyeliminować te niedoskonałości. Jednym z takich rozwiązań jest rejestracja widma różniczkowego AES, wykorzystująca detekcję fazoczułą (tzw. technika LOCK-IN). Na rysunku 3.5 przedstawiono również widmo różniczkowe dN(E)/dE (czerwona krzywa) dla tej samej próbki. Widmo różniczkowe daje już obraz z bardzo wyraźnymi charakterystycznymi liniami, odpowiadającymi energiom elektronów Augera.



Rys. 3.5. Widmo elektronów Augera warstwy diamentowej i jego pochodna (dN(E)/dE)

W spektroskopii elektronów Augera stosowane są analizatory elektrostatyczne typu CHA, CMA i siatkowe z polem hamującym (RFA). Do najczęściej stosowanych należy cylindryczny analizator zwierciadlany (CMA), którego zaletą jest wysoka wartość kąta akceptacji. Schemat tego typu urządzenia przedstawiony jest na rysunku 3.6. Analizator cylindryczny zbudowany jest z dwóch współosiowo rozmieszczonych cylindrów o różnych średnicach. Cylinder wewnętrzny jest uziemiony, natomiast do zewnętrznego przykładany jest ujemny potencjał.



Rys. 3.6. Schemat dwustopniowego analizatora energii kinetycznej elektronów typu CMA

W cylindrze wewnętrznym wycięte są szczeliny: wejściowa i wyjściowa. Jedynie elektrony z bardzo wąskiego przedziału energii po przejściu przez szczelinę wejściową i po odchyleniu toru przez pole elektryczne występujące pomiędzy cylindrami docierają do szczeliny wyjściowej i znajdującego się za nią detektora. Rolę detektora najczęściej pełni kanałowy powielacz elektronowy (tzw. channeltron). Energia elektronów trafiających do detektora zależna jest od potencjału V przykładanego do zewnętrznego cylindra, promieni cylindrów r_1 i r_2 oraz od położenia szczelin w cylindrze wewnętrznym:

$$E = \frac{C \cdot e}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \cdot V \tag{3.3}$$

gdzie:

- C stała charakterystyczna związana ze szczelinami,
- e ładunek elementarny.

Wadą tego typu spektrometrów jest ich duża wrażliwość na odległość próbki od szczeliny wejściowej. Po to, aby uniknąć przesunięć linii spowodowanych różną odległością analizatora od próbki, stosuje się dodatkowo drugi stopień analizatora, zbudowany analogicznie tak jak pierwszy. Obecnie produkowane analizatory CMA zazwyczaj zawierają dodatkowo umieszczone współosiowo pośrodku cylindra wewnętrznego pierwszego stopnia zintegrowane działo elektronowe.

Spektroskopia elektronów Augera jest metodą ściśle powierzchniową, istnieje bowiem graniczna wartość głębokości, z której mogą być emitowane elektrony Augera. Waha się ona w zależności od badanego układu pierwiastków od kilku do kilkudziesięciu angstremów [26]. Przyczyną takiej sytuacji jest mała wartość średniej drogi swobodnej elektronów Augera. Wiązka pierwotna może wnikać głębiej, ulegając rozproszeniu i dając wspomniany wcześniej wkład do widma N(E). AES to metoda o dużej czułości, niezbędne jednak jest, aby badana powierzchnia podczas trwania eksperymentu pozostawała wolna od zanieczyszczeń. Stąd konieczność prowadzenia pomiarów w atmosferze ultrawysokiej próżni (UHV). Pozwala to na swobodne dotarcie elektronów pierwotnych do próbki, zachowanie podczas pomiaru czystości badanej powierzchni oraz na swobodne dotarcie emitowanych elektronów do analizatora energii.

Warto podkreślić, że pomimo pewnych ograniczeń, metoda spektroskopii elektronów Augera jest bardzo wszechstronna. Oprócz identyfikacji jakościowej składu powierzchni na podstawie charakterystycznych dla danych pierwiastków energii można na podstawie pomiaru intensywności linii przeprowadzić z dość dobrą dokładnością analizę ilościową [25]. Możliwe jest także poprzez zastosowanie trawienia jonowego sporządzanie profili głębokościowych [25], pozwalające na identyfikację składu określonych pierwiastków w głąb próbki. Poprzez badanie zmian intensywności i struktury linii w widmie różniczkowym AES podczas naparowywania danego pierwiastka na podłoże, możliwe jest określenie mechanizmu jego wzrostu. Tę ostatnią właściwość wykorzystano podczas badania mechanizmu wzrostu indu i srebra na podłożu wolframowym. Dokładniejszy opis tych metod przedstawiono w rozdziale 4.

3.4. Dyfrakcja elektronów niskoenergetycznych

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod pozyskiwania informacji na temat struktury powierzchni jest dyfrakcja elektronów niskoenergetycznych (*Low Energy Electron Diffraction* – LEED). Metoda ta umożliwia uzyskanie podstawowych danych dotyczących symetrii powierzchni i bywa często wykorzystywana do oceny czystości warstwy powierzchniowej. Informacje na ten temat można odczytać bezpośrednio z obrazu dyfrakcyjnego. Pomimo iż uzyskanie obrazów LEED nie jest skomplikowane, teoria opisująca proces dyfrakcji elektronów wymaga dość wyrafinowanych obliczeń, zwłaszcza gdy oprócz wykorzystania obrazów LEED do analizy struktury powierzchni chce się włączyć również pomiar intensywności plamek dyfrakcyjnych. Teoretyczny opis dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych można znaleźć w obszernej literaturze [23, 26].

Zjawisko dyfrakcji elektronów na powierzchniach krystalicznych znane jest już od lat dwudziestych ubiegłego wieku. Eksperymentalnie technika ta została po raz pierwszy zastosowana w 1927 roku przez Davissona i Germera, którzy poprzez obserwację dyfrakcji powolnych elektronów na krysztale niklu potwierdzili hipotezę L.V. de Broglie'a o falowym charakterze cząstek elementarnych. Obraz dyfrakcyjny jest możliwy do zaobserwowania, gdy długość fali padającej wiązki elektronów jest zbliżona lub nieco mniejsza od stałych sieciowych atomów na powierzchni. Długość fali λ określona równaniem de Broglie'a: $\lambda = h / p$, gdzie h – stała Placka, p – pęd elektronu, powinna zatem być rzędu wielkości ułamka nanometra. Podstawiając wartość stałej Plancka, można łatwo oszacować, że energia kinetyczna wiązki elektronów o długości fali odpowiadającej stałej sieciowej ciała stałego wynosi kilkanaście elektronowoltów. Rzeczywiście są więc to elektrony powolne i w związku z tym, ich pęd można potraktować w ujęciu nierelatywistycznym. W praktyce stosuje się wiązki elektronów pierwotnych o energiach z zakresu 20-200 eV.

Dyfrakcja i interferencja wiązek elektronowych, podobnie jak dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, pozwala na określenie struktury badanego materiału. Średnia droga swobodna elektronów na rozpraszanie wsteczne w ciele stałym zależy od ich energii kinetycznej, dlatego warunkiem badania tylko i wyłącznie warstw atomów leżących na powierzchni jest niska wartość tej energii. Po to, aby wartość drogi swobodnej elektronu nie przekraczała 2 nm, jego energia przed wejściem w strukturę kryształu powinna mieścić się w przedziale od dziesiątek eV do kilku setek eV. Tak niska wartość energii znacząco utrudnia detekcję [26]. Chcąc zarejestrować maksima interferencyjne, pochodzące od ugiętych na węzłach sieci powierzchniowej elektronów, do obserwacji stosuje się ekrany pokryte luminoforami, które pod wpływem padających elektronów emitują światło. Wymaga to jednak energii padających na ekran elektronów rzędu kilku keV. Po to, aby ten warunek zapewnić, wykorzystuje się odpowiednie układy doświadczalne.

Na rysunku 3.7 przedstawiono schemat typowego układu pomiarowego, w którym problem detekcji niskoenergetycznych elektronów ulegających dyfrakcji został rozwiązany poprzez wprowadzenie przed ekranem kilku siatek, które przyspieszają elektrony do odpowiednich prędkości. Wiązka pierwotnych elektronów jest generowana przez działo elektronowe znajdujące się za ekranem. Elektrony o energiach z przedziału 20-500 elektronowoltów po przedostaniu się przez otwór w ekranie docierają do próbki i padają na nią pod kątem bliskim 90° [26]. Tam ulegają dyfrakcji na dwuwymiarowej sieci powierzchniowej. Na powierzchni próbki większość elektronów, nawet do 99%, ulega rozproszeniu nieelastycznemu [23]. Elektrony te również docierają do kolektora, którym jest ekran fluorescencyjny. Zwykle pomiędzy próbką a ekranem znajdują się trzy lub cztery siatki. Pierwsza z nich jest uziemiona i zapewnia wolny od pola obszar pomiędzy próbką a ekranem. Pozostałe siatki o regulowanym potencjale ujemnym względem katody działa elektronowego [23] służą zazwyczaj do eliminacji elektronów rozproszonych niesprężyście, które powodują powstanie na ekranie jasnego tła zniekształcającego obraz dyfrakcyjny. Sam ekran znajduje się na wysokim potencjale dodatnim, rzędu 5 keV. Dzięki temu elektrony elastyczne, które przedostały się przez filtr siatek hamujących, są następnie rozpędzane do energii kinetycznej wystarczającej, aby po uderzeniu w ekran wywołać świecenie luminoforu. W ten sposób powstaje obraz składający się z jasnych i wyraźnych plamek, które są odzwierciedleniem krystalicznej powierzchniowej sieci odwrotnej [23, 25, 26]. Plamki pochodzą od tych elektronów, które spełniają warunek Braggów. Im bardziej uporządkowana jest struktura powierzchni, tym wyraźniejszy jest obraz dyfrakcyjny.



Rys. 3.7. Schemat aparatury do obserwacji dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych

Na podstawie obrazu sieci odwrotnej można określić symetrię i strukturę sieci rzeczywistej, nie można jednak wyznaczyć położeń poszczególnych atomów. Rejestrowane obrazy LEED pozwalają więc m.in. na sprawdzenie czystości powierzchni, uzyskanie wiadomości na temat rekonstrukcji powierzchni oraz otrzymanie informacji o odległościach pomiędzy atomami na powierzchni. Każda zmiana wywołana przez zanieczyszczenia wpływa na pogorszenie jakości rejestrowanego obrazu poprzez zwiększenie tła pochodzącego od nieelastycznie rozproszonych elektronów bądź daje dodatkowe charakterystyczne plamki dyfrakcyjne (rys. 3.1a). Przykładowo osadzenie na powierzchni cienkiej warstwy jakiegoś materiału często powodować będzie pojawienie się w obrazie dodatkowych plamek interferencyjnych spowodowanych utworzeniem superstruktury nowej warstwy względem podłoża.

LEED umożliwia również określenie struktury powierzchniowej. W tym celu należy zbadać intensywność plamek w zależności od energii. Można tego dokonać, umieszczając przed ekranem punktowy detektor elektronów. Przesuwając detektor względem próbki, można wykonywać pomiary w zależności od kąta rozproszenia elektronów. Nieco innym podejściem, możliwym do zastosowania tylko w przypadku czterosiatkowego układu kamery LEED, jest zastosowanie kolektora pokrytego luminoforem, pełniącego jednocześnie rolę ekranu. Układ taki jest bardzo dogodny, ponieważ może pracować jednocześnie jako analizator energii elektronów w spektroskopii elektronów Augera. Do komory próżniowej montowane jest tylko jedno urządzenie służące zarówno do badania dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych, jak i do sporządzania widm AES. Układ ten tworzy analizator z polem hamującym (RFA – *Retarding Field Analyzer*).

W czterosiatkowej kamerze LEED, wykorzystywanej jako analizator energii elektronów, siatki pierwsza i ostatnia od strony próbki są uziemione, tak samo jak próbka. Siatki 2. i 3. są umieszczone na potencjale ujemnym, pełniącym rolę potencjału hamującego dla elektronów. Do kolektora docierają tylko te elektrony, których energia jest wyższa od potencjału hamującego. W celu rejestracji widm Augera za pomocą takiej kamery należy skorzystać z detekcji fazoczułej. Taki rodzaj pomiarów umożliwia rejestrację różniczkowego widma Augera pozbawionego większości tła i szumów. W tym celu ujemne napięcia siatek 2. i 3. są modulowane wolnozmiennym napięciem o małej wartości. Składowa zmiennoprądowa przechodzi przez wzmacniacz fazoczuły, gdzie jest porównywana z sygnałem odniesienia o częstotliwości f. Wszystkie składowe o częstotliwościach innych niż f lub 2f nie są przepuszczane. Poprzez wybór odpowiedniej wartości napięcia zmiennego można spowodować, że w prądzie analizatora składowa o częstotliwości podstawowej będzie proporcjonalna do drugiej pochodnej prądu. Wykres zależności drugiej pochodnej od wartości energii stanowi widmo elektronów AES. W ten sposób układ elektroniczny różniczkuje sygnał prądu z kolektora i możliwe jest uzyskanie widm różniczkowych energii elektronów Augera [41].

3.5. Mikroskopia ze skanującą sondą

Opisane w poprzednich rozdziałach techniki doświadczalne pozwalają bądź na wyznaczenie składu chemicznego powierzchni (XPS, UPS, AES) lub na określenie jej struktury (LEED). Zupełnie inną rodzinę metod badania powierzchni stanowi mikroskopia ze skanującą sondą (*Scanning Probe Microscopy* – SPM). W stosunku do po-

przednio omawianych technik badania powierzchni jest to najnowsza grupa metod eksperymentalnych, gdyż pierwszy z mikroskopów tego typu – skaningowy mikroskop tunelowy STM – powstał w 1982 roku [42]. Do rodziny SPM należy wiele metod różniących się rodzajem oddziaływań, pozwalających na obrazowanie powierzchni (STM – Scanning Tunneling Microscopy, AFM – Atomic Force Microscopy, EFM – Electrostatic Force Microscopy, STS – Scanning Tunneling Spectroscopy, FFM – Friction Force Microscopy i in.). Działanie mikroskopów z rodziny SPM polega na wykorzystywaniu odmiennych zjawisk fizycznych, takich jak tunelowanie elektronu przez barierę potencjału, oddziaływanie Van der Waalsa czy lokalne zmiany pojemności elektrycznej. Wszystkie one posiadają jednak wspólną cechę, jaką jest zastosowanie precyzyjnie wykonanej sondy w postaci ostrza, które przesuwane jest podczas pomiaru względem powierzchni próbki. Głowica skanuje, czyli "przemiata" tam i z powrotem sondą nad określonym obszarem próbki, tworząc odwzorowanie stanu powierzchni wzdłuż kolejnych linii skanowania. W ten sposób powstaje obraz powierzchni, złożony z wielu sąsiadujących ze sobą linii. Pierwotnie głównym zadaniem mikroskopii skanującej było odwzorowanie obrazu powierzchni informującego o jej topografii.

Zasada działania skaningowego mikroskopu tunelowego (STM) opiera się na kwantowo-mechanicznym zjawisku tunelowania cząstek – w tym wypadku elektronu – poprzez barierę potencjału. Funkcja falowa elektronu, opisująca jego stan, wewnątrz przewodnika ma postać sinusoidalną. Powierzchnia ciała stałego stanowi dla elektronów barierę potencjału o wysokości odpowiadającej wartości pracy wyjścia. Okazuje się jednak, że wewnątrz tej bariery funkcja falowa nie znika natychmiast po przekroczeniu granicy przewodnik-próżnia, lecz spada eksponencjalnie w miarę oddalania się od powierzchni przewodnika. Oznacza to istnienie niezerowego prawdopodobieństwa przeniknięcia elektronu poprzez barierę potencjału nawet wtedy, gdy energia elektronu jest niższa od potencjału bariery, pod warunkiem jednak, że do przewodnika zbliży się drugi przewodnik na odległość umożliwiającą przekrywanie się funkcji falowych elektronów w obu ciałach. Tunelowanie umożliwia więc przepływ prądu elektronowego pomiędzy powierzchnią próbki a zbliżoną do niej na odległość ułamka nanometra sondą, którą w przypadku STM stanowi precyzyjnie wykonane ostrze (w idealnym przypadku ostrze powinno być zakończone pojedynczym atomem). Tunelowanie może wystąpić w przypadku, gdy na powierzchni próbki znajdują się dozwolone i nieobsadzone stany energetyczne elektronów w paśmie przewodnictwa [42]. Taką sytuację można osiągnąć, jeżeli pomiędzy sondą a próbką zostanie przyłożone odpowiednie napięcie polaryzujące. Wtedy elektrony tunelują z igły do próbki. Można przyłożyć odwrotne napięcie polaryzacji, pozwalając na przepływ prądu tunelowego z próbki do głowicy. Barierę potencjału może stanowić granica ciało stałe-próżnia, ciało stałe-powietrze, a obecnie możliwe jest również przeprowadzanie badań za pomocą techniki STM w środowisku ciekłym.

Skaningowa mikroskopia tunelowa jest metodą ściśle powierzchniową. Wynika to z samej natury układu pomiarowego. Tunelować mogą jedynie elektrony z samej powierzchni badanego materiału. Wartość prądu tunelowego jest bardzo silnie powiązana z odległością ostrza skanującego od powierzchni próbki i maleje eksponencjalnie ze wzrostem tej odległości [43]. Istotne jest więc, aby odległość pomiędzy ostrzem a sondą nie przekraczała wartości rzędu pojedynczych nanometrów. Warunek ten jest realizowany poprzez konstrukcję sondy. Do sterowania odległością sondy od próbki oraz położenia sondy w płaszczyźnie próbki wykorzystuje się skanery piezoelektryczne połączone z układem sprzężenia zwrotnego, których zadaniem jest zazwyczaj utrzymywać stałą odległość pomiędzy ostrzem a powierzchnią próbki. Schemat ideowy układu pomiarowego STM wraz ze schematem działania przedstawiony jest na rysunku 3.8. Większość skanerów reaguje na napięcie jednego wolta zmianą wymiarów piezoelementów rzędu nanometrów [42]. Pozwala to utrzymać skaner mikroskopu w małej odległości od powierzchni oraz na małe przesunięcia w płaszczyźnie próbki – o tzw. krok skanera.



Rys. 3.8. Schemat ideowy skaningowego mikroskopu tunelowego

Podczas skanowania sonda porusza się nad pofałdowaną powierzchnią próbki. Istnieje więc niebezpieczeństwo, że ostrze uderzy w badaną powierzchnię. Po to, aby tego uniknąć, każdy system STM jest wyposażony w pętlę elektrycznego sprzężenia zwrotnego, która zmniejsza prawdopodobieństwo kolizji ostrza z próbką. Podczas pomiaru układ sprzężenia zwrotnego dokonuje nieustannego porównywania wartości prądu tunelowego z zadaną wcześniej wartością. Wartość odniesienia steruje odległością próbka-sonda. Jeśli zmierzona wartość prądu jest zbyt duża, tzn. skaner znajduje się zbyt blisko powierzchni próbki, to układ sprzężenia odejmuje pewną wartość od napięcia przyłożonego do elementu piezoelektrycznego sterującego osi z i element ten ulega skróceniu. W efekcie odległość próbka-sonda rośnie. Gdy odległość jest zbyt duża, sytuacja ulega odwróceniu [42]. Dzięki swojej konstrukcji, wykorzystującej elementy piezoelektryczne oraz niezwykle ostre igły, mikroskopy STM charakteryzują się niezwykle dobrą zdolnością rozdzielczą, której wartość w pionie jest rzędu setnych części nanometra [43]. Bardzo pomocna jest silna eksponencjalna zależność pomiędzy odległością tunelowania d a wartością prądu tunelowego. Z rozwiązania równania Schrödingera dla jednowymiarowej studni wynika, że wartość prądu tunelowego eksponencjalnie zależy od wspomnianej odległości:

$$I_{tun.} = A \cdot exp\left(-2 \cdot d \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m_e \cdot \phi}{h^2}}\right)$$
(3.4)

gdzie:

4 – stała,

 m_e – masa elektronu,

p – praca wyjścia.

W przypadku metali wartość pierwiastka pod eksponentem wynosi przeważnie 10-20 nm⁻¹, dlatego wartość prądu tunelowania będzie się zmieniała o rząd wielkości, gdy

odległość *d* zmieni się o 0,1 nm. Efektem tego jest więc atomowa rozdzielczość w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, a co więcej, z tego powodu nawet 90% wartości prądu tunelowego będzie przepływać przez najdalej wysunięty atom ostrza.

Na wartość zdolności rozdzielczej w płaszczyźnie próbki niezwykle istotny wpływ ma kształt igły skanującej. W idealnej sytuacji na jej końcu powinien się znajdować pojedynczy atom. W rzeczywistości występuje to bardzo rzadko, a igłę uznaje się za dobrą, jeśli zakończenie ostrza ma promień krzywizny rzędu dziesiątek nanometrów. Zdolność rozdzielcza w płaszczyźnie xy, a w konsekwencji – jakość obrazu STM zależą od wartości tego promienia [43]. Dlatego istotne jest odpowiednie przygotowanie ostrza. Ostrza wykonuje się najczęściej z drutu wolframowego, irydowo-platynowego lub molibdenowego. W przypadku drutu irydowo-platynowego dobrej jakości ostrze można uzyskać jedynie poprzez odpowiednie przycięcie drutu specjalnymi nożycami pod pewnym kątem i jednoczesne delikatne pociągniecie końcówki mającej stanowić ostrze. Końcówka tak wykonanego ostrza, oglądana pod mikroskopem optycznym, jest oczywiście poszarpana i nieregularna, ale często zdarza się, że jedna z nieregularności wystaje nieco bardziej od pozostałych, pełniąc tym samym rolę zakończenia ostrza, przez które będzie przepływać znacząca większość prądu tunelowego. Wadą tej techniki jest niewielka powtarzalność i często mniej niż jedno na dziesięć przyciętych w ten sposób drutów ma dostatecznie dobre zakończenie. W przypadku drutów wolframowych i molibdenowych ostrze wykonuje się za pomocą trawienia chemicznego w roztworze wodorotlenku potasu lub sodu. Obecnie powszechną praktyką jest umieszczanie kropli roztworu w kapilarze z drutu stanowiącego katodę – w ten sposób możliwe jest uzyskanie dwóch ostrzy, z których dolne (zazwyczaj lepszej jakości) urywa się pod wpływem własnego ciężaru, gdy osiągnięte zostaje odpowiednie przewężenie. Kształt wykonanego ostrza można jeszcze poprawić nawet po umieszczeniu go w komorze próżniowej poprzez wygrzewanie w warunkach UHV, umieszczenie go w polu elektrycznym czy nawet kontrolowaną kolizję z powierzchnią próbki [43].

Odpowiednio przygotowane ostrza pozwalają na obserwację pojedynczych atomów na powierzchni. Dzięki rozdzielczości atomowej możliwe jest uzyskanie obrazu, na którym przedstawione jest rozmieszczenie pojedynczych atomów. Pozwala to na określenie periodyczności struktury przez nie tworzonej. Mikroskopia tunelowa jest metodą bezpośredniego obrazowania i w przeciwieństwie do metody LEED umożliwia uzyskanie obrazu sieci rzeczywistej. Co ważniejsze, za pomocą STM można otrzymywać obrazy struktur nieuporządkowanych, które ze względu na brak periodyczności nie byłyby zauważalne w metodach dyfrakcyjnych.

Mikroskop tunelowy umożliwia nie tylko pozyskiwanie obrazów powierzchni, choć taka była jego pierwotna funkcja. Może być on również wykorzystywany do badania lokalnych właściwości materiału. W tym celu korzysta się z tzw. skaningowej spektroskopii tunelowej (*Scanning Tunneling Spectroscopy* – STS), która polega na badaniu zmian prądu tunelowego w zależności od lokalnej struktury elektronowej powierzchni. Dzięki wąskiemu ostrzu można mówić o badaniu struktury elektronowej pojedynczych atomów, a więc możliwa jest również ich identyfikacja [44]. Wykorzystując spektroskopie elektronowe, takie jak XPS i UPS, otrzymuje się dane, które są uśrednieniem pomiaru z makroskopowego obszaru powierzchni, odpowiadającego powierzchni wiązki wzbudzającej (zazwyczaj rzędu milimetrów kwadratowych), a posługując się STS, można uzyskać pomiar punktowy. Jak wspomniano wcześniej, tunelowanie odbywa się pomiędzy ostrzem skanera a nieobsadzonymi stanami elektronów w paśmie przewodnictwa, wobec tego obraz STM odzwierciedla mapę rozkładu gęstości stanów elektronowych na powierzchni próbki. W zależności od napięcia polaryzacji tunelowej możliwa jest zatem obserwacja elektronowych stanów obsadzonych i nieobsadzonych blisko powierzchni Fermiego [44].

Technika STM była historycznie pierwszą z rodziny SPM, do której należą również: mikroskopia sił atomowych (*Atomic Force Microscopy* – AFM), mikroskopia sił elektrostatycznych (*Electrostatic Force Microscopy* – EFM), termiczna mikroskopia skaningowa (*Thermal Scanning Microscopy* – TSM) oraz wiele innych, wykorzystujących do obrazowania i badania powierzchni różne oddziaływania, które analizowane są za pomocą głowic skanujących o różnej budowie, w zależności od przeznaczenia. Idea mikroskopii skanującej dzięki swojej uniwersalności umożliwiła szereg nowych rozwiązań w badaniu powierzchni, dając początek całej nowej rodzinie metod pomiarowych SPM. Z uwagi na olbrzymią przydatność metody twórcy STM G. Binnig oraz H. Röhrer otrzymali w 1986 roku. Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

3.6. Programowana termodesorpcja

Jeszcze jedną z metod pozyskiwania informacji o powierzchniach jest metoda desorpcji termicznej (*Thermal Desorption Spectroscopy* – TDS), która polega na desorpcji zaadsorbowanych wcześniej atomów i cząsteczek z powierzchni ciała stałego podczas kontrolowanego i zazwyczaj zaprogramowanego wzrostu temperatury. Zastosowanie jej umożliwia na przykład uzyskanie informacji na temat centrów adsorpcji lub modeli wzrostu warstw powierzchniowych.

Niezależnie od stosowanych różnych metod detekcji rejestruje się ilość desorbowanego materiału w funkcji temperatury. Miarą ilości desorbowanych atomów lub cząsteczek może być bezwzględna liczba atomów (mierzona np. za pomocą emisyjnej mikroskopii elektronowej [45]), ich masa (mierzona np. za pomocą spektrometrii masowej [46]) lub liczba kolejno usuwanych warstw atomów (mierzona za pomocą uprzednio wyskalowanych technik analizy powierzchni, np. spektroskopii fotoelektronowej [47], spektroskopii elektronów Augera [21] lub innych technik analizy powierzchni).

Terminem spektroskopii termodesorpcyjnej określa się metodę pomiarową, która umożliwia wyznaczenie energii adsorpcji lub energii aktywacji desorpcji dla poszczególnych centrów adsorpcji. Zmiana liczby desorbowanych atomów w czasie, przy założeniu kinetyki pierwszego rzędu [1], może zostać zapisana w postaci:

$$-\frac{dn_s}{dt} = k_d \cdot n_s \tag{3.5}$$

gdzie: $k_d = v_d \cdot exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right)$ określa odwrotność średniego czasu przebywania atomu

na powierzchni, n_s oznacza liczbę atomów na powierzchni, E_d – energię desorpcji, a v_d – jej częstotliwość.

W zależności od sposobu uzyskania informacji na temat ilości desorbowanego materiału wyróżnia się techniki emisyjne, absorpcyjne oraz rozproszeniowe. W pierwszym przypadku, jak wskazuje nazwa, informacje na temat badanego materiału uzyskuje się poprzez analizę emisji promieniowania z badanej próbki. W technikach absorpcyjnych natomiast badana próbka pochłania część przepuszczanego przez nią promieniowania. Z kolei np. spektroskopia ramanowska, analizująca nieelastyczne rozpraszanie fotonów poprzez desorbowany materiał może być zaliczona do rodziny technik rozproszeniowych.

Wśród technik emisyjnych wyróżnia się metody spektroskopowe, pozwalające na analizę atomów, cząstek lub emitowanego promieniowania, takie jak spektroskopia elektronów Augera, spektroskopia fotoelektronowa, fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska. W badaniach wzrostu cienkich warstw indu i srebra na powierzchni wolframu, przeprowadzonych przez autorów opracowania, do obserwacji emisji termicznej atomów indu i srebra wykorzystano spektroskopię fotoelektronową XPS. Po naparowaniu warstwy atomów o określonej grubości na powierzchnię wolframu układ In/W lub Ag/W był wygrzewany do wysokiej temperatury. Po wygrzaniu skład próbki określano za pomocą spektroskopii XPS. Pomiary były następnie powtarzane w kolejnych przedziałach temperaturowych. Dzięki wyskalowaniu (na podstawie wartości intensywności i położenia energetycznego) linii In 3d_{5/2} oraz Ag 3d_{5/2} w wartościach stopnia pokrycia O powierzchni wolframu dla różnych temperatur można było wyznaczyć zależność pokrycia w funkcji temperatury. To z kolei umożliwiło uzyskanie informacji na temat mechanizmu wzrostu indu i srebra na powierzchni wolframu.

4. MECHANIZMY WZROSTU INDU I SREBRA NA POWIERZCHNI WOLFRAMU

4.1. Badania wzrostu indu na powierzchni wolframu

Zagadnienie osadzania jednorodnych warstw na różnych podłożach jest niezwykle istotne dla wielu dziedzin współczesnej technologii. Z problematyką tą związane są nie tylko badania zjawisk powierzchniowych, lecz również produkcja układów wielowarstwowych. Epitaksję, czyli wytwarzanie jednorodnych warstw odtwarzających strukturę podłoża poprzez ich kolejne naparowywanie, stosuje się np. w produkcji mikroukładów scalonych oraz ogniw fotowoltaicznych. Podczas badań zjawisk zachodzących na powierzchni ciała stałego również bardzo częste jest wprowadzenie na podłoże atomów lub cząsteczek badanego pierwiastka. Istnieje wiele metod uzyskiwania cienkich warstw, np. epitaksja z wiązki molekularnej (MBE) czy metody chemiczne jak Chemical Vapour Deposition (CVD) [1]. Wybór odpowiedniej techniki zależy m.in. od samego badanego materiału. W celu uzyskania warstw o bardzo niewielkiej koncentracji defektów i zanieczyszczeń, należy je osadzić za pomocą technologii MBE. Podczas osadzania materiałów trudnotopliwych wygodnie jest posłużyć się metodą CVD. W wielu przypadkach dostatecznie dobrej jakości warstwy można uzyskać, posługując się stosunkowo prostą techniką osadzania materiałów na powierzchnię podłoża, jaką jest termiczne naparowywanie w próżni (VE – Vaccum Evaporation). Jeśli pominie się wymagania dotyczące próżni, jest to bodajże najprostsza metoda, dająca się łatwo kontrolować. Metoda ta polega na tym, że pary metali docierają ze źródła do powierzchni podłoża poprzez próżnię i adsorbują na niej. Ilość adsorbowanego pierwiastka może być z łatwością kontrolowana za pomocą mikrowagi kwarcowej. Względnie łatwo jest też otrzymać warstwę naparowywanego pierwiastka, która będzie jednorodna i o wysokiej czystości, a prostoliniowe trajektorie atomów pozwalają na stosowanie masek.

W przypadku epitaksji na powierzchni ciał stałych jednym z istotnych problemów właściwego wzrostu warstw jest niedopasowanie struktur sieciowych adsorbatu i adsorbentu. Wynika ono z różnic w stałych sieciowych osadzanego materiału oraz podłoża. Wskutek tego niedopasowania w rosnącej warstwie mogą pojawiać się naprężenia. Efektem działania takich naprężeń może być niejednorodny wzrost warstw materiału na powierzchni podłoża. Wyróżnia się trzy podstawowe modele wzrostu [48]. Na rysunku 4.1 przedstawiono graficznie trzy podstawowe modele wzrostu.

Pierwszym z nich jest tzw. model wzrostu "Franka-van der Merwe'a", który polega na tworzeniu się kolejnych warstw jedna na drugiej w ten sposób, że następna warstwa zaczyna się tworzyć dopiero gdy poprzednia została ukończona. Taki wzrost "warstwa po warstwie" jest możliwy, gdy naparowywany materiał będzie krystalizował z taką samą stałą sieciową, jaką ma podłoże. Niedopasowanie sieci będzie powodowało w tym przypadku odkształcenie sprężyste, które jest uwalniane poprzez tworzenie się w warstwie dyslokacji [1].



Rys. 4.1. Podstawowe modele wzrostu: (a) Franka-Van der Merwe'a, (b) Stranskiego-Krastanova, (c) Volmera-Webera

Drugi model to wzrost typu "Stranskiego-Krastanova", znany również jako wzrost "warstwa plus wyspy". W tym przypadku najpierw następuje wzrost warstwa po warstwie kilku pierwszych monowarstw adsorbatu aż do osiągnięcia pewnej krytycznej grubości, a następnie wzrost ulega zmianie i dochodzi do nukleacji i koalescencji wysp danego materiału. Dalszy wzrost następuje już poprzez powiększanie się wysp. Grubość krytyczna jest zależna od niedopasowania warstw naparowywanych i podłoża, zależy więc od wielkości naprężenia, jakie powstaje w jego wyniku [48].

Ostatni to model wzrostu typu "Volmera-Webera", czyli inaczej "wzrost wysp trójwymiarowych". W tym przypadku niedopasowanie sieciowe podłoże-adsorbat jest zbyt duże, a wzajemne oddziaływanie pomiędzy atomami osadzanymi jest większe niż ich oddziaływanie z podłożem. W takim przypadku nukleacja i koalescencja wysp następuje od razu na podłożu, a stała sieciowa w obrębie tworzonych wysp jest charakterystyczna dla osadzanego pierwiastka [1].

Badając mechanizm wzrostu warstwy adsorbatu na wybranym podłożu, należy wybrać odpowiednią miarę, za pomocą której można określić wzajemną relację pomiędzy liczbą atomów adsorbatu i podłoża. Jednym z powszechnie stosowanych sposobów jest określenie tzw. stopnia pokrycia powierzchni przez atomy substancji zaadsorbowanej na danym podłożu. Stopień pokrycia Θ , często również nazywany w skrócie pokryciem, rozumiany jest najczęściej jako stosunek gęstości atomów lub cząsteczek materiału zaadsorbowanego (adsorbatu) na powierzchni do powierzchniowej gestości atomów lub cząsteczek podłoża. Zdefiniowany w ten sposób parametr jest wielkością bezwymiarową, ale powszechnie określa się stopień pokrycia w monowarstwach (ML – monolayer) – tj. pojedynczych warstwach atomowych substancji zaadsorbowanej na danym podłożu. Stopień pokrycia o wartości jednej monowarstwy (O = 1 ML) odpowiada sytuacji, gdy jeden atom lub jedna molekuła adsorbatu przypada na każdy atom lub molekułę powierzchni podłoża. Powyższa definicja nie może być stosowana w przypadku, gdy stałe sieciowe adsorbatu i podłoża w znaczący sposób się różnią. W takim przypadku przyjmuje się założenie, że stopień pokrycia jest równy jedności, gdy warstwa atomów adsorbatu o gęstym upakowaniu pokryje całkowicie dostępny obszar powierzchni podłoża [1, 48].

Podczas badań mechanizmu wzrostu indu na powierzchni wolframu w przypadku próbki monokrystalicznej jako podłoże wykorzystano kryształ o średnicy 10 mm i gru-

bości 1,5 mm. Płaszczyzna (110) kryształu określona została z dokładnością ±0,25°. Próbka polikrystaliczna miała średnicę 12 mm i grubość 1,5 mm. Proces naparowania termicznego indu (drut indowy o czystości 99,999%) realizowany był z komórki złożonej z korundowego tygla i elektrycznej grzałki. Zarówno grubość naparowywanej warstwy, jak też strumień atomów indu kontrolowany był za pomocą wagi kwarcowej. Proces naparowywania przeprowadzano, utrzymując temperaturę pokojową podłoża. Cienkie warstwy formowane były w komorze preparacyjnej stanowiska UHV o wyjściowym ciśnieniu $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Przed naparowywaniem indu podłoże było każdorazowo czyszczone. Na rysunku 4.2 przedstawiono obraz powierzchni kryształu W(110) uzyskany metodą skaningowej mikroskopii tunelowej.



Rys. 4.2. Obraz STM powierzchni (110) monokryształu wolframu

Przed eksperymentem próbka każdorazowo poddawana była opisanej poniżej procedurze czyszczenia. Najpierw podłoże wolframowe (zarówno monokrystaliczne, jak i polikrystaliczne) było wygrzewane przez kilkanaście minut w temperaturze 1400 K w obecności tlenu, pod ciśnieniem 5·10⁻⁸ mbar. Tak przeprowadzone wygrzewanie wstępne miało na celu wyeliminowanie z objętości podłoża zaadsorbowanych składników atmosfery resztkowej, zwłaszcza wegla i jego związków. Następnie podłoże było wyżarzane przez kilka sekund w temperaturze 2300 K. W celu gwałtownego podgrzania podłoża do 2300 K tylna część próbki była bombardowana wiązką elektronową. Po skończonym wyżarzaniu oczyszczone podłoże pozostawiano na godzinę w celu schłodzenia do temperatury pokojowej. Następnie sprawdzano czystość podłoża poprzez obserwację obrazu dyfrakcyjnego LEED powierzchni W(110). Jeśli na obrazie LEED oprócz refleksów pochodzących od wolframu pojawiały się jeszcze inne (jak na rys. 3.1a), to cała procedura była powtarzana aż do uzyskania czystego podłoża. Powierzchnia podłoża polikrystalicznego wolframu była również wyrywkowo badana za pomocą spektroskopii fotoelektronowej XPS. Intensywność sygnału W 4p_{3/2} i brak w widmie fotoelektronowym linii pochodzących od ewentualnych zanieczyszczeń stanowiły dodatkową informację na temat odpowiedniej czystości podłoża.

Stopień pokrycia powierzchni wolframu przez ind określany był na podstawie pomiarów zmiany pracy wyjścia oraz obserwacji intensywności i przesunięć energetycznych pików w widmach fotoelektronowych obu materiałów, w zależności od ilości naparowanego materiału. Praca wyjścia wyznaczana była na podstawie położenia niskoenergetycznego napięcia odcięcia krzywej rozkładu elektronów wtórnych. Widma fotoelektronów wzbudzanych zarówno promieniowaniem rentgenowskim, jak też ultrafioletowym rejestrowane były za pomocą spektrometru ESCA SCIENTA SES 200, wyposażonego w monochromatyczne źródło promieniowania rentgenowskiego AlKα o energii hv = 1486,6 eV i rozdzielczości $\Delta hv = 0,35 \text{ eV}$. Monochromatyczne rezonansowe źródło promieniowania ultrafioletowego stanowiła lampa emitująca promieniowanie He I, o energii hv = 21,2 eV i He II, o energii hv = 40,8 eV. Widma XPS i UPS rejestrowane były w komorze pomiarowej o wyjściowym ciśnieniu $\leq 5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Na rysunku 4.3 przedstawiono eksperymentalnie wyznaczone wartości zmiany pracy wyjścia w funkcji stopnia pokrycia powierzchni. W zakresie Θ = 0,1-0,9 ML widoczna jest quasi-liniowa zmiana pracy wyjścia, następnie w zakresie pokryć 0,9-1,0 ML obserwowany jest wzrost $\Delta \Phi$. Dla pokrycia Θ = 1 ML widoczne jest maximum, po czym $\Delta \Phi$ maleje w przedziale 1-1,2 ML, by następnie nieznacznie wzrosnąć dla pokryć 1,2-2,5 ML. Potem, w zakresie 2,5-4,5 ML wartość $\Delta \Phi$ maleje, by ustabilizować swoją wartość w przedziale 4,5-6,0 ML.



Rys. 4.3. Zależność zmian pracy wyjścia In / W(110) od stopnia pokrycia

llość zaadsorbowanych na powierzchni W(110) atomów indu, a zatem także stopień pokrycia muszą wpływać na stosunek natężeń pików w widmie XPS, pochodzących od podłoża i od tworzonej warstwy. Utrudnieniem może być fakt, że różnym wartościom energii kinetycznych odpowiada różna czułość analizatora, nawet w przypadku dobrych spektrometrów. Można jednak dobrać piki indu i wolframu pochodzące od przejść na tyle bliskich energetycznie, że czułość spektrometru jest dla nich prawie taka sama. Kryterium to spełniają linie odpowiadające przejściom In $3d_{5/2}$ i W $4p_{3/2}$, a także linie In $4d_{5/2}$ i W $4f_{7/2}$ różniące się energetycznie odpowiednio o 26 eV i 15 eV. Biorąc za miarę stopnia pokrycia stosunek intensywności linii In $3d_{5/2}$ i W $4p_{3/2}$ oraz zdefiniowany jako parametr *R* = I(In $3d_{5/2}$) / I(W $4p_{3/2}$), można powiązać współczynnik *R* z takimi parametrami, jak przekrój czynny na jonizację *σ*, średnia droga swobodna elektronów nieelastycznie rozproszonych λ, a także stała sieciowa wolframu *a* [49].

Stosując procedurę kalibracji przedstawioną przez Bürgenera i in. [49] i uwzględniając przekroje czynne na fotojonizację σ badanych materiałów wyznaczone przez Scofielda [50], można określić grubość powłoki indu na wolframie zależną jedynie od średniej drogi swobodnej elektronów λ [49]. Stopień pokrycia Θ wyznacza się wówczas na podstawie zależności:

$$\Theta = \frac{\lambda \cdot R \cdot \sqrt{2}}{a} \cdot \frac{\sigma(W)}{\sigma(In)}$$
(4.1)

gdzie $\sigma(W)$ i $\sigma(In)$ oznaczają przekroje czynne na fotojonizację odpowiednio dla wolframu i indu, λ określa średnią drogę swobodną elektronów nieelastycznie rozproszonych w wolframie, a oznacza stałą sieci wolframu, a R – zdefiniowany powyżej stosunek intensywności linii In $3d_{5/2}$ do W $4p_{3/2}$. Podstawiając teoretyczne wartości przekrojów czynnych na fotojonizację $\sigma(In) = 1,81 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ oraz $\sigma(W) = 7,02 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ [51] i wyznaczoną doświadczalnie wartość średniej drogi swobodnej dla wolframu $\lambda = 1,22 \text{ nm}$ [50] i biorąc pod uwagę doświadczalne wartości intensywności linii In $3d_{5/2}$ i W $4p_{3/2}$, uzyskuje się dla pełnej monowarstwy atomowej In/W wartość parametru R równą 0,47.

Na rysunku 4.4 przedstawiono zależność doświadczalnie wyznaczonych energii wiązania E_B elektronów dla przejść In $3d_{5/2}$ i In $4d_{5/2}$ w funkcji parametru R. Intensywności linii In $3d_{5/2}$ i In $4d_{5/2}$, przyjęte do wyznaczenia współczynnika R, wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów przy uwzględnieniu tła pochodzącego od podłoża. Wartości stopnia pokrycia, przedstawione na górnej skali rysunku, zostały wyznaczone na podstawie równania (4.1).

Analizując dane przedstawione na rysunku 4.4, można zauważyć, że przesunięcia energetyczne linii są wyraźne tylko dla warstw indu o najmniejszej grubości, poniżej Θ = 1 ML. W zakresie od 0 do około 0,75 ML występuje niemal liniowa zależność energii linii E_B od R. Dla warstw o większej grubości położenie energetyczne linii ustala się, przyjmując wartości występujące w literaturze dla objętościowych warstw indu, tj. 443,84 eV dla przejścia 3d_{5/2} [25, 51] i 16,77 eV dla przejścia 4d_{5/2} [52].



Rys. 4.4. Zależność energii wiązania elektronów z poziomów 3d_{5/2} i 4p_{3/2} indu od parametru R

Na rysunku 4.5 przedstawiono obrazy dyfrakcyjne cienkich warstw indu na monokrysztale (110) wolframu [53]. Na rysunku 4.5a widoczny jest wyraźny obraz dyfrakcyjny (1×1), pochodzący od znajdujących się na powierzchni atomów czystego wolframu. Fakt uzyskania ostrego obrazu dyfrakcyjnego świadczy o czystości powierzchni W(110), a więc także o skuteczności zastosowanej metody czyszczenia podłoża.



Rys. 4.5. Obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane dla: (a) czystego podłoża W(110), (b) dla 0,20 ML, (c) dla 0,65 ML, (d) dla 0,80 ML indu na W(110); zdjęcia uzupełniono schematami

Podczas osadzania bardzo cienkich warstw indu, gdy można mówić o pokryciu poniżej pojedynczej warstwy atomowej, obserwuje się powstawanie różnych faz wzrostu indu, w zależności od stopnia pokrycia, temperatury podłoża w momencie tworzenia warstwy, utlenienia podłoża itp. Opisane w literaturze obserwacje tego zjawiska dotyczą głównie cienkich warstw indu na podłożu krzemowym [54-56]. Dla powierzchni Si(111) przy najniższych pokryciach atomami indu, rzędu 0,2-0,3 ML, pojawia się faza $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, przechodząca następnie w strukturę (4×1) przy pokryciach zbliżonych do 1 ML [54, 56]. Zaobserwowano także powstawanie struktur (2×2)ln/Si(111) w temperaturze pokojowej dla pokryć 0,5-1,2 ML [56]. Superstruktura (2×2) atomów indu pojawia się również na podłożu Ge(001) [57] przy pokryciu \mathcal{O} = 0,5 ML. Autorzy tej ostatniej pracy informują również o zaobserwowanych strukturach (5×4) i mieszanej (3×3)+(4×3).

Poza stosunkowo liczną literaturą dotyczącą wzrostu In na powierzchniach półprzewodników z grupy IV układu okresowego w kilku pracach opisano także wzrost indu na Cu [58, 59]. Jak dotąd niewielu autorów donosi jednak o badaniach wzrostu atomów indu na podłożach metali z grupy VIB. Tematykę tę podejmuje jedynie Ciszewski w swoich dawnych pracach [6], a także Morris i in. [21] analizujący cienkie warstwy In na W(110) i W(100). Ukazały się również prace o badaniach układu In/Mo(110) [60].

W przypadku cienkich warstw indu na powierzchni (110) kryształu wolframu faza wzrostu adsorbatu jest, podobnie jak w przypadku innych podłoży, zależna od stopnia pokrycia. W trakcie nanoszenia atomów indu na powierzchnię W(110) w obrazie dy-frakcyjnym można zaobserwować pojawienie się refleksów odpowiadających elektronom elastycznie rozproszonym na atomach indu osadzonych na powierzchni wolframu. Przy najniższych badanych stopniach pokrycia, w zakresie 0,1-0,3 ML, pojawia się obraz dyfrakcyjny widoczny na rysunku 4.5b, przy czym jest on najbardziej wyraźny dla pokrycia odpowiadającego około 0,2 ML. Istnienie takiego obrazu sugeruje powstanie uporządkowanej fazy indu na powierzchni W(110). Zbiór refleksów odpowiadających zaadsorbowanym atomom In występuje ze znacznie większą intensywnością niż refleksów odpowiadających atomom podłoża. Zaobserwowany obraz dyfrakcyjny jest odwzorowaniem rzeczywistej powierzchni w przestrzeni sieci odwrotnej, dlatego można stwierdzić, że rzeczywiste odległości pomiędzy atomami indu na powierzchni wolframu są większe niż odległości pomiędzy dwoma atomami wolframu. Niski stopień pokrycia powierzchni W(110) indem uzasadnia ten wniosek. Odległość między refleksami LEED dla atomów In wzdłuż kierunku [001] jest trzy razy mniejsza od odległości pomiędzy refleksami odpowiadającymi atomom wolframu. Dla kierunku $\begin{bmatrix} 110 \end{bmatrix}$ odległości pomiędzy refleksami In-In oraz W-W są jednakowe.

Dalszemu wzrostowi indu towarzyszy zmiana obrazu dyfrakcyjnego. Przy rosnącym stopniu pokrycia w obrazie LEED zaczynają pojawiać się plamki dyfrakcyjne, odpowiadające powstawaniu innej, nowej fazy In na powierzchni W(110). Sytuacja taka ma miejsce przy pokryciach rzędu 0,45 ML, gdy jednocześnie widoczne są w obrazie LEED jednakowo intensywne wzory dyfrakcyjne, odpowiadające dwóm współistniejącym fazom wzrostu indu. Pierwsza z wymienionych powyżej faz wzrostu przestaje się pojawiać, gdy pokrycie osiąga wartość około 0,65 ML. Przy takim pokryciu zanikają refleksy LEED indu charakterystyczne dla najniższych pokryć i obraz ma postać widoczną na rysunku 4.5c. W odniesieniu do rysunku 4.5c można stwierdzić, że dla kierunku krystalograficznego [001] odległości pomiędzy plamkami In-In są takie same jak dla W-W. Z kolei dla kierunku [110] częstotliwość występowania refleksów odpowiadających atomom indu jest czterokrotnie większa niż refleksów od atomów wolframu. Pozwala to przypuszczać, że atomy indu są rozmieszczone 4-krotnie rzadziej niż atomy wolframu wzdłuż kierunku [110]. Pokrycie Θ = 0,65 ML wskazuje, iż ułożenie atomów wolframu i indu w proporcji 4:1 nie jest możliwe. Należy zatem znaleźć inne wytłumaczenie zaobserwowanego ułożenia atomów, przedstawionego na rysunku 4.5c.

Dla Θ > 0,65 ML elektronowy obraz dyfrakcyjny jeszcze raz zmienia swoją postać na obraz przedstawiony na rysunku 4.5d. Widoczny na rysunku wzór jest najbardziej wyraźny dla pokrycia Θ = 0,8 ML. W tym przypadku występowanie refleksów sugeruje ułożenie atomów wolframu i indu wzdłuż kierunku w proporcji 5:1, co przy pokryciu bliskim monowarstwy jest nie do przyjęcia. W celu uzyskania dodatkowych informacji na temat wzrostu indu na powierzchni W(110) wyniki uzyskane metodą elektronowej dyfrakcji niskoenergetycznej porównano z rezultatami otrzymanymi za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej [61]. Badania STM przeprowadzono w komorze ultrawysokiej próżni o wyjściowym ciśnieniu $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Mikroskop skaningowy składał się z głowicy DME i układu sterującego (RHK Technology). Podczas pracy STM kryształ W(110) znajdował się w temperaturze pokojowej. Czystość podłoża przed utworzeniem cienkich warstw, a także stopień pokrycia wykonanych próbek kontrolowano za pomocą kamery LEED.

Obrazy powierzchni uzyskane za pomocą STM pozwalają wnioskować, że warstwy indu o pokryciu mniejszym niż 0,2 ML, obserwowane w dłuższym przedziale czasu, nie tworzą jednorodnej struktury, tylko formują nieregularne wyspy jak przedstawiono na rysunku 4.6. Uporządkowany obraz, który zarejestrowała kamera LEED (rys. 4.5b), odpowiada stanowi powierzchni bezpośrednio po naparowaniu. Odpowiada mu struktura (3×1), która jest metastabilna i w krótkim czasie znika. W okresie późniejszym wskutek dużej ruchliwości atomów indu podlegają one procesowi aglomeracji i tworzą wyspy o kształcie widocznym na rysunku 4.6a.



Rys. 4.6. Obrazy STM wysp In na powierzchni W(110): (a) pokrycie 0,2 ML, (b) liniowy przekrój wzdłuż przerywanej linii, (c) pokrycie około 0,1 ML, (d) pokrycie około 0,5 ML

Na rysunku 4.6a zaznaczona jest przerywana linia określająca kierunek, wzdłuż którego dokonano przekroju przedstawionego na rysunku 4.6b. Wynika z niego, że obserwowane wyspy mają wysokość około 0,22 nm, a więc są to struktury o grubości pojedynczej warstwy atomowej. Dla próbek o niższym (rys. 4.6c) i wyższym stopniu pokrycia (rys. 4.6d) zaobserwowano tworzenie analogicznych wysp. Wyznaczając lo-kalne pokrycie dla próbek przedstawionych na rysunku 4.6 jako stosunek obszaru zaj-mowanego przez wyspy do powierzchni zdjęcia, otrzymuje się wartości odpowiednio 0,14 ML, 0,10 ML, i 0,50 ML.

Na rysunku 4.7a przedstawiony jest obraz STM, na którym widoczne są wyspy indu na powierzchni kryształu wolframu. Dokładna analiza rysunku ujawnia słabo widoczne, lecz regularne rzędy, biegnące wzdłuż przedstawionych wysp. Zauważyć to można na zbliżeniu, po zwiększeniu kontrastu zdjęcia (rys. 4.7b). Struktura ta nieco wyraźniej ujawniona jest na trójwymiarowym przedstawieniu obrazu STM (4.7c). Zaznaczona na rysunkach 4.7b i 4.7c linia biegnąca w poprzek regularnych rzędów na jednej z wysp wyznacza kierunek liniowego przekroju przez obraz STM, zaprezentowanego na rysunku 4.7d. Z rysunku tego wynika, że amplituda omawianych rzędów jest niewielka – wynosi jedynie około 8 pm. Nie ma więc mowy o nieobsadzonych rzędach atomowych. Można mówić jedynie o pofałdowaniu ładunku powierzchniowego, wynikającym z niedokładnego dopasowania warstwy indu do powierzchni W(110). Odstęp pomiędzy kolejnymi rzędami wynosi w tym wypadku 1,1 nm.
Przy wzroście pokrycia powyżej 0,5 ML pojawia się obraz LEED przedstawiony na rysunku 4.5c, odpowiadający stabilnej strukturze (1×4), a przy dalszym wzroście atomów indu na powierzchni – obraz LEED widoczny na rysunku 4.5d, odpowiadający stabilnej strukturze (1×5). Poszczególne stadia wzrostu In na powierzchni W(110) zostały przedstawione na rysunku 4.8.



Rys. 4.7. Wyspy In/W(110): (a) rozmieszczenie wysp In na tarasach W(110), (b) fragment z sztucznie zaznaczonymi krawędziami wysp, (c) trójwymiarowe przedstawienie fragmentu obrazu, (d) przekrój w poprzek jednej z wysp

Model wzrostu In na W(110), oparty na analizie LEED, uzupełniony przez pomiary STM, przedstawiony jest na rysunku 4.8. Na rysunku 4.8a przedstawiono sugerowany model wzrostu dla niskich pokryć indu, odpowiadający metastabilnej strukturze (3×1). Badania STM nie pozwoliły na zaobserwowanie tej fazy, ale wyraźne refleksy widoczne na rysunku 4.5a potwierdzają jej występowanie. Kolejna faza, występująca dla wyższych pokryć, dla której ułożenie atomów indu w stosunku do wolframu występuje w proporcji 1:4 w kierunku [110], była już na obrazach STM widoczna jako struktura (1×4), przedstawiona na rysunku 4.8b. Z kolei obrazowi dyfrakcyjnemu przedstawionemu na rysunku 4.5d odpowiada widoczna na obrazach STM struktura (1×5), której schematyczny obraz zaprezentowany został na rysunku 4.5c. Pewną rolę w pojawieniu się tej fazy mogą mieć naprężenia powstające przypuszczalnie przy większych pokryciach indu. Podczas analizy LEED zaobserwowano, że refleksy odpowiadające strukturze (1×5) są mało wyraźne w porównaniu z refleksami odpowiadającymi metastabilnej fazie (3×1). Przypuszczalnie przy pokryciach rzędu 0,8 ML występują obok siebie wyspy o strukturze (1×4) i (1×5), co powoduje, że rejestrowane obrazy dyfrakcyjne stanowią nałożenie obrazów od dwóch występujących na powierzchni W(110) struktur.



Rys. 4.8. Model wzrostu In/W(110) dla pokryć poniżej 1 ML

Układ In/W odpowiada sytuacji, w której metal o komórce elementarnej fct, w przypadku indu bardzo zbliżonej do komórki fcc, naparowywany jest na podłoże metaliczne o strukturze bcc. W takiej sytuacji adsorbowany na powierzchni materiał dopasowuje się swoją płaszczyzną gęstego upakowania (111) fcc do płaszczyzny gęstego upakowania (110)bcc podłoża. Wówczas rząd będący rzędem najgęstszego upakowania w płaszczyźnie (111) fcc może ułożyć się równolegle do jednego z gęsto upakowanych rzędów podłoża: $[\overline{1}11]$, $[1\overline{1}1]$ lub [001]. W dwóch pierwszych przypadkach występuje mechanizm wzrostu o orientacji określanej jako orientacja Kurdjumova--Sachsa (KS), w trzecim przypadku – o orientacji Nishiyamy-Wassermanna (NW). Realizacja jednego z dwóch sposobów wzrostu zależy m. in. od wzajemnego stosunku ich stałych sieciowych. Największe prawdopodobieństwo utworzenia struktury o orientacji Kurdjumova-Sachsa występuje, gdy stosunek stałej sieci materiału adsorbatu do stałej sieci materiału podłoża wynosi 1,089. Największa szansa na uzyskanie struktury o orientacji Nishiyamy-Wassermanna występuje natomiast, gdy stosunek wymienionych stałych sieciowych wynosi 0,943 lub 1,155 [62]. Dla układu In(111)/W(110) stosunek ten wynosi 1,176, bardziej prawdopodobny wydaje się więc wzrost zgodnie z orientacją Nishiyamy-Wassermanna.

Rysunek 4.9a przedstawia ułożone zgodnie z orientacją Nishiyamy-Wassermanna płaszczyzny (111) indu z płaszczyzną (110) wolframu. Zakładając, że w rozpatrywanym przypadku nie występują żadne odkształcenia, powinno się otrzymać strukturę zbliżoną do (1×8). Gdy porówna się płaskie komórki proste tych powierzchni, widoczne na rysunku 4.9c, można zauważyć występujące tu niedopasowanie. Największe niedopasowanie, około 22%, ma miejsce wzdłuż kierunku [111] podłoża. Wzdłuż kierunku [001] występuje niedopasowanie rzędu 2%, któremu dodatkowo towarzyszy rozbieżność kątowa wynosząca 6,6°.

38



Rys. 4.9. Porównanie płaszczyzn krystalicznych (111) indu i (110) podłoża

Często podczas formowania pierwszej monowarstwy tworzona warstwa tylko częściowo dopasowuje się do powierzchni podłoża, w rezultacie czego powstają pewne odkształcenia. Jeśli założy się, że w analizowanym przypadku występuje nieznaczne odkształcenie kątowe warstwy indu, tak że wektory bazowe komórek elementarnych powierzchni In(111) i W(110) są równoległe, uzyska się strukturę przedstawioną na rysunku 4.9b, czyli strukturę (1×4). Struktura (1×4) jest strukturą periodyczną wzdłuż kierunku [110] podłoża o okresie wynoszącym około 1,1 nm. Wartość ta jest zgodna z wartością obserwowaną w pomiarach za pomocą STM (rys. 4.7d). Jest zatem bardzo prawdopodobne, że w przypadku stabilnej fazy In/W(110) ma miejsce taka właśnie sytuacja.

Jak wspomniano w rozdziale 3.6, istnieje możliwość wykorzystania metody desorpcji termicznej do określenia mechanizmu wzrostu indu na powierzchni wolframu. W tym celu przeprowadzono pomiary zależności stopnia pokrycia In/W od temperatury, wykorzystując metodę emisyjną z użyciem spektroskopii fotoelektronowej XPS. Na podłoże polikrystalicznego wolframu, które stanowił dysk o średnicy 12 mm, kolejno naparowywano warstwy indu o stopniu pokrycia 0,1-5,0 ML. Stopień pokrycia wolframu indem określany był za pomocą metody opisanej powyżej. Szybkość naparowywania wynosiła około 0,2 ML·min⁻¹. Po naparowaniu In próbka była gwałtownie podgrzewana do pożądanej temperatury w czasie około 2 s i utrzymywana w tej temperaturze przez 30 s. Następnie próbka była studzona do temperatury pokojowej, po czym przeprowadzano pomiar XPS. Cała procedura była powtarzana wielokrotnie do czasu otrzymania czystej powierzchni wolframowej. Dzięki wyskalowaniu linii In $3d_{5/2}$ w wartościach pokrycia powierzchni wolframu Θ dla różnych temperatur można było wyznaczyć zależność pokrycia w funkcji temperatury.

Widmo termodesorpcji indu na powierzchni wolframu przedstawiono na rysunku 4.10. Krzywa desorpcji w zakresie temperatur 700-800 K odpowiada termodesorpcji warstw o Θ od 5 ML do 2 ML. Zauważalny jest silny wzrost desorpcji wraz ze wzrostem temperatury, w tym przedziale temperatur na wykresie widoczna jest więc desorpcja zerowego rzędu [63], którą można opisać równaniem:

$$\frac{d\Theta}{dt} = v \cdot exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right)$$
(4.2)

gdzie:

współczynnik częstotliwości,

 E_d – energia aktywacji desorpcji.

Wykorzystując zależność (4.2), można wyznaczyć wartość $E_d = 225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, która jest zbliżona do wartości energii sublimacji indu (215 kJ \cdot mol⁻¹).



Rys. 4.10. Krzywa termodesorpcji warstwy In o początkowej grubości 5,0 ML

Dla temperatur powyżej 800 K krzywa termodesorpcji jest bardziej skomplikowana. W zakresie temperatur 810-910 K na wykresie widoczna jest desorpcja drugiej monowarstwy. Dla wartości temperatury 810 K przy pokryciu 2,0 ML oraz temperatury 1020 K przy pokryciu 1,0 ML można zauważyć charakterystyczne przegięcia (kolana) w krzywej desorpcji. Ich występowanie można wytłumaczyć faktem osadzania się pierwszych monowarstw In na polikrystalicznym W warstwa po warstwie. Podobny wzrost In na powierzchni W obserwował Ciszewski [6], posługując się techniką mikroskopii polowej. Te wyniki nie mogą być bezpośrednio porównywane ze względu na różne metody obserwacji, ale pozwalają one stwierdzić, że w obu przypadkach podczas naparowywania epitaksjalnego indu na wolfram atomy indu zachowują się tak samo.

Spektroskopia elektronów Augera od lat znajduje szerokie zastosowanie w badaniach procesów adsorpcji na powierzchni ciał stałych i w analizie mechanizmów wzrostu cienkich warstw. Związane jest to z zaletami metody – wysoką czułością detekcji (rzędu 0,01 warstwy atomowej), czułością powierzchniową (informacja z obszaru rzędu pojedynczych monowarstw) i łatwością eksperymentalną (zastosowanie wygodnej w użyciu wiązki elektronowej oraz techniki detekcji). Informację na temat kinetyki procesu wzrostu zaadsorbowanego składnika na analizowanej powierzchni uzyskuje się najczęściej poprzez obserwację zmiany intensywności linii Augera odpowiadającej materiałowi adsorbatu (warstwy) i/lub podłoża. Wyniki badań przeprowadzonych dla różnych układów adsorbat-podłoże [64-66] wykazały, że ze względu na konieczność częstego monitorowania zmian intensywności linii podczas procesu wzrostu wygodną w technice eksperymentalnej miarą intensywności linii Augera jest wysokość linii w widmie różniczkowym AES (tzw. odległość *Auger Peak-to-Peak Height* – APPH), która może być w sposób szybki i łatwy rejestrowana. Podczas wzrostu badanej warstwy zmiany intensywności linii Augera podłoża oraz intensywności linii materiału warstwy osadzanej rejestrowane są w funkcji czasu. W pierwszym przypadku, jeżeli stopień pokrycia zaadsorbowanej warstwy spełnia nierówność, gdzie *i* określa kolejne warstwy adsorbatu (*i* = 1 oznacza pierwszą warstwę na podłożu), znormalizowane intensywności linii podłoża i adsorbatu można przedstawić w postaci zależności [67, 68]:

$$I_{k}^{s} = 1 - (1 - s) \sum_{i=1}^{k} (\Theta_{i} \times s^{i-1})$$
(4.3)

$$I'_{k} = (1-a) \sum_{i=1}^{k} (\Theta_{i} \times c_{i})$$

$$(4.4)$$

gdzie:

$$c_{i} = \rho_{i} - (1 - a) \sum_{j=1}^{i-1} \left[\rho_{i} \times a^{i - (j+1)} \right]$$
(4.5)

W wyrażeniach (4.3) i (4.4) *a* oraz *s* oznaczają współczynniki osłabienia linii Augera, pochodzących odpowiednio od warstwy osadzanej oraz od podłoża. Z kolei ρ_i jest współczynnikiem rozpraszania wstecznego dla *i*-tej monowarstwy. Określone w ten sposób intensywności mogą dostarczyć informacji na temat osadzania się adsorbatu na podłożu. Jeśli wykreśli się zależność l_k^l w funkcji czasu naparowywania adsorbatu, to momentowi utworzenia się pojedynczej monowarstwy towarzyszyć będzie zmiana nachylenia krzywej przedstawiającej zależność l_k^l w funkcji *t*.

W celu przeprowadzenia analizy mechanizmu wzrostu In na W na powierzchnię polikrystalicznego wolframu naparowywano ind o czystości 5N. Podczas naparowania indu wolframowe podłoże utrzymywane było w temperaturze pokojowej, a cały proces monitorowany był za pomocą wagi kwarcowej. Przed procesem naparowania podłoże było poddane procesowi czyszczenia zgodnie z procedurą przedstawioną powyżej. Czystość wolframu weryfikowano poprzez rejestrację widm XPS – brak linii zanieczysz-czeń w widmie fotoelektronowym XPS świadczył o czystości podłoża.

W trakcie wzrostu indu szybkość nanoszenia warstwy utrzymywana była na poziomie około 0,1 ML·min⁻¹. Widmo różniczkowe AES rejestrowane było co pół minuty. Do monitorowania procesu wzrostu wykorzystywano najbardziej wydajną linię MNN indu w widmie różniczkowym AES, składającą się z dubletu o energiach 404 eV oraz 410 eV. Intensywność tej linii określano jako APPH dla przejścia MNN In.

Na rysunku 4.11 przedstawiono wykres zależności intensywności linii MNN indu w funkcji czasu naparowywania na powierzchnię polikrystalicznego wolframu. W okresie od rozpoczęcia naparowywania do czasu około 10 minut zauważyć można wyraźną liniową zależność intensywności linii w funkcji czasu. W 10. minucie zmienia się nachylenie obserwowanej zależności – chociaż nadal pozostaje ona liniowa, w sposób wyraź-

ny zmienia się współczynnik kierunkowy prostej. W 20. minucie zaobserwować można kolejną zmianę charakteru zależności – w dalszym ciągu można ją z dobrym przybliżeniem uważać za liniową, ale nachylenie prostej, wzdłuż której układają się punkty pomiarowe, staje się wyraźnie inne w stosunku do prostej opisującej zależność w przedziale czasowym 10-20 minut. Przy dalszym wzroście indu dla czasów dłuższych niż 30 minut liniowa zależność przestaje być widoczna.



Rys. 4.11. Zależność intensywności linii In (APPH) od czasu osadzania

Na podstawie przebiegu zależności intensywności linii In w funkcji czasu można wnioskować, że w momencie osiągnięcia 10. minuty nastąpiło zakończenie kompletowania pierwszej monowarstwy, po następnych 10 minutach został zakończony proces formowania drugiej warstwy atomów, a w kolejnych 10 minutach uformowana została warstwa trzecia. Powyższe pozwala sądzić, że wystąpił mechanizm wzrostu Franka-van der Merwe'a, w trakcie którego następuje wzrost warstwa po warstwie. Po zakończeniu kompletowania trzeciej monowarstwy mechanizm wzrostu zmienia się na wysepkowy (Stranskiego-Krastanova).

Przedstawiony wyżej model wzrostu, chociaż bardzo prawdopodobny, wymaga potwierdzenia przez metodę uzupełniającą w stosunku do wyżej zastosowanej. Spektroskopia elektronów Augera pozwala na zastosowanie takiej uzupełniającej metody.

Opisana uprzednio metoda analizy mechanizmu wzrostu warstwy indu na powierzchni wolframu, oparta na wykorzystaniu zmiany nachylenia wykresu intensywności linii Augera materiału warstwy w zależności od czasu naparowywania, może być niewystarczająca do określenia rzeczywistego mechanizmu wzrostu. Zmiana nachylenia prostej przedstawiającej zależność informuje o zakończeniu procesu formowania się atomów w ramach określonej monowarstwy, nie jest jednak pewne, czy uformowana warstwa jest kompletna. Zakłada się bowiem, iż podczas procesu wzrostu kształt analizowanej linii nie podlega zmianie. Tymczasem szerokość linii Augera może zmieniać się i przyjmować różne wartości w różnych stadiach wzrostu. Podstawowym powodem tego jest zależność szerokości linii Augera od wartości liczby koordynacyjnej atomów w tworzonej warstwie oraz od liczby atomów odpowiadających konkretnym wartościom liczby koordynacyjnej.

Podczas wzrostu warstwy In na podłożu W atomy indu migrują po powierzchni i spotykając się, tworzą dwuwymiarowe wysepki o różnej liczbie atomów. Gdy następuje proces koalescencji monowarstwy, liczba atomów znajdujących się na granicach wysp gwałtownie spada. Po uformowaniu się pełnej monowarstwy zdecydowana większość atomów ma jednakową wartość liczby koordynacyjnej, jedynie atomy na brzegu warstwy mają mniejszą liczbę najbliższych sąsiadów. Wartość liczby koordynacyjnej dla większości atomów kompletnej warstwy jest równa sumie najbliższych sąsiadów w tworzonej warstwie i podłożu. W związku z tym podczas zakończenia formowania się kompletnej warstwy szerokość linii Augera powinna się zmniejszyć [68].

Efekt zróżnicowania w zakresie energii kinetycznej fotoelektronów emitowanych z powierzchni i z objętości próbki znany jest również w spektroskopii fotoelektronowej XPS w postaci tzw. powierzchniowych przesunięć poziomów energetycznych (*surface core-level shifts*). Atomom znajdującym się na powierzchni, różniącym się liczbą koordynacyjną, można przypisać przesunięte energetycznie składowe linii wypadkowej i określić ich kształt oraz położenie energetyczne metodą dekompozycji linii wypadkowej [69]. W AES nie jest to możliwe ze względu na fakt, iż do chwili obecnej nie znaleziono ogólnej formuły analitycznej, opisującej kształt linii Augera. W związku z tym nie można przeprowadzić w zadowalający sposób dekompozycji linii wypadkowej na jej lokalne składowe za pomocą procedur dopasowywania kształtów teoretycznych do rejestrowanych widm. Kształt linii Augera jest określony przez kształt funkcji gęstości stanów poziomów uczestniczących w procesie Augera i tylko w wyjątkowych wypad-kach, gdy obserwuje się duże przesunięcia energetyczne dla różnych stanów chemicz-nych atomów [70], a także gdy znane są wzorcowe kształty linii odpowiadające tym stanom [71], można podjąć próbę dekompozycji linii Augera.

Uproszczony sposób monitorowania szerokości linii Augera jest możliwy w przypadku gdy linia ma kształt dubletu. Jako miarę zmiany kształtu linii można zastosować wówczas współczynnik *F* wyznaczany jako stosunek wielkości "zakładki" dwóch składowych linii dubletu do jej intensywności mierzonej jako odległość APPH (rys. 4.11). Wartość współczynnika *F* będzie zmieniała się wraz z szerokością linii. Jeżeli szerokość linii będzie malała, wartość współczynnika *F* wzrośnie, zaś przy wzroście szerokości linii współczynnik *F* będzie malał.

Dublet MNN indu składa się z dwóch blisko siebie położonych linii o energiach 404 i 410 eV. Na rysunku 4.12 przedstawiono wykres zależności wartości współczynnika *F* dla tej linii w funkcji czasu naparowania. W przedziale czasu od rozpoczęcia naparowywania do około 8 minut zauważyć można stopniowy wzrost współczynnika kształtu *F*. W następnych 2-3 minutach wartość *F* wyraźnie wzrasta, co świadczy o zmniejszeniu się szerokości linii. W następnych minutach wartość *F* maleje i od około 11. do 18. minuty obserwowany jest powolny, stopniowy jej wzrost. Od 18. minuty można zaobserwować kolejny gwałtowny wzrost współczynnika *F*, który po kolejnych 2-3 minutach zmniejsza swoją wartość. Następny wyraźny wzrost *F* widoczny jest po około 28 minutach od rozpoczęcia naparowania.



Rys. 4.12. Zależność wartości współczynnika F od czasu naparowywania In na polikryształ W

Porównanie rysunków 4.10 z 4.11 pozwala stwierdzić, że wzrost współczynnika *F* następuje niemal dokładnie w tych momentach, gdy zmienia się nachylenie wykresu intensywności linii Augera materiału warstwy w funkcji czasu naparowania. Można zatem wnioskować, że w momentach odpowiadających minutom 10., 20. i 30. następuje zakończenie formowania odpowiednio pierwszej, drugiej i trzeciej monowarstwy. Z powyższego wynika, że wzrost indu na powierzchni polikrystalicznej próbki wolframu w zakresie formowania się trzech pierwszych warstw następuje według modelu Franka-van der Merwe'a.

W tym rozdziale przedstawiono wyniki i analizy dotyczące wzrostu indu na powierzchni wolframu. In był wprowadzany na powierzchnię zarówno polikrystaliczną, jak i monokrystaliczną. Użyto kilku komplementarnych technik pomiarowych, aby uzyskać w miarę pełny i wierny opis modelu wzrostu indu na powierzchni wolframu.

Badania przeprowadzone na powierzchni monokryształu wolframu pozwoliły zaobserwować, w jaki sposób zwiększanie ilości indu na tej powierzchni wpływa na sam proces wzrostu. Wyniki LEED oraz STM wykazały, że skutkiem zwiększania stopnia pokrycia jest migracja atomów indu po powierzchni wolframu, co w następstwie wywołuje koalescencję dwuwymiarowych wysp. Struktura powierzchniowa wysp ulega dalszym zmianom w kolejnych etapach wzrostu. Przy bardzo małych pokryciach w wyniku niedopasowania stałych sieciowych podłoża i adsorbatu struktury indu są metastabilne i wskutek starzenia się próbki bądź jej wygrzania ulega przemianie w strukturę stabilną. Dalsze zwiększanie stopnia pokrycia indem powoduje rozrost pojedynczej monowarstwy poprzez koalescencję wysp. Wyniki te są zgodne z otrzymanymi wcześniej [49, 61]. W analizowanym przypadku można jednak założyć inne modele struktur atomów indu przy danych pokryciach.

Podobne zachowanie wykazuje ind na powierzchni polikrystalicznej. Badania TDS oraz AES wykazują, iż najpierw tworzy się pojedyncza warstwa indu na tej powierzchni, a dopiero później następuje zmiana modelu wzrostu. Wzrost pojedynczej warstwy indu

najprawdopodobniej zachodzi w sposób analogiczny do tego na podłożu monokrystalicznym, tzn. nukleacja pojedynczych wysp In, prowadząca do ich koalescencji aż do utworzenia pełnej pojedynczej warstwy atomowej, poprzedzona jest fazą dwuwymiarowego gazu powierzchniowego. Proces ten jest w całości spowodowany kinetyką adsorpcji In na W. Jeśli atomy indu będą adsorbowały na powierzchni utworzonej już wyspy indowej, to w wyniku mniejszej wartości energii adsorbcji będą one migrowały do krawędzi wyspy, a następnie "zsuwały się" na powierzchnię podłoża o wyższej energii adsorpcji, gdzie ulegną związaniu. Taka interpretacja jest potwierdzona przez wyniki badań Morrisa [21]. Odkrył on, że jeśli stopień pokrycia indem powierzchni W(100) jest mniejszy od jedności, to pod względem energetycznym najbardziej prawdopodobne jest tworzenie się najpierw pojedynczej monowarstwy indu. Dzieje się tak, ponieważ wartość energii adsorpcji na powierzchni In dla adatomów In wynosi 240 J·mol⁻¹, a na powierzchni podłoża wolframowego 300 J·mol⁻¹. Taka sytuacja prowadzi do wzrostu indu na W(110) w sposób dwuwymiarowy, a więc według modelu Franka-van der Merwe'a.

Zauważyć również można, że dla większych pokryć, gdy utworzone już są przynajmniej trzy warstwy indu, model wzrostu ulega zmianie. Potwierdzają to zarówno wyniki AES i TDS, jak i te otrzymane wcześniej przez Ciszewskiego [6]. Badał on warstwy indu na powierzchni wolframu o grubościach do 100 ML. Były to badania przeprowadzone za pomocą elektronowego mikroskopu polowego na powierzchni wolframu o dużej niejednorodności topografii powierzchni i nie można ich bezpośrednio porównać z obecnymi wynikami. Jednak wniosek dotyczący relacji pomiędzy oddziaływaniem między podłożem wolframowym a nanoszonymi epitaksjalnie atomami indu pozostaje ten sam. Wraz ze wzrostem grubości warstwy In maleje oddziaływanie pomiędzy In a podłożem, a wzrasta znaczenie oddziaływania In-In. Dopiero w takiej sytuacji atomy In zmniejszają swoją mobilność i może następować wzrost według modelu Stranskiego-Krastanova, jaki został zaobserwowany dla pokryć wyższych niż Θ = 3 ML.

4.2. Badania wzrostu srebra na powierzchni wolframu

Podczas analizy procesów wzrostu srebra na powierzchni wolframu i dyfuzji powierzchniowej atomów Ag oraz w trakcie obserwacji procesu mieszania się Ag i In na powierzchni W niezwykle istotna jest znajomość stopnia pokrycia powierzchni przez znajdujące się na niej atomy. W celu określenia pokrycia Θ powierzchni wolframu przez atomy srebra zastosowano cykl wzajemnie uzupełniających się metod pomiarowych. Pomiarów stopnia pokrycia dokonano poprzez określenie zmian pracy wyjścia podczas nanoszenia cienkich warstw srebra na powierzchnię wolframu. Pomiary uzupełniające polegały na wyznaczeniu relacji pomiędzy intensywnością linii srebra a wolframu w widmie XPS na podstawie współczynnika $R = I(Ag 3d_{5/2}) / I(W 4p_{3/2}) dla \Theta = 1$, a także metody określania momentu kompletowania pełnej monowarstwy na badanej powierzchni, opartej na analizie zmiany intensywności linii Augera w funkcji czasu oraz na analizie zmiany kształtu linii Augera podczas wzrostu warstwa po warstwie.

Podczas badań mechanizmu wzrostu srebra i jego dyfuzji na powierzchni wolframu w przypadku monokrystalicznej próbki podłoże stanowił kryształ o średnicy 10 mm i grubości 1,5 mm, poprzednio wykorzystywany do pomiarów In/W(110). Próbka polikrystaliczna miała średnicę 12 mm i grubość 1,5 mm. Proces naparowania termicznego srebra (drut srebrny o czystości 99,999%) realizowany był z komórki złożonej z korundowego tygla i elektrycznej grzałki. Zarówno grubość naparowywanej warstwy, jak też strumień atomów srebra kontrolowany był za pomocą wagi kwarcowej. Proces naparowywania przeprowadzano, utrzymując temperaturę pokojową podłoża. Cienkie warstwy formowane były w komorze preparacyjnej stanowiska UHV o wyjściowym ciśnieniu $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Przed osadzeniem warstwy srebra podłoże było każdorazowo czyszczone, zgodnie z procedurą opisaną powyżej.

Praca wyjścia wyznaczana była na podstawie przesunięcia niskoenergetycznego napięcia odcięcia rozkładu elektronów wtórnych. Widma fotoelektronów wzbudzanych zarówno promieniowaniem rentgenowskim, jak też ultrafioletowym rejestrowane były za pomocą spektrometru ESCA SCIENTA SES 200 w ten sam sposób jak opisano to powyżej.

Na rysunku 4.13 przedstawiono doświadczalnie wyznaczone wartości zmiany pracy wyjścia w funkcji stopnia pokrycia powierzchni. W zakresie Θ = 0-0,5 ML widoczna jest niemal idealnie liniowa zmiana pracy wyjścia wraz z ilością naparowywanego srebra. Przy zmianie pokrycia w zakresie 0,5-0,7 ML liniowość nie jest już tak idealna, a przy pokryciu zmieniającym się w zakresie 0,8-1,0 ML zaobserwowano wzrost $\Delta \Phi$, przy czym dla Θ = 1,0 ML widoczny jest wyraźny pik w zależności $\Delta \Phi(\Theta)$. Podobne zmiany pracy wyjścia zanotowano w innych pracach [72-74]. W stosunku do prac [72, 73] wartości $\Delta \Phi$ są większe o 50-100 meV i zbliżone do wartości prezentowanych w [74]. W przedziale 1-1,6 ML $\Delta \Phi$ maleje, by następnie nieznacznie wzrosnąć dla pokryć od 1,6 do około 3,5 ML. Powyżej 3,5 ML $\Delta \Phi$ wykazuje ustabilizowaną wartość.



Rys. 4.13. Zależność zmiany pracy wyjścia $\Delta \phi$ srebra na W(110) od stopnia pokrycia

Na rysunku 4.14 przedstawiono z kolei zmiany pracy wyjścia w funkcji pokrycia srebra na polikrystalicznej powierzchni wolframu. Zaobserwowany charakter zmian $\Delta \Phi(\Theta)$ jest całkiem podobny do zależności zarejestrowanej dla srebra osadzonego na próbce monokrystalicznej W(110). Liniowa zależność pracy wyjścia wraz z ilością naparowywanego srebra rozpoczyna się dla pokrycia 0,1 ML i utrzymuje się do wartości

0,6 ML. W zakresie Θ = 0,6-0,8 ML praca wyjścia nadal maleje, chociaż już bez zachowania liniowości przebiegu $\Delta \Phi(\Theta)$. Przy dalszym wzroście pokrycia w przedziale Θ = 0,8-1,0 ML zaobserwowano jest niewielki wzrost wartości $\Delta \Phi$, a dla Θ = 1 ML występuje niewielkie maximum podobne do tego, które przedstawiono na rysunku 4.13. Następnie można zauważyć niewielkie zmniejszenie wartości $\Delta \Phi$ dla pokryć z przedziału 1,0-1,2 ML, potem do około 2,6 ML praca wyjścia rośnie i dla Θ > 2,6 ML obserwowana jest oscylacja $\Delta \Phi$ wokół stałej wartości około -700 meV.



Rys. 4.14. Zależność zmiany pracy wyjścia $\Delta \Phi$ srebra na polikrysztale W od stopnia pokrycia

Stosując metodę przedstawioną w rozdziale 4.1, stopień pokrycia Θ można wyznaczyć na podstawie zależności [50]:

$$\Theta = \frac{\lambda \cdot R \cdot \sqrt{2}}{a} \cdot \frac{\sigma(W)}{\sigma(Aq)}$$
(4.6)

gdzie σ (W) i σ (Ag) oznaczają przekroje czynne na fotojonizację odpowiednio dla wolframu i srebra, λ oznacza średnią drogę swobodną elektronów nieelastycznie rozproszonych w wolframie, *a* oznacza stałą sieci wolframu, natomiast *R* – zdefiniowany powyżej stosunek intensywności linii Ag 3d_{5/2} i W 4p_{3/2}. Podstawiając teoretyczne wartości przekrojów czynnych na fotojonizację σ (Ag) = 1,45·10⁻²³ m² oraz σ (W) = 7.02·10⁻²⁴ m² [50] wyznaczoną doświadczalnie wartość średniej drogi swobodnej dla wolframu λ = 1,22 nm [51] i biorąc pod uwagę doświadczalne wartości intensywności linii Ag 3d_{5/2} i W 4p_{3/2}, uzyskuje się dla pełnej monowarstwy atomowej Ag/W wartość parametru *R* równą 0,38. Wartość ta odpowiada stosunkowi intensywności linii I(Ag 3d_{5/2}) / I(W 4p_{3/2}).

Procedury skalowania, wykorzystanej w przypadku analizy procesu wzrostu indu na powierzchni wolframu, opisanej w rozdziale 4.1, nie można jednak w analogiczny sposób zastosować w przypadku wzrostu srebra na wolframie, ponieważ zmiany energii linii w funkcji zmiany pokrycia nie są tak łatwo dostrzegalne, jak było to w przypadku indu. Na rysunku 4.15 przedstawiono zmiany intensywności i kształtu linii Ag $4d_{5/2}$ i W $4p_{3/2}$, zachodzące podczas naparowywania srebra na podłoże W(110). Z rysunku wynika, że energia dubletu linii Ag $4d_{5/2}$ praktycznie nie ulega zmianie. Podobne rezultaty uzyskuje się dla polikrystalicznego podłoża. Jest to zgodne z wynikami otrzymanymi podczas badań opisanych m.in. w [72, 73]. Wyskalowania stopnia pokrycia powierzchni wolframu przez srebro dokonano zatem, korzystając ze skalowania za pomocą zmian pracy wyjścia, wyznaczonego współczynnika R = 0,38 dla $\Theta = 1,0$ ML, a także wykorzystując metodę określania momentu kompletowania pełnej monowarstwy na badanej powierzchni, opartą na analizie zmiany intensywności linii Augera w funkcji czasu oraz na analizie zmiany kształtu linii Augera podczas wzrostu warstwa po warstwie, opisane w dalszej części rozdziału. Skalowanie przeprowadzono oddzielnie dla podłoża W(110) i dla polikrystalicznego wolframu.



Rys. 4.15. Widma UPS Ag/W(110): (a) uzyskane przy wzbudzeniu He II dla Θ = 1,6, 2 i 6 ML, (b) uzyskane przy wzbudzeniu He I dla tych samych pokryć

Badania procesu formowania się cienkich warstw srebra na powierzchni kryształu W(110) w różnych konfiguracjach eksperymentalnych były przedmiotem wcześniejszych analiz [72, 75-80], w których stosowano różne techniki pomiarowe w celu jak najpełniejszego opisu zjawisk fizycznych, towarzyszących wzrostowi Ag na W(110). Najnowsze prace [79, 80] wykazały, że uzyskane wcześniej wyniki wymagają często reinterpretacji ze względu na postęp zarówno w stosowanych technikach pomiarowych, jak też w poziomie stosowanej próżni. Z tego względu przed przystąpieniem do badań procesu wzrostu i migracji srebra na polikrystalicznym podłożu wolframowym przeprowadzono badania wzrostu Ag na W(110).

Podczas badań jako podłoże wykorzystano próbkę w kształcie dysku o średnicy 10 mm, o orientacji powierzchniowej (110). W trakcie wszystkich eksperymentów podłoże W(110) było utrzymywane w temperaturze pokojowej. Na proces wzrostu cienkich warstw metali na atomowo czystej powierzchni wolframu negatywnie wpływa obecność zanieczyszczeń atmosferycznych, dlatego próbka przed każdym eksperymentem była czyszczona zgodnie z wcześniej opisaną procedurą (rozdz. 4.1).

Cienkie warstwy srebra naparowywane były na W(110) z korundowego tygla z grzałką oporową. Grubość nanoszonych warstw zawierała się w granicach 0,1-6,0 ML. Po zakończeniu naparowywania próbka W(110) z naniesioną na niej warstwą srebra

była w ciągu kilku sekund podgrzewana do żądanej temperatury i utrzymywana w niej przez 30 s. Następnie próbka stygła do temperatury pokojowej, po czym dokonywano pomiarów XPS w celu określenia stopnia pokrycia zgodnie z metodą opisaną wcześniej.

Na rysunku 4.16 przedstawiono zmianę pokrycia atomów srebra na powierzchni W(110) w funkcji temperatury. Na podstawie przedstawionej zależności można stwierdzić, iż proces termodesorpcji warstw o grubościach od 6 ML do 3 ML zachodzi w przedziale temperatur 675-800 K. Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z rezultatami wcześniej przeprowadzonych badań [45, 72]. Analizowana część wykresu odpowiada tzw. desorpcji zerowego rzędu [63] i może być opisana wzorem (4.1). Korzystając z tego równania, można wyznaczyć wartość energii aktywacji desorpcji srebra, która w tym przypadku wynosi $E_d = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jest ona zgodna z danymi uzyskanymi wcześniej [45, 72].



Rys. 4.16. Zmiana stopnia pokrycia Ag/W(110) w funkcji temperatury

W zakresie temperatur powyżej 800 K zależność O(T) wyraźnie zmienia swój charakter. Przy wartości pokrycia około 1,6 ML i temperaturze 1025 K oraz dla temperatury 1175 K i odpowiadającemu jej pokryciu 1 ML srebra na wykresie zauważyć można punkty przegięcia. Przegięcie obserwowane dla temperatury około 1175 K przypada na wartość O = 1 ML, co może świadczyć o utworzeniu się pierwszej monowarstwy. Przegięcie obserwowane dla temperatury około 1025 K przy stopniu pokrycia 1,6 ML może natomiast świadczyć o zachodzącym w tej temperaturze innym procesie koalescencji. Potwierdzenie obecności takiego procesu, jak też określenie jego charakteru wymaga uzupełnienia przez zastosowanie dodatkowych technik pomiarowych.

W celu potwierdzenia rezultatów uzyskanych na podstawie pomiarów termodesorpcyjnych przeprowadzono pomiary metodą AES, stosując opisaną wcześniej metodę opartą na wykorzystaniu zależności intensywności linii Augera w funkcji czasu naparowania oraz metodę wykorzystującą zmianę szerokości linii Augera podczas wzrostu warstwy srebra na monokrysztale (110) wolframu (rozdz. 4.1). W pierwszym przypadku za miarę intensywności linii MNN Augera przyjęto tzw. wysokość Auger Peak-to-Peak Height (APPH) mierzoną dla linii Ag(351; 356 eV) w różniczkowym widmie AES. Rejestrując zmianę APPH linii Ag w funkcji czasu, uzyskano wykres przedstawiony na rysunku 4.17a. Podczas pomiarów prędkość naparowywania Ag była stała, a proces naparowywania był kontrolowany za pomocą mikrowagi kwarcowej.

Obserwując zależności przedstawione na rysunku 4.17a, można zauważyć, że pierwsza zmiana nachylenia następuje po około 8 minutach od rozpoczęcia procesu nanoszenia Ag. Zmianę tę można zinterpretować jako moment utworzenia się pierwszej monowarstwy na powierzchni kryształu wolframu. Dalszą liniową zmianę intensywności linii Ag, o nieco innym nachyleniu prostej, zaobserwowano w czasie pomiędzy 8. a 13. minutą naparowywania. Dla wyższych wartości czasu nanoszenia Ag na powierzchnię W(110) zaobserwować można stopniowy wzrost intensywności APPH linii srebra.

W celu uzyskania dodatkowych informacji dotyczących mechanizmu wzrostu Ag na W(110) na każdym etapie wzrostu wyznaczono współczynnik kształtu *F* dla linii Ag(351; 356 eV). Na rysunku 4.17b przedstawiono zależność wartości współczynnika *F* od czasu naparowywania. Można zauważyć, że po stopniowym wzroście wartości współczynnika *F* po rozpoczęciu naparowywania można dostrzec jego gwałtowny wzrost około 7. minuty. Wiążąc ten wzrost ze zmianą nachylenia intensywności linii srebra w funkcji czasu (rys. 4.17a), można stwierdzić, że około 8. minuty następuje moment kompletowania pierwszej monowarstwy srebra na W(110).



Rys. 4.17. Analiza danych uzyskanych za pomocą AES: (a) zależność intensywności linii Ag(APPH) od czasu naparowywania, (b) wykres wartości współczynnika F linii (351; 356 eV) srebra

Dalsza obserwacja współczynnika kształtu *F* pozwala stwierdzić, że około 13. minuty następuje wyraźny, ale nie tak gwałtowny jak poprzednio wzrost jego wartości. Moment ten, odpowiadający pokryciu Θ = 1,6 ML, jest czasowo skorelowany zarówno z zaobserwowaną na rysunku 4.17a zmianą nachylenia prostej opisującej zmianę intensywności linii w funkcji czasu, jak też z widocznym na rysunku 4.16 punktem przegięcia zależności $\Theta(T)$. Prawdopodobne jest, że dla pokrycia około 1,6 ML następuje koalescencja występujących na powierzchni wysepek w jedną zamkniętą wyspę o grubości drugiej monowarstwy. Brak kolejnego wyraźnego wzrostu wartości współczynnika kształtu na wykresie zależności F(t) świadczy o tym, że dalszy wzrost srebra następuje na drugiej monowarstwie i jest on realizowany zgodnie z mechanizmem Stranskiego--Krastanova.

Podsumowując rezultaty pomiarów uzyskanych za pomocą trzech ww. metod, można stwierdzić, że w początkowym stadium wzrost srebra na powierzchni W(110) odbywa się zgodnie z modelem Franka-van der Merwe'a. Pierwsza kompletna monowarstwa zostaje uformowana w 8. minucie, a przez kolejnych 5 minut zgodnie z tym samym mechanizmem kontynuowany jest wzrost drugiej monowarstwy. Po osiągnięciu pokrycia o wartości 1,6 ML w dalszym stadium wzrostu srebro tworzy na powierzchni trójwymiarowe wyspy.

Przedstawiony wyżej model wzrostu Ag/W(110) nie jest w pełni zgodny z danymi literaturowymi [72-78]. Wyniki badań STM przeprowadzonych przez Deisla i in. [79] wskazują na możliwą przyczynę zakładanego mechanizmu wzrostu. Podczas badań zaobserwowano dwie różne fazy wzrostu Ag/W(110) dla pokryć mniejszych niż 1 ML. W pierwszej z nich proces wzrostu srebra rozpoczyna się przy stopniach tarasów i tam mogą tworzyć się duże wyspy o grubości pojedynczej warstwy (rys. 4.18a). W drugiej nukleacja srebra rozpoczyna się daleko od stopni i wówczas rosnąca warstwa nie osiąga pokrycia Θ = 1 (rys. 4.18b). Zasugerowano, że wśród powodów takiej sytuacji można wymienić obecność atomów wodoru blokujących dostęp do stopni, większą koncentrację defektów lub lokalne różnice temperatury podłoża. Na rysunku 4.18a zobrazowano sytuację, gdy wzrost warstwy srebra rozpoczyna się od stopni tarasów. Z kolei na rysunku 4.18.b przedstawiono inną możliwość, gdy centralne części tarasów stanowią miejsce wzrostu wysp na powierzchni W(110). Na rysunku 4.18.c zaprezentowano zakończenie obu scenariuszy wzrostu dla Θ = 1,0 ML, gdy odbywa się on w sposób niezaburzony.



Θ = 0,1 ML; 98 × 98 nm



Θ = 1,0 ML; 350 × 350 nm

Θ = 0,3 ML; 280 × 280 nm Rys. 4.18. Obrazy STM wzrostu Ag/W(110) dla: (a) $\Theta = 0,1$ ML, (b) $\Theta = 0,3$ ML, (c) $\Theta = 1,0$ ML [79]

W analizowanym przypadku proces wzrostu warstwa po warstwie kończy się po około 13 minutach. Jeżeli w tym czasie na powierzchni pierwszej monowarstwy osiądą atomy gazów resztkowych (głównie wodór), to mogą one skutecznie blokować dalszy wzrost srebra. Jeśli dodatkowo koncentracja defektów powierzchniowych w pierwszej monowarstwie będzie wysoka, to spowoduje to dodatkowe blokowanie formowania się pełnej drugiej monowarstwy na powierzchni warstwy pierwszej. Jest to prawdopodobne wytłumaczenie obserwowanego w analizowanym przypadku wcześniejszego zakończenia procesu formowania niepełnej drugiej monowarstwy, po którym wzrost zaczyna przebiegać według mechanizmu Stranskiego-Krastanova.

Po przeprowadzeniu analizy wzrostu srebra na powierzchni W(110) przystąpiono do określenia mechanizmu wzrostu srebra na powierzchni polikrystalicznego wolframu. W celu porównania zastosowano te same metody, które wykorzystano do analizy mechanizmu wzrostu Ag na W(110) – metodę termodesorpcji, metodę spektroskopii elektronów Augera opartą na zmianie zależności intensywności linii w funkcji czasu wzrostu warstwy oraz metodę wykorzystującą zmiany w czasie współczynnika kształtu linii Augera.

Pomiary termodesorpcyjne zostały wykonane w sposób podobny do badań przeprowadzonych dla wzrostu Ag na W(110). Na podłoże polikrystalicznego wolframu, które stanowił dysk o średnicy 12 mm, naparowywano kolejno warstwy srebra o stopniu pokrycia 0,1-6,0 ML. Stopień pokrycia wolframu przez srebro określany był za pomocą metody opisanej w rozdziale 5.1. Pomiary termodesorpcji srebra były dokonywane w zakresie temperatur 500-1400 K. Po naparowaniu warstw srebra próbka była w czasie około 2 s podgrzewana do pożądanej temperatury i utrzymywana w tej temperaturze przez 30 s. Następnie próbka była studzona do temperatury pokojowej, po czym przeprowadzano pomiar XPS. Następnie próbkę poddawano krótkiemu wyżarzaniu w temperaturze 2600 K, studzono i przeprowadzano pomiar w kolejnej temperaturze. Cała procedura była powtarzana wielokrotnie do czasu otrzymania czystej powierzchni wolframu.

Na rysunku 4.19 przedstawiono zależność pokrycia w funkcji temperatury. Na podstawie wykresu stwierdza się, że termodesorpcja warstw o pokryciu od 6 ML do 3 ML na podłożu polikrystalicznego wolframu odbywa się w sposób quasi-ciągły w przedziale temperatur 700-800 K, podobnie jak miało to miejsce w przypadku monokrystalicznej próbki. Wyznaczona energia aktywacji termodesorpcji w tym przypadku wynosi $E_d = 173 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ i jest porównywalna z wartością 175 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$ uzyskaną dla termodesorpcji srebra z powierzchni W(110). Dla wartości temperatur przekraczających 800 K na wykresie widoczne są dwa charakterystyczne przegięcia: dla temperatury 1060 K oraz 1175 K. Pierwsze odpowiada pokryciu 2 ML, natomiast drugie – 1 ML. Sugeruje to, iż w przypadku wzrostu srebra na polikrystalicznym wolframie dwie pierwsze monowarstwy wzrastają zgodnie z modelem Franka-van der Merwe'a. Po to, aby potwierdzić tę hipotezę, wykonano pomiary AES linii dubletowej srebra, badając zależności jej intensywności i kształtu w odniesieniu do czasu naparowywania warstw.



Rys. 4.19. Zmiana stopnia pokrycia Ag na powierzchni polikryształu wolframu w funkcji temperatury

Metoda określania mechanizmu wzrostu warstwy na badanej powierzchni, oparta na analizie zmiany intensywności linii Augera w funkcji czasu, opisana w rozdziale 4.1, została wykorzystana do określenia procesu wzrostu Ag na polikrystalicznym wolframie. Intensywność linii Ag(351; 356 eV) była mierzona jako wysokość *peak-to-peak* (APPH) w widmie różniczkowym. Na rysunku 4.20a przedstawiono wykres zależności intensywności tej linii w funkcji czasu naparowywania srebra na polikrystaliczne podłoże wolframu.



Rys. 4.20. Analiza danych uzyskanych za pomocą AES: (a) intensywność linii (351; 356)Ag w funkcji czasu naparowywania, (b) wykres współczynnika *F*

Dokładniejsza obserwacja rysunku 4.20a pozwala zauważyć, że zmiany nachylenia zależności przedstawiającej intensywność linii srebra występują po czasie około 7 oraz około 14 minut od momentu rozpoczęcia wzrostu warstwy. Sugeruje to, że proces tworzenia się pierwszej warstwy ulega zakończeniu po 7 minutach, a proces tworzenia następnej warstwy trwa tyle samo czasu i kończy się w 14. minucie naparowywania. Przy dalszym wzroście srebra intensywność linii Ag(351; 356 eV) stopniowo wzrasta, ale nie zaobserwowano widocznych zmian nachylenia. Wyniki te są zgodne z badaniami przeprowadzonymi metodą TDS, co pozwala sądzić, że w 7. minucie po utworzeniu się pierwszej pełnej warstwy (o stopniu pokrycia równym 1 ML) następuje osadzenie drugiej pełnej monowarstwy.

Można potwierdzić występowanie mechanizmu wzrostu typu Franka-van der Merwe'a dla dwóch pierwszych monowarstw, obserwując zmiany współczynnika kształtu F linii Augera Ag(351; 356 eV) w funkcji czasu. Wyraźny wzrost wartości F, zaobserwowany między 6. a 8. minutą oraz między 13. a 15. minutą, świadczy o zakończeniu procesu kompletowania warstw. Moment wzrostu współczynnika F jest ściśle skorelowany z zaprezentowaną na rysunku 4.20a zmianą współczynników kierunkowych prostych, przedstawiających zmianę intensywności linii Augera w funkcji czasu, jak też z zaobserwowanymi przegięciami zależności O(T) otrzymanej metodą termodesorpcji. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, wynikające z pomiarów TDS oraz zmian intensywności linii Ag, iż pierwsze dwie warstwy srebra wzrastają zgodnie z modelem Franka-van der Merwe'a. Brak wyraźnej zmiany współczynnika kształtu F w dalszej części zależności F(t) oraz brak liniowości zależności przedstawionej na rysunku 4.20a powyżej 14. minuty, a także brak zmian w zależności $\Theta(T)$ dla pokryć Θ > 2 ML świadczą, że dalszy wzrost srebra na polikrystalicznym podłożu wolframu odbywa się w ten sposób, że na powierzchni drugiej monowarstwy rosną trójwymiarowe wyspy srebra. Jest to tzw. mechanizm Stranskiego-Krastanova.

54

5. ANALIZA DYFUZJI POWIERZCHNIOWEJ INDU I SREBRA NA POWIERZCHNI WOLFRAMU

5.1. Ogólne zagadnienia dotyczące dyfuzji

Dyfuzją nazywa się proces bezładnej wędrówki elementów układu fizycznego – cząsteczek lub atomów. Zjawisko to spowodowane jest ruchem termicznym atomów i cząstek. Proces dyfuzji opiera się na dwóch podstawowych prawach fizycznych, sformułowanych przez Ficka w połowie XIX wieku. Pierwsze prawo Ficka dotyczy zmiany ilości transportowanej materii w relacji do obserwowanego gradientu koncentracji [7]. Określona jest ona poprzez strumień dyfuzji *J* zdefiniowany jako ilość materii, dyfundującej przez jednostkową powierzchnię, prostopadłą do kierunku transportu materii, w jednostce czasu. Dla przypadku jednowymiarowego można je zapisać w postaci [81] :

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{5.1}$$

gdzie *J* oznacza strumień dyfuzji, *c* – koncentrację, *x* – odległość, natomiast *D* – współczynnik proporcjonalności, nazwany współczynnikiem dyfuzji. Ze wzoru wynika, że strumień dyfuzji jest proporcjonalny do gradientu stężenia danej substancji. Znak "minus" oznacza, że przepływ masy następuje w stronę obszaru o mniejszym stężeniu. Stała dyfuzji *D* jest proporcjonalna do szybkości dyfuzji, co manifestuje drugie prawo Ficka. Drugie prawo Ficka można wyprowadzić z pierwszego, biorąc pod uwagę zasadę zachowania masy: $\partial c/\partial t = -\nabla I$. Podstawiając w miejsce *J* prawą stronę równania (5.1), otrzymuje się równanie, będące matematycznym sformułowaniem drugiego prawa Ficka, opisujące przebieg dyfuzji w czasie, a konkretnie szybkość zmiany koncentracji w czasie [82]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$
(5.2)

Współczynnik dyfuzji *D* zależy od rodzaju dyfundujących atomów, a także od rodzaju materiału, w którym przebiega proces dyfuzji. Zjawisko dyfuzji należy do procesów aktywowanych termicznie, więc *D* zależy również silnie od temperatury. W większości wypadków zależność współczynnika dyfuzji od temperatury spełnia równanie Arrheniusa:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E}{kT}\right]$$
(5.3)

E – energia aktywacji procesu dyfuzji, *k* – stała Boltzmanna, *T* – temperatura, a D_0 – przedeksponencjalny współczynnik dyfuzji zwany również dyfuzyjnością, który jest niezależny od temperatury, zależy natomiast od struktury materiału [83].

Dyfuzja w ciele stałym jest aktywowanym cieplnie procesem ukierunkowanego dryfowania wypadkowych położeń atomów w krysztale. Ruch atomów nie odbywa się w sposób płynny, tak jak ma to miejsce dla gazów lub cieczy, a raczej skokowo pomiędzy kolejnymi położeniami chwilowej równowagi. W ciałach stałych szybkość dyfuzji poza zależnością od temperatury zależy więc silnie również od stopnia zdefektowania ciał. Jest to główny powód tego, że dyfuzja zachodzi szybciej w cienkich warstwach niż w materiałach litych. Można wyróżnić kilka różnych mechanizmów dyfuzji w ciałach stałych. Są to m.in. dyfuzja wzajemna na granicy rozdziału dwu różnych materiałów, dyfuzja wzdłuż granic ziaren, dyfuzja z granic ziaren do ich wnętrza i dyfuzja powierzchniowa. Przez tę ostatnią rozumie się dwuwymiarowy ruch atomów lub cząstek odbywający się jedynie w płaszczyźnie powierzchni, czyli w obszarze pierwszej zewnętrznej warstwy atomowej danego materiału.

Atom będący na powierzchni ciała stałego znajduje się w stanie energetycznym odpowiadającym dnu studni potencjału i jest to jego chwilowe położenie równowagi. Położenie to związane jest z istnieniem lokalnego minimum potencjału i zależne od geometrii i rodzaju powierzchni. W temperaturze różnej od zera bezwzględnego nie jest to jednak położenie spoczynkowe i atom oscyluje na dnie studni z częstością drgań $\omega_{\rm h}$. Prawdopodobieństwo desorpcji, czyli oderwania się atomu od powierzchni pod wpływem tych drgań, jest stosunkowo niewielkie, ale jeśli amplituda drgań, jest dostatecznie wysoka, może nastąpić równoległy do powierzchni przeskok atomu do położenia odpowiadającego któremuś z sąsiednich minimów energetycznych. Energia atomów w pozycjach pośrednich jest wyższa niż w położeniu równowagi. Przemieszczenie się atomu wymaga zatem pokonania pewnej bariery energii. Liczba atomów zdolnych do pokonania tej bariery rośnie wraz ze wzrostem temperatury, wiec proces dyfuzij jest procesem aktywowanym termicznie. Im wyższa jest temperatura, tym większa jest amplituda oscylacji atomu, a w konsekwencji – większe jest prawdopodobieństwo jego przeskoku do któregoś z sąsiednich położeń równowagi, a zatem szybsza jest też dyfuzja powierzchniowa [48]. Siła powodująca przemieszczanie pozycji atomów w krysztale związana jest z gradientem potencjału chemicznego [81], który wywołany jest najczęściej gradientem koncentracji, ale jego występowanie może być również spowodowane niejednorodnym rozkładem temperatury, naprężeń lub polem elektrycznym.

Obecność defektów punktowych, liniowych i dwuwymiarowych przyspiesza proces dyfuzji, ponieważ w zdefektowanym obszarze energia swobodna jest wyższa. W ciałach monokrystalicznych takimi drogami szybkiej dyfuzji są dyslokacje, a w próbkach polikrystalicznych – dyslokacje i granice ziaren. Jeszcze szybciej proces dyfuzji zachodzi na powierzchni, gdzie energia swobodna jest z reguły najwyższa i aby uaktywnić proces transportu materii, potrzeba mniejszej energii. W polikrystalicznych ciałach stałych można wyróżnić trzy podstawowe mechanizmy dyfuzji: objętościową (ze znaczącym udziałem mechanizmu dyfuzji dyslokacyjnej), wzdłuż granic ziaren oraz powierzchniową.

Po to, aby opisać w sposób wystarczający przebieg dyfuzji atomów danego pierwiastka w danym materiale, należy doświadczalnie wyznaczyć współczynniki dyfuzji *D*, współczynniki dyfuzyjności D_0 oraz energię aktywacji procesu dyfuzji *E*. Określenie współczynników dyfuzji dla cienkich warstw indu oraz srebra na powierzchni W(110) oraz polikrystalicznego W było kolejnym celem badań opisanych w tym rozdziale monografii. We wszystkich przypadkach zaobserwowano proces dyfuzji powierzchniowej. Do obserwacji została wykorzystana spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, pozwalająca na rejestrację intensywności linii XPS w funkcji zmiennej przestrzennej, co pozwoliło na obserwację migracji atomów indu i srebra w różnych warunkach temperaturowych, a na tej podstawie na wyznaczenie parametrów dyfuzji powierzchniowej.

5.2. Omówienie techniki pomiarowej

W celu wyznaczenia współczynników dyfuzji powierzchniowej oraz energii aktywacji dyfuzji wykorzystano analizator półsferyczny SES-200 firmy SCIENTA, który rejestrował zmiany intensywności sygnału XPS w funkcji zarówno zmiennej przestrzennej, jak też w zależności od energii. Na tej podstawie skonstruowano profile dyfuzyjne, przedstawiające zmianę pokrycia powierzchni w funkcji odległości. Te wykorzystano do wyznaczenia parametrów dyfuzji badanych materiałów.

Przed dokonaniem pomiarów XPS próbka była odpowiednio przygotowywana w komorze preparacyjnej. Przy ciśnieniu wyjściowym o wartości poniżej $1 \cdot 10^{-10}$ mbar na oczyszczoną powierzchnię wolframu (procedura opisana w rozdziale 4.1) naparowywano pierwiastek (In lub Ag). Metale te były naparowywane tylko na połowę próbki, druga połowa była zasłonięta przesłoną. W ten sposób połowa podłoża pozostawała pusta i zaadsorbowane atomy z drugiej części mogły dyfundować po odkrytej powierzchni wolframu.

Po naniesieniu materiału na powierzchnię podłoża próbka była transportowana do komory pomiarowej, w której znajdował się układ do rejestracji widm XPS. Jak już wspomniano, do tego celu użyto spektrometru ESCA SCIENTA SES 200 mogącego rejestrować za pomocą detektora typu MCP widma XPS i UPS w zależności od zmiennej przestrzennej. W komorze pomiarowej panowało ciśnienie wyjściowe nie większe niż $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Podczas pomiaru widm energetycznych XPS zależnych od zmiennej przestrzennej próbka ustawiona była tak, aby granica pomiędzy czystą częścią a częścią pokrytą badanym materiałem była prostopadła do szczeliny wejściowej spektrometru.

Urządzenia MCP spełniają rolę powielaczy elektronów. Są to płytki o grubości kilku milimetrów, składające się z wielu równoległych, regularnie rozmieszczonych i przechodzących na wylot kanalików. Powierzchnie takiej płytki pokryte są metalem, spełniającym rolę elektrod przyspieszających. Średnica przechodzących przez płytkę kanalików wynosi w przypadku omawianego spektrometru 12 μ m, a ich ścianki pokryte są materiałem o małej pracy wyjścia. Dzięki temu elektrony trafiające do poszczególnych kanałów są powielane (możliwe jest 1000-krotne wzmocnienie), a niewielka średnica kanalików zapewnia dobrą rozdzielczość przestrzenną detektora. Wzmocnienie jest wystarczające, aby spowodować rozbłyski luminoforu, które są następnie rejestrowane przez kamerę CCD, przesyłającą obraz do komputera [84].

Schemat rejestracji widm fotoelektronów w zależności od zmiennej przestrzennej przedstawiony jest na rysunku 5.1. Monochromatyczna wiązka promieniowania rentgenowskiego lub ultrafioletowego, padając na próbkę, wzbudza fotoelektrony, które są następnie ogniskowane przez zestaw soczewek elektrostatycznych. Ze względu na fakt, że elektrony docierające do szczeliny wejściowej analizatora mają rozkład ciągły energii kinetycznych, do rejestracji widm rozdzielczych przestrzennie można wykorzystać jedynie kierunek prostopadły do linii średnicy hemisfer, na której położone są szczeliny analizatora [85].



Rys. 5.1. Schemat rejestracji widm XPS w zależności od zmiennej przestrzennej

Szczelina wejściowa analizatora ma podłużny kształt i przepuszcza do obszaru zawartego pomiędzy hemisferami fotoelektrony pochodzące z wąskiego, prostokątnego obszaru próbki. Fotoelektrony pochodzące z różnych punktów tego obszaru, znajdujących się wzdłuż analizowanego kierunku, trafiają w różne punkty szczeliny wejściowej. Następnie po odchyleniu ich toru przez pole elektryczne wytworzone pomiędzy hemisferami docierają do różnych kanałów płytki MCP detektora. Gdyby wszystkie fotoelektrony trafiające do spektrometru miały jednakową wartość energii kinetycznej, detektor zarejestrowałby odwrócony obraz szczeliny wejściowej. Różnice w prędkościach fotoelektronów powodują jednak rozmycie tego obrazu w kierunku prostopadłym do kierunku analizowanej zmiennej przestrzennej. Elektrony o wyższych prędkościach (energiach) trafia do kanałów detektora leżących dalej od środka hemisfer, natomiast tor elektronów wolniejszych będzie silniej odchylany przez pole elektryczne i zostaną one zarejestrowane w obszarze detektora położonym bliżej środka spektrometru. W efekcie uzyskuje się na detektorze dwuwymiarowy obraz, w którym jedna oś reprezentuje energię fotoelektronów, a druga – zmienną przestrzenną, odpowiadającą wybranemu kierunkowi leżącemu na płaszczyźnie powierzchni próbki. Jeżeli fotoelektrony padające w różne obszary detektora zostaną zliczone w pewnym przedziale czasu, uzyskamy w efekcie zależność natężenia sygnału w funkcji energii i zmiennej przestrzennej. Analogiczny wynik uzyskano by, rejestrując standardowe widmo fotoelektronów, a następnie przesuwając próbkę wzdłuż wybranego kierunku o pewną nieznaczną odległość. Uzyskane dane można następnie przedstawić w postaci trójwymiarowego wykresu, rodzaju kolorowej mapy, na której poszczególnym intensywnościom sygnału odpowiadają różne barwy itp.

Zakres energetyczny rejestrowanych widm nie musi być zbyt szeroki. Powinien obejmować tylko wąskie pasmo, w którym znajduje się charakterystyczna, silna linia XPS danego pierwiastka. Jest to bardzo dogodna sytuacja ze względów doświadczalnych, ponieważ zbieranie widm dla większego zakresu energii zajmowałoby więcej czasu. Skrócenie czasu pomiaru jest pożądane, gdyż w temperaturze pokojowej krawędź graniczna na przygotowanych w opisany powyżej sposób próbkach szybko rozmywała się wskutek dużej ruchliwości indu.

Podczas badania dyfuzji indu zaobserwowano zmiany natężenia linii In3d_{5/2}, będące miarą ilości indu na powierzchni wolframu, w zależności od położenia na próbce. W celu określenia parametrów dyfuzji srebra obserwowano linię Ag3d_{5/2}. W przypadku powierzchni wolframu pokrytego częściowo indem lub srebrem istotne było zarejestrowanie najpierw widma z obszaru o wyraźnie widocznej krawędzi pomiędzy dwoma metalami, a dopiero następnie poddanie próbki wygrzewaniu w celu obserwacji dyfuzji powierzchniowej w kolejnych widmach XPS.

W dalszych rozdziałach zaprezentowano profile dyfuzyjne indu i srebra na powierzchniach monokrystalicznego i polikrystalicznego wolframu. Przedstawiono również wyniki uzyskane na podstawie analizy profili dyfuzyjnych.

5.3. Przedstawienie profili dyfuzyjnych dla indu i srebra

5.3.1. Profile dyfuzyjne dla indu na powierzchni W(110)

Widma fotoelektronowe zależne od zmiennej przestrzennej zostały zarejestrowane z fragmentu próbki, stanowiącego granicę obszaru pokrytego przez warstwę indu. Przykładowe wyniki zaprezentowano na rysunku 5.2. Wykresy (a) i (c) zarejestrowane zostały przed wygrzaniem próbek i widoczne jest na nich gwałtowne zmniejszenie intensywności piku In3d_{5/2}, odpowiadające krawędzi warstwy indu. Wykresy (b) i (d) odpowiadają natomiast tym samym dwu próbkom i zarejestrowane zostały po pięciominutowym wygrzewaniu w temperaturach odpowiednio 400 i 550 K. Zauważyć można, zwłaszcza w przypadku próbki wygrzewanej w wyższej temperaturze, rozmycie krawędzi warstwy indu oraz przesunięcie w kierunku czystego wcześniej podłoża, powstałe wskutek dyfuzji powierzchniowej.

Wykresy te sporządzono na podstawie analizy próbek o stopniach pokrycia przekraczających pojedynczą warstwę atomową (około 1,5 ML). Podczas omawianych badań dla próbek o pokryciach poniżej 1 ML nie udało się uzyskać widm rozdzielczych przestrzennie, na których dostatecznie wyraźnie byłaby widoczna krawędź naparowanego materiału, tzn. granica, poza którą intensywność piku odpowiadającego przejściu $3d_{5/2}$ zanika, jest granicą rozmytą. Najcieńsza warstwa indu, której ostra krawędź była rozróżnialna za pomocą omawianej metody, miała stopień pokrycia 1,3 ML. Może to być związane z trudnością uzyskania wyraźnego obrazu skaningowej mikroskopii tunelowej dla niskich pokryć. Przypuszczalnie dla małych wartości θ ruchliwość indu jest wysoka w temperaturze pokojowej, co utrudnia zarówno obserwację STM, jak i badania dyfuzji powierzchniowej najcieńszych warstw.

Na rysunku 5.3 przedstawiono profile dyfuzyjne próbek wygrzewanych w czterech podanych temperaturach. Zależność natężenia linii 3d_{5/2} w funkcji odległości wzdłuż

kierunku *x* (prostopadłego do granicy utworzonej warstwy) przed wygrzewaniem oznaczona jest linią przerywaną, a po wygrzewaniu – linią ciągłą. Profile te stanowią przekrój trójwymiarowej zależności I = f(E, x) wykonany w maksimum piku, wzdłuż kierunku *x*. Osie rzędne profili zostały wyskalowane w jednostkach pokrycia na podstawie zależności (4.1).

Gdy uważnie przyjrzano się krzywym odpowiadającym próbkom poddanym wygrzewaniu, w ich kształcie zauważono szereg przegięć, przypadających dla powtarzających się wartości stopnia pokrycia. Charakterystyczne są zwłaszcza przegięcia przypadające dla wartości 1,2 ML, ale widoczne są również zmiany w kształcie profili, gdy pokrycie wynosi 0,65 i około 0,85 ML.

Według Morrisa [21], który wraz z współpracownikami badał dyfuzję indu o pokryciach 0,2-2 ML na podłożu W(100), w przypadku warstw o pokryciu większym niż 1 ML dyfuzja powierzchniowa atomów indu znajdujących się w drugiej lub kolejnej warstwie atomowej jest znacznie szybsza niż dyfuzja powierzchniowa In na powierzchni wolframu. W przypadku badań własnych występuje inna powierzchnia krystaliczna podłoża, ale najprawdopodobniej sytuacja jest podobna, tzn. atomy In z drugiej warstwy atomowej są bardziej ruchliwe niż atomy z pierwszej warstwy. W rezultacie szybko dyfundują one po powierzchni pierwszej monowarstwy, a po przekroczeniu krawędzi naparowanego materiału ulegają adsorpcji na powierzchni W(110), tworząc uporządkowane struktury opisane w poprzednim rozdziale. Obecność przegięć w profilach dyfuzyjnych może być związana z tworzeniem poszczególnych faz podczas wzrostu In/W(110). Być może łączy sie to z różnicami w szybkościach dyfuzji dla tych faz, co tłumaczyłoby powstanie przegięć w profilach z rysunku 5.3. Jeśli słuszny jest wniosek o wysokiej ruchliwości metastabilnej fazy (3 × 1), to być może atomy z tej fazy, charakterystycznej dla niskiego pokrycia (około 0,2 ML) przemieszczają się po powierzchni podłoża dalej niż np. atomy z fazy (1 × 4). Należy pamiętać, że przedstawione powyżej widma informują w skali mikrometrów jedynie o jednej zmiennej przestrzennej (nazwanej kierunkiem x), ale w rzeczywistości obszar, z którego emitowane są fotoelektrony wchodzące następnie do szczeliny wejściowej analizatora energii kinetycznej, ma wymiary około 6 × 0,5 mm. Zatem badany obszar graniczny pomiędzy naparowaną warstwą indu, a czystym wolframem jest prostokątem o wymiarach x×y i ma, w porównaniu np. z wyspami indu, wymiary makroskopowe. Widma z rysunków 5.2 i 5.3 mogą zatem zawierać przyczynki od rozmaitych faz wzrostu, w których atomy indu poruszają się szybciej lub wolniej wzdłuż kierunku x.

60



Rys. 5.2. Trójwymiarowe przedstawienie zależności I = f(E, x) dla przejścia $3d_{5/2}$ indu, próbki: (a) przed wygrzewaniem w 400 K, (b) po wygrzaniu w 400 K, (c) przed wygrzewaniem w 550 K, (d) po wygrzaniu w 550 K



Rys. 5.3. Profile dyfuzji powierzchniowej In/W(110) dla: (a) 400 K, (b) 450 K, (c) 500 K, (d) 550 K

5.3.2. Profile dyfuzyjne dla indu na powierzchni polikrystalicznego W

Podczas pomiarów dyfuzyjnych na podłożu polikrystalicznym rejestrowano zmiany intensywności linii $In3d_{5/2}$ wzdłuż kierunku x prostopadłym do granicy czyste podło-

że/podłoże pokryte indem. Ind był naparowywany przy wartościach pokrycia z przedziału 2,0-2,8 ML. Po naparowaniu indu na połowę próbki dokonywano pomiaru XPS w celu zarejestrowania zależności intensywności w funkcji zmiennej przestrzennej *x* przed dyfuzją. Następnie próbkę wygrzewano przez 5 minut w temperaturach z zakresu 400-700 K i dokonywano ponownie pomiaru XPS w celu uzyskania zależności *I(x)* po przeprowadzeniu procesu dyfuzji.

Tak jak w przypadku badań na W(110) za pomocą analizatora SCIENTA SES 200 uzyskano obrazy trójwymiarowe, na których intensywność linii przedstawiona jest w funkcji zarówno odległości, jak też energii. Na rysunku 5.4 zaprezentowano tego rodzaju zależność dla próbki wygrzewanej przez 5 minut w 680 K.



Rys. 5.4. Zależność intensywności linii w funkcji odległości i energii dla próbki In o stopniu pokrycia Θ = 2,4 ML: (a) przed procesem dyfuzji, (b) po wygrzewaniu przez 5 minut w temperaturze 680 K

Dane pomiarowe przedstawione na rysunku 5.4 potwierdzają efektywną dyfuzję wzdłuż powierzchni wolframu. Osie rzędne profili zostały wyskalowane w jednostkach pokrycia na podstawie zależności (4.4). Do obliczeń przyjęto dane odpowiadające tej wartości energii, dla której intensywność linii przyjmowała najwyższą wartość. Otrzymano w ten sposób profile dyfuzyjne, przedstawiające zależność O(x) dla wygrzewanej dyfuzyjnie próbki. Profile te porównano z profilami $O_o(x)$ uzyskanymi dla próbek niepoddanych wygrzewaniu. Na rysunku 5.5 zaprezentowano profile O(x) i $O_o(x)$ dla próbki wygrzewanej 5 minut w 680 K oraz dla próbki wygrzewanej w temperaturze 421 K. Z porównania obydwu profili wynika, że proces dyfuzji powierzchniowej dla próbki wygrzewanej w wyższej temperaturze zachodzi znacznie efektywniej.



Rys. 5.5. Profile dyfuzji powierzchniowej In/W dla: (a) 680 K i (b) 421 K

5.3.3. Profile dyfuzyjne dla srebra na powierzchni polikrystalicznego W

Tworzenie profili dyfuzyjnych dla srebra na polikrystalicznym podłożu wolframowym przeprowadzono w sposób analogiczny do tworzenia takich profili dla indu. W przypadku pomiarów dla srebra do monitorowania linii Ag 3d_{5/2} wykorzystano anali-

64

zator SCIENTA SES 200, rejestrując jej intensywność w funkcji energii i położenia I(E, x). Zmiany I(E, x) przetwarzano na zależności stopnia pokrycia powierzchni atomami srebra Θ w funkcji odległości od źródła dyfuzji x, wykorzystując procedurę skalowania opartą na pomiarach stosunku intensywności linii srebra i wolframu w widmie XPS, pomiarach pracy wyjścia, a także wykorzystując wyniki badań mechanizmu wzrostu Ag/W za pomocą spektroskopii elektronów Augera.

Podczas pomiarów dyfuzyjnych rejestrowano zmiany intensywności linii Ag3d_{5/2} wzdłuż kierunku *x* prostopadłego do granicy czyste podłoże/podłoże pokryte srebrem. Srebro było naparowywane przy wartościach pokrycia z przedziału 2,0-3,2 ML. Fotoe-lektrony wzbudzano promieniowaniem AlK_{α} o energii 1486,6 eV przy zachowaniu energetycznej zdolności rozdzielczej $\Delta E = 100$ meV, czyli w warunkach takich samych jak dla pomiarów In. Po naparowaniu srebra na połowę próbki dokonywano pomiaru XPS w celu zarejestrowania zależności intensywności w funkcji zmiennej przestrzennej *x* przed dyfuzją. Następnie próbkę wygrzewano w temperaturach z zakresu 400-600 K (400 K – 60 minut, 425 K – 30 minut, 475 K – 10 minut, 500 K – 5 minut, 525 K – 3 minuty i 400 K – 1 minuta) i dokonywano ponownie pomiaru XPS w celu uzyskania zależności *I*(*x*) po przeprowadzeniu procesu dyfuzji. W kolejnym etapie analizy wyników zależność *I*(*x*) przekształcono na zmianę pokrycia w funkcji odległości $\Theta(x)$.

Na rysunku 5.6 przedstawiono przebieg zmian $O_o(x)$ dla próbki niepoddanej wygrzewaniu i wygrzewanej przez 1 godzinę w temperaturze 400 K (O(x)) oraz próbki wygrzanej przez 10 minut w temperaturze 475 K. W pierwszym przypadku zauważyć można, że podczas procesu wygrzewania dyfuzyjnego nastąpiło zmniejszenie początkowej wartości pokrycia z O = 2,1 ML do wartości około O = 1,5 ML, widoczne jest również przesunięcie profilu dyfuzyjnego. W drugim przypadku proces wygrzewania okazał się, biorąc pod uwagę dyfuzję, znacznie bardziej efektywny niż dla próbki wygrzewanej w czasie 6-krotnie dłuższym w 400 K. Dowodzi tego zarówno poszerzenie profilu, jak też przesunięcie granicy, dla której pokrycie dla profilu O(x) ustala się na minimalnym poziomie – dla próbki wygrzewanej 60 minut w 400 K jest to wartość $x = 1440 \mu m$, a dla próbki poddanej wygrzewaniu przez 10 minut w 475 K wartość $x = 1760 \mu m$.



Rys. 5.6. Profile dyfuzji powierzchniowej In/W dla: (a) 400 K przez 60 minut, (b) 475 K przez 10 minut

5.4. Omówienie wyników pomiarów parametrów dyfuzji powierzchniowej In i Ag na powierzchni W

5.4.1. Dyfuzja indu na powierzchni W(110)

Wyznaczenie współczynników dyfuzji wymaga powiązania obserwowanych zmian stopnia pokrycia z czasem dyfuzji (w tym przypadku odpowiadającym czasowi wygrzewania próbki) i kształtem profilu dyfuzyjnego. W swojej pracy Morris i in. na podstawie praw Ficka przedstawili zależność współczynnika dyfuzji od stopnia pokrycia i od nachylenia profilu dyfuzyjnego [21]. W badaniach własnych skorzystano z tej samej zależności:

$$\int_{a}^{b} (\theta - \theta_{0}) dx = D \cdot t \cdot \left[\left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{a} - \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{b} \right]$$
(5.4)

gdzie $\theta_0(x)$ i $\theta(x)$ oznaczają odpowiednio zależności pokrycia θ przed i po wygrzewaniu od odległości wzdłuż kierunku x, a i b – określające granice całkowania – oznaczają wybrane wartości x na zboczu profilu dyfuzyjnego, D określa współczynnik dyfuzji powierzchniowej, a t – czas wygrzewania. Wyznaczenie zależności Θ i Θ_o od współrzędnej x za pomocą metody najmniejszych kwadratów pozwala na określenie wartości całki, stanowiącej lewą stronę równania (5.4), a w konsekwencji umożliwia obliczenie współczynnika dyfuzji dla określonej temperatury.

Na podstawie profili dyfuzyjnych, sporządzonych za pomocą omawianej w poprzednich rozdziałach metody, wyznaczono współczynniki dyfuzji powierzchniowej dla cienkich warstw indu na powierzchni W(110) w czterech temperaturach. Na podstawie równania (5.4) uzyskano następujące współczynniki dyfuzji [86]:

Temperatura wygrzewania [K]	Współczynnik dyfuzji [m ² ·s ⁻¹]
400	0,8.10 ⁻¹⁰
450	4,5·10 ⁻¹⁰
500	1,8.10 ⁻¹⁰
550	2,3·10 ⁻¹⁰

Jeśli porówna się powyższe wyniki z wartością współczynnika dyfuzji powierzchniowej, uzyskaną przez autorów cytowanej wcześniej pracy ($D_{(693 \text{ K})} = 6,6\cdot10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), uwzględniając różnicę temperatur wygrzewania, można stwierdzić, że otrzymane wyniki są poprawne. Trudno jednak dokonywać głębszych porównań, należy bowiem pamiętać, że praca Morrisa i in. dotyczy innej płaszczyzny krystalograficznej podłoża, a wiadomo, że jednym z czynników decydujących o wartości współczynników dyfuzji powierzchniowej jest właśnie powierzchnia krystalograficzna, na której zachodzi dyfuzja. Jak wcześniej wspomniano, współczynnik dyfuzji *D* zależy silnie od temperatury i zależność tę w większości przypadków można wyrazić za pomocą wzoru (5.3). Równanie Arrheniusa jest bardzo użyteczne przy ustalaniu wartości współczynnika przedeksponencjalnego. Logarytmiczna postać tego równania powinna być przedstawiona w formie wykresu liniowego zależności badanej wielkości od odwrotności temperatury, co pozwala na proste wyznaczenie współczynników tego równania. Równanie (5.3) przyjmuje następującą postać logarytmiczną:

$$\ln D(1/T) = \ln D_0 - \frac{E}{k} \frac{1}{T}$$
(5.5)

Wyznaczenie wartości współczynnika D_0 sprowadza się do znalezienia wartości odciętej $\ln D_0$, a energii aktywacji – do wyznaczenia współczynnika kierunkowego prostej przedstawiającej zależność $\ln D(1/T)$.

Próby dopasowania wyników do równania Arrheniusa (5.5) nie można traktować wiarygodnie, gdyż wartość współczynnika dyfuzji dla temperatury 450 K, wyznaczona na podstawie równania (5.4), odbiega znacznie od pozostałych punktów. Jeśli przyjmie się, że jest to spowodowane przypadkowym błędem pomiarowym i pominie się wspomniany punkt, pozostałe punkty tworzą prostą na wykresie Arrheniusa (rys. 5.7), co pozwala na wyznaczenie czynnika przedeksponencjalnego $D_0 = 4,15\cdot10^{-9}$ m²·s⁻¹ oraz energii aktywacji E = 12,98 kJ·mol⁻¹. Te wyniki należy jednak traktować z ostrożnością, ponieważ nie jest znana przyczyna wysokiej wartości współczynnika przy temperaturze 450 K, a ponadto istnieją w literaturze przesłanki [87-89], że w przypadku dyfuzji powierzchniowej zależnej od stopnia pokrycia zależność Arrheniusa nie zawsze daje się zastosować.



Rys. 5.7. Próba dopasowania wyznaczonych współczynników dyfuzji do równania Arrheniusa

Temperatura wygrzewania [K]	Współczynnik dyfuzji [m ² ·s ⁻¹]
421	8,9 x 10 ⁻¹¹
460	1,6 x 10 ⁻¹⁰
517	2,0 x 10 ⁻¹⁰
564	2,3 x 10 ⁻¹⁰
615	2,6 x 10 ⁻¹⁰
645	3,0 x 10 ⁻¹⁰
680	4,5 x 10 ⁻¹⁰

5.4.2. Dyfuzja indu na powierzchni polikrystalicznego wolframu

W sposób analogiczny do wyżej opisanego przeprowadzono pomiary współczynników dyfuzji *D* dla warstw indu na powierzchni polikrystalicznego wolframu w zakresie temperatur 421-680 K. Na podstawie równania (5.4) uzyskano następujące współczynniki dyfuzji:

W celu sprawdzenia, czy wartości współczynników dyfuzji spełniają równanie Arrheniusa: $D = D_o exp[-E_a/k_BT]$, sporządzono wykres zależności lnD w funkcji 1/T. Został on przedstawiony na rysunku 5.8. Na wykresie widoczne jest układanie się punktów pomiarowych wzdłuż prostej wyznaczonej na podstawie metody najmniejszych kwadratów. Na podstawie równania tej prostej wyznaczono współczynnik przedeksponencjalny dyfuzji, zwany też dyfuzyjnością $D_o = 3.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ oraz wartość energii aktywacji procesu dyfuzji $E_a = 12.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Otrzymane w badaniach własnych wartości D_o oraz E_a można porównać z wartościami przedstawionymi w literaturze. W pracy [86] opisano badania procesu dyfuzji powierzchniowej indu na powierzchni kryształu W(110), w wyniku których otrzymano wartości $D_a = 4.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ oraz $E_a = 12.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, zbliżone do wartości D_a i E_a uzyskanych w prezentowanych badaniach. Z kolei wyniki badań dyfuzji In na powierzchni W(110) – wykonanych przez Morrisa i in. [21] metodą AES w zakresie temperatur 510-860 K – pozwoliły na stwierdzenie, że wartości współczynników dyfuzji powierzchniowej D, dyfuzyjności D_o oraz energii aktywacji E_o silnie zależą od stopnia pokrycia powierzchni, np. energia aktywacji dla Θ = 0,25 ML wynosi 106 kJ·mol⁻¹, dla Θ = 0,5 ML osiąga wartość 79 kJ·mol⁻¹, dla Θ = 0,75 ML E_a = 64 kJ·mol⁻¹, a dla warstw o grubości 1-2 ML $E_a = 22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ta ostatnia wartość, jak też wartości współczynników dyfuzji D [21], ekstrapolowane do zakresu temperatur 421-680 K, stosowanego w badaniach własnych, pozostają ze sobą w dobrej zgodności. Również wartości współczynników dyfuzji Li na W [87], Ba na W [88] O na W [89] oraz Xe na W [90], ekstrapolowane do zakresu, w którym przeprowadzano badania, pozostają w dobrej zgodności z prezentowanymi w bieżącym rozdziale parametrami dyfuzji powierzchniowej indu na powierzchni polikrystalicznej.



Rys. 5.8. Wykres Arrheniusa dla In/W

5.4.3. Dyfuzja srebra na powierzchni polikrystalicznego wolframu

Na podstawie profili dyfuzyjnych stworzonych dla srebra na powierzchni polikrystalicznego wolframu na podstawie równania (5.4) uzyskano następujące współczynniki dyfuzji:

Temperatura wygrzewania [K]	Współczynnik dyfuzji [m ² ·s ⁻¹]
400	$1,8 \times 10^{-11}$
425	$3,8 \times 10^{-11}$
475	$1,4 \times 10^{-10}$
500	$2,0 \times 10^{-10}$
525	$3,2 \times 10^{-10}$
600	$1,0 imes 10^{-9}$

Dane przedstawione w powyższej tabeli zostały zaprezentowane w formie zależności $\ln D$ w funkcji 1/T na rysunku 5.9.



Rys. 5.9. Wykres Arrheniusa dla Ag/W

Dobra zgodność danych pomiarowych z prostą przeprowadzoną z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów świadczy o tym, że współczynniki dyfuzji powierzchniowej spełniają równanie Arrheniusa w analizowanym zakresie temperatur 400-600 K. Na podstawie równania prostej przedstawionej na rysunku 5.9 wyznaczono energię aktywacji $E_a = 41\pm5$ kJ·mol⁻¹ i przedeksponencjalny współczynnik dyfuzji $D_a = 3,4 \times 10^{-5}$ m²·s⁻¹.

Otrzymana w badaniach własnych wartość energii aktywacji dyfuzji powierzchniowej pozostaje w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi za pomocą elektronowej mikroskopii polowej przez Jonesa dla dyfuzji Ag na powierzchni W(110) [91, 92]. Dla dyfuzji srebra przy stopniu pokrycia $\Theta < 1$ ML Jones uzyskał wartość $E_a = 53\pm9$ kJ·mol⁻¹, a dla pokryć przekraczających 1 monowarstwę $E_a = 41\pm10$ kJ·mol⁻¹. Ta druga wartość jest zgodna z wartością określoną w pracy, pomimo że badania Jonesa zostały przeprowadzone w niższym zakresie temperatur (315-354 K). Badania przeprowadzone przez Hudsona i Chien Ming Lo za pomocą spektrometrii masowej [46] w zakresie temperatur 713-755 K umożliwiły oszacowanie wartości $E_a = 41\pm11$ kJ·mol⁻¹. Z kolei wyniki badań przeprowadzonych metodą elektronowej mikroskopii polowej przez Contescu i Vass [93] pozwoliły oszacować $E_a = 28\pm4$ kJ·mol⁻¹ w zakresie temperatur 500-550 K dla pokryć powyżej 1 monowarstwy.

6. OBSERWACJA TWORZENIA SIĘ STOPU POWIERZCHNIOWEGO Ag/In NA POWIERZCHNIACH WOLFRAMOWYCH

6.1. Obserwacja tworzenia się stopu powierzchniowego układu In/Ag/W(110) oraz Ag/In/W(110)

Ostatnio obserwuje się rosnące zainteresowanie badaniami związanymi z tworzeniem się stopów powierzchniowych metali [94-95]. Zainteresowanie to wynika z jednej strony z przyczyn poznawczych, gdyż właściwości fizykochemiczne takich stopów często znacznie różnią się od własności stopów objętościowych, z drugiej strony – z potencjalnych możliwości zastosowania tego typu materiałów w przemysłach elektronicznym, chemicznym i telekomunikacyjnym, zwłaszcza w obszarach katalizy, elektrochemii i mikroelektroniki.

Wyniki badań przeprowadzonych za pomocą technik analizy powierzchni pozwalają stwierdzić, że dwa metale, oddziałujące na siebie w dwuwymiarowym stopie powierzchniowym, mogą tworzyć związki o strukturach niespotykanych w przypadku stopów objętościowych. W niektórych przypadkach poprzez odpowiedni dobór koncentracji poszczególnych składników takiego cienkowarstwowego związku możliwa staje się modyfikacja jego właściwości. Bardzo często utworzeniu takiej substancji i powstaniu wiązania pomiędzy dwoma metalami towarzyszą znaczne zmiany zachodzące w strukturze pasmowej metali tworzących dany stop [96]. Powodem tego jest fakt, iż w zredukowanej do dwóch wymiarów przestrzeni elektrony zachowują się inaczej niż w przestrzeni trójwymiarowej [97]. W celu obniżenia energii swobodnej stopu następuje reorientacja układu elektronów i towarzysząca jej zmiana pozycji atomów [98-99]. Ponadto na powierzchni zaobserwować można występowanie dużej koncentracji defektów, takich jak stopnie, granice faz i ziaren, które lokalnie zaburzają periodyczność atomów w obszarze przypowierzchniowym. Powoduje to w konsekwencji zmianę rozkładu ładunku elektrycznego i rozkładu atomów na powierzchni [48, 100].

W grupie stopów międzymetalicznych istotne znaczenie może mieć zastosowanie związków metali przejściowych z metalami o konfiguracji elektronowej *sp*. Metale z podgrupy IB charakteryzują się tym, że dzięki mechanizmowi międzywęzłowemu szybko dyfundują w głąb metali z podgrupy IIIA i IVA układu okresowego. W przypadku cienkich warstw na powierzchni dyfuzja taka zachodzi już w temperaturze pokojowej.

Zarówno z obliczeń teoretycznych, jak też z badań doświadczalnych wynika, że bardzo silne oddziaływanie wzajemne występuje w przypadku połączenia metalu z niemal całkowicie obsadzonym pasmem walencyjnym (np. Ag, Au) z metalem, którego pasmo walencyjne jest prawie puste (np. In) [49]. Zainteresowanie takimi związkami międzymetalicznymi jest w części spowodowane poszukiwaniem materiałów, które mogłyby stanowić alternatywę dla toksycznych, zawierających ołów stopów lutowniczych oraz materiałów przeznaczonych na omowe kontakty elektryczne. Wraz z rozwojem mikroelektroniki i nanotechnologii pojawiła się również możliwość wykorzystania stopów międzymetalicznych w złączach dyfuzyjnych w mikroukładach półprzewodnikowych.
Dane literaturowe wskazują na duże możliwości zastosowań w złączach półprzewodnikowych indu w połączeniu międzymetalicznym z miedzią [101], złotem [102] oraz ze srebrem [103]. Złącza takie składają się przeważnie z kilku naprzemiennie utworzonych warstw metalicznych o grubości rzędu pojedynczych mikrometrów, osadzonych na podłożu półprzewodzącym. W celu uzyskania połączenia są one następnie doprowadzane do kontaktu z podobnym wielowarstwowym złączem, utworzonym na innej strukturze półprzewodnikowej i wygrzewane w stosunkowo niskiej temperaturze - rzędu 100÷200°C. Po uformowaniu związku międzymetalicznego temperatura ponownego stopienia takiego złącza jest znacznie wyższa i w przypadku układu In-Ag wynosi ponad 750°C [103]. Równie dobre pod względem temperatury ponownego stopienia i niezawodności wydają się być układy indu z palladem (664°C) i platyną (894°C) [104]. Utworzone w ten sposób złącza charakteryzują się dużą niezawodnością, a powstanie stabilnego związku międzymetalicznego, takiego jak AgIn₂, czy CuIn zabezpiecza ponadto złącze przed utlenieniem, dzięki czemu nie jest konieczne stosowanie dodatkowych topników. Nieodzowne staje się jednak stosowanie warstw przeciwdyfuzyjnych, takich jak np. cienka warstwa chromu, w celu zapobieżenia niepożądanej dyfuzji metali stanowiących złącze w obszar struktur półprzewodnikowych.

Tworzenie związków międzymetalicznych w cienkowarstwowym układzie Ag-In było m.in. przedmiotem badań prowadzonych za pomocą rentgenografii strukturalnej (*X-ray Diffraction* – XRD). Roy i Sen [105], przeprowadzając badania rentgenograficzne, zaobserwowali łatwe tworzenie przez te metale już w temperaturze pokojowej stopu AgIn₂, czyli tzw. fazy ε układu Ag-In, mającej strukturę tetragonalną przestrzennie centrowaną. Być może dzięki temu, że struktura fazy ε jest taka sama jak indu, zarodkuje ona jako pierwsza. Autorzy stwierdzili, że dopiero po pewnym czasie, lub też pod wpływem wygrzewania faza ta stopniowo przechodzi wskutek dyfuzji w kubiczną fazę δ : Ag₂In.

Badania układu Ag-In prowadzono również za pomocą metod analizy powierzchni, takich jak XPS i UPS [2,106], elipsometrii i reflektometrii [107–108] oraz AES i TDS [47]. Głównym powodem zainteresowania układem Ag-In jest możliwość zastosowania go jako materiału na kontakty omowe w półprzewodnikach organicznych, gdzie stop Ag-In może także pełnić rolę warstwy łączącej podłoże ITO z warstwą półprzewodnika PEDOT typu "sczepiony polimer" ("conjugated polymer") [109] lub warstwy kontaktowej z półprzewodnikami typu A^{II}B^{VI} [110].

W badaniach własnych analizowane były ultracienkie warstwy indu i srebra naparowane na neutralne podłoże kryształu W(110). Procedura przygotowania warstw była analogiczna do opisanej już w rozdziale 4.1 procedury tworzenia ultracienkich warstw czystego indu. Podobnie czyszczenie kryształu wolframu, stanowiącego podłoże, przeprowadzone było tak samo, jak w przypadku poprzednich badań. Warstwy metali osadzane były kolejno: najpierw cienka warstwa srebra, a następnie cienka warstwa indu lub odwrotnie. Oba naparowywane materiały miały czystość 99,999%. Zarówno w przypadku srebra, jak i indu prędkość nanoszenia warstwy wynosiła około 0,2 ML·min⁻¹. Stopień pokrycia indu szacowany był zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.1. W przypadku srebra szacowanie pokrycia oparte jest na pomiarach intensywności poziomów Ag3d i W4d oraz na analizie pomiarów pracy wyjścia [74]. Po uformowaniu powłok próbka przesuwana była do komory pomiarowej spektrometru ESCA SCIENTA SES 200, gdzie rejestrowano wzbudzane ultrafioletem widma fotoelektronowe z poziomów walencyjnych. Wzbudzenia dokonywano za pomocą monochromatycznego źródła rezonansowego He I (o energii 21,2 eV) lub He II (40,8 eV).

Na rysunku 6.1 przedstawiono widma UPS pasma Ag4d zarejestrowanych dla próbki, na której utworzony został powierzchniowy stop indu ze srebrem [111]. W części (a) zaprezentowane są widma fotoelektronowe uzyskane poprzez wzbudzenie źródłem He I, a w części (b) – źródłem He II. Podczas przygotowania tej próbki na wolframowe podłoże naniesiono najpierw około 1,5 ML srebra, zarejestrowano widma (I) i (IV), a następnie naniesiono około 1 ML indu. W widmach zarejestrowanych przed dodaniem indu ((I) i (IV)) nie zaobserwowano znaczącego sygnału pochodzącego od podłoża, którego należałoby się spodziewać pomiędzy poziomem Fermiego E_F a energią wiązania 2,2 eV. Można więc wnioskować, że podłoże zostało całkowicie przykryte przez pierwszą monowarstwę srebra, a na jej powierzchni uformowały się wyspy stanowiące fragment kolejnej warstwy atomowej. Kształt i pozycja linii odpowiadających pasmu Ag4d są zgodne z wcześniejszymi wynikami uzyskanymi dla cienkich warstw czystego srebra na W(110) [74].



Rys. 6.1. Widma UPS pasma walencyjnego srebra zarejestrowane dla Ag0,6In0,4 (łączne pokrycie: 2,5 ML): (a) wzbudzenie źródłem He I, (b) wzbudzenie źródłem He II

Widma (II) i (V) zarejestrowane po osadzeniu warstwy indu różnią się w sposób istotny od widm pochodzących od warstwy czystego srebra. Wciąż jest to fotoemisja pochodząca od pasma Ag4d, gdyż linie odpowiadające poziomom walencyjnym i stanom powierzchniowym indu przypadają w zakresie 0-3 eV, natomiast zamknięta powłoka In4d widoczna jest w postaci pasma przypadającego na niecałe 17 eV poniżej poziomu Fermiego [49, 52, 112]. Gwałtowna zmiana kształtu widma odpowiadającego pasmu Ag4d musi mieć zatem związek z utworzeniem stopu powierzchniowego srebra z indem. W temperaturze pokojowej ind reaguje ze srebrem już w momencie tworzenia warstw [103, 105] i taka sytuacja występuje w badaniach własnych dotyczących ultracienkich warstw tych metali. Widma (II) i (V) zostały zarejestrowane kilka minut po osadzeniu indu (po upływie czasu potrzebnego na transfer próbki z komory przygotowawczej do komory pomiarowej), a zmiana kształtu widma Ag4d świadczy o utworzeniu w tym czasie powierzchniowego stopu In-Ag. Charakterystyczne dla krzywych (II) i (V) jest zwężenie obszaru odpowiadającego pasmu Ag4d. Szerokość tego pasma zwią-

zana jest z wielkością przekrywania się orbitali 4d atomów srebra. Skoro pasmo ulega zwężeniu po osadzeniu indu, można wnioskować, że przyczynami tego są wzajemne wymieszanie atomów srebra i indu wskutek uformowania stopu i związana z tym redukcja obszaru przekrywania orbitali 4d srebra.

Widma (III) i (VI) przedstawione na rysunku 6.1, zarejestrowane po dodatkowym krótkotrwałym wygrzaniu próbki do temperatury 600 K, różnią się jeszcze bardziej od (I) i (IV) i świadczą o dalszym zwężeniu pasma Ag4d. Nie jest zatem zaskakującym wnioskiem, że wyższa temperatura powoduje najprawdopodobniej bardziej dokładne wymieszanie atomów In i Ag i szybsze uformowanie związku międzymetalicznego [111].

Na rysunku 6.2 zaprezentowano widma UPS wzbudzone źródłem He I dla dwóch próbek o jeszcze cieńszych warstwach. Łączne pokrycia indu i srebra wynoszą w tym przypadku około 1,3 ML, z czego pokrycie srebra powinno odpowiadać w przybliżeniu pojedynczej warstwie atomowej, a pokrycie indu powinno wynosić około 0,3 ML. Widma (I), (II) i (IV) zarejestrowane zostały dla pierwszej próbki, w której najpierw naniesiono warstwę srebra, a następnie dodano 0,3 ML indu. Widma (III) i (V) to widma drugiej próbki, w przypadku której kolejność naparowywania materiałów odwrócono najpierw 0,3 ML indu, a następnie 1 ML srebra. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku rysunku 6.1 różnica w kształtach widm pomiędzy próbką z czystą warstwą srebra a próbkami z utworzonym stopem In-Ag jest bardzo wyraźna. Odwrócenie kolejności naparowywania warstw wydaje się nie mieć w przypadku tych próbek większego znaczenia. Położenie i szerokość pasma 4d srebra są bardzo zbliżone w przypadku widm (II) i (III). Analogiczna sytuacja ma miejsce dla próbek wygrzewanych w 600 K. Widma (IV) i (V) są do siebie pod tym względem podobne. Zaobserwowano natomiast ewidentne zwężenie pasma w porównaniu z próbkami, których nie poddano wygrzewaniu. Ponadto widma odpowiadające drugiej próbce mają nieco bardziej złożony kształt, ujawniający więcej szczegółów struktury subtelnej, co może świadczyć o nieco większym stopniu wzajemnego wymieszania ultracienkich warstw badanych metali w przypadku gdy najpierw naniesiona jest warstwa In.



Rys. 6.2. Widma UPS pasma walencyjnego srebra zarejestrowane dla Ag0,771n0,23 (łączne pokrycie: 1,3 ML)

Piki pojawiające się przy wartości około 2 eV poniżej E_F na obu omawianych powyżej rysunkach są wynikiem nałożenia się na siebie linii odpowiadających poziomom s²p¹ indu i pików pochodzących od podłoża. Na rysunkach tych przedstawione są widma po jedynie krótkim – kilkusekundowym wygrzewaniu w temperaturze 600 K. Zarówno wygrzewanie przez dłuższy czas, jak i wygrzewanie w wyższych temperaturach – do 700 K – nie powoduje istotniejszych zmian w kształtach widm. Można więc przyjąć, że po krótkim wygrzaniu w temperaturze 600 K proces formowania stopu jest zakończony. Po przekroczeniu 800 K możliwa staje się desorpcja cienkich warstw indu [49], więc nie podejmowano prób wygrzewania w wyższych temperaturach.

W przypadku pasma 4d indu zmiany w kształcie widm zachodzące w wyniku formowania stopu ze srebrem nie są tak wyraźne. Na rysunku 6.3 przedstawiono widma z tego poziomu dla 0,5 ML czystego indu na W(110) – widmo (I), dla tej samej próbki po dodaniu 0,5 ML srebra – widmo (II) oraz dla próbki o łącznym pokryciu 2,5 ML (przy czym najpierw naniesiono 1 ML In, a następnie 1,5 ML Ag) – widmo (III).



Rys. 6.3. Widma UPS pasma 4d indu zarejestrowane dla Ag0,77In0,23 (łączne pokrycie: 1,3 ML)

Rozszczepienie spin-orbita pomiędzy podpoziomami In4d_{5/2} a In4d_{3/2} pozostaje niezmienione i wynosi 0,9 eV. Jest to wartość zgodna z danymi literaturowymi dla tego poziomu [51, 52]. Występuje natomiast przesunięcie energetyczne pasma w kierunku wyższych energii wiązania dla grubszych warstw oraz nieznacznie rosnąca szerokość połówkowa pików dubletu In4d. Podobne wnioski wynikają z obserwacji trójwymiarowych stopów układu In-Ag, prowadzonych przez Rileya i in. Autorzy informują, że również w przypadku objętościowych stopów indu ze srebrem pasma In4d wykazują niewielkie zmiany zarówno energii wiązania, jak i rozszczepienia spin-orbita w zależności od wzajemnych proporcji składników stopu. Ma to prawdopodobnie związek ze stosunkowo niewielkim wpływem sąsiednich atomów na poziomy d o wysokich energiach wiązania [113].

Wyniki badań własnych wskazują na wzajemne mieszanie się srebra i indu oraz dowodzą powstawania stopu powierzchniowego w temperaturze pokojowej już w momencie nanoszenia warstw. Dodatkowe krótkotrwałe wygrzanie układu w temperaturze 600 K przyspiesza zakończenie procesu formowania stopu. Wyraźnej zmianie kształtu widm pasma Ag4d (rys. 6.2 i 6.3) nie towarzyszy analogiczna zmiana w przypadku pasma In4d. Można więc przypuszczać, że gwałtowna zmiana w fotoemisji z poziomu d srebra, która zachodzi po wprowadzeniu do układu indu jest efektem czysto geometrycznym i ma związek z wymieszaniem się atomów Ag i In. Obecność atomów indu powoduje zwiększenie odległości pomiędzy sąsiednimi atomami srebra, przez co redukcji ulega przekrycie pasm d, co skutkuje zwężeniem pasma.

6.2. Obserwacja tworzenia się stopu powierzchniowego In/Ag wymuszonego dyfuzją w płaszczyźnie próbki na powierzchni polikrystalicznego wolframu

Wyniki badań obserwacji tworzenia stopów powierzchniowych srebra i indu z poprzedniego rozdziału dotyczyły układów cienkowarstwowych Ag-In otrzymywanych poprzez naparowywanie ultra cienkich warstw Ag, a następnie In (lub odwrotnie – najpierw In, a następnie Ag). Analiza położenia energetycznego, intensywności oraz kształtu linii Ag i In stanowiły podstawę do formułowania wniosków na temat wzajemnego mieszania się i tworzenia stopu Ag_xIn_{1-x} na powierzchni. Wygrzewanie w istotny sposób przyspieszało proces tworzenia się stopu powierzchniowego. W tym rozdziale sprawdzono, czy doprowadzenie poprzez proces dyfuzji powierzchniowej do mieszania się atomów srebra i indu na obojętnej chemicznie powierzchni wolframu pozwala na uzyskanie stopów powierzchniowych o podobnym składzie, co w przypadku naprzemiennie naparowywanych warstw Ag i In.

W badaniach analizowane były ultracienkie warstwy indu i srebra naparowane na podłoże polikrystalicznego wolframu. Procedura przygotowania warstw była analogiczna do opisanej w poprzednich rozdziałach. Podobnie czyszczenie kryształu wolframu, stanowiącego podłoże, przeprowadzane było tak samo jak w przypadku poprzednich badań. Warstwy metali osadzane były na przeciwległe krańce powierzchni próbki.



Rys. 6.4. Sposób naparowania indu i srebra na powierzchnię wolframu; przerwa w środkowej części próbki wynosi około 2 mm

Oba naparowywane materiały miały czystość 99,999%. Zarówno w przypadku srebra, jak też indu prędkość nanoszenia warstwy wynosiła około 0,2 ML·min⁻¹. Stopień pokrycia indu szacowany był zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2, a w przypadku srebra – zgodnie z opisem w rozdziale 5.1. Po uformowaniu powłok próbka przemieszczana była do komory pomiarowej spektrometru ESCA SCIENTA SES 200, gdzie rejestrowano wzbudzane ultrafioletem widma fotoelektronowe z poziomów

walencyjnych. Wzbudzenia dokonywano za pomocą monochromatycznego źródła rezonansowego He I (o energii 21,2 eV) lub He II (40,8 eV). W celu doprowadzenia atomów srebra i indu do wzajemnego mieszania się na przeciwległych krańcach powierzchni próbki naparowano cienkie warstwy obu składników (rys. 6.4), a w centralnym miejscu o szerokości około 2 mm obserwowano zmiany intensywności, kształtu i położenia energetycznego linii Ag4d_{5/2} oraz In4d_{5/2}, zachodzące podczas wygrzewania próbki przez 1 minutę w temperaturze 600 K. Grubości naparowywanych warstw (takie same dla Ag i In) zawierały się w przedziale 1,0-6,0 ML.

Srebro jest metalem o wypełnionych poziomach *d* pasma walencyjnego. Przejściom charakterystycznym dla tych poziomów energetycznych odpowiadają intensywne linie w widmie fotoelektronowym. Utworzenie stopu przez ten metal powoduje zmianę kształtu widma. Ind z kolei posiada zewnętrzne pasmo walencyjne o konfiguracji elektronowej s²p¹, a jego zapełniona powłoka In4d charakteryzuje się na tyle wyższą energią wiązania niż Ag4d, że oba pasma nie zachodzą na siebie. Wzbudzone promieniowaniem ultrafioletowym He I lub He II wymienione powyżej poziomy srebra i indu wykazują zmiany w kształcie widm fotoelektronowych, na podstawie których możliwe staje się wnioskowanie na temat formowania związku międzymetalicznego Ag-In.

Na rysunku 6.5 (I) przedstawiono zmiany zachodzące w paśmie 4d srebra podczas dyfuzji srebra i indu na powierzchni wolframu, dla koncentracji początkowej Θ = 2 ML. Widmo zaprezentowane na rysunku 6.5 (I) *a*) przedstawia kształt i pozycję linii odpowiadających pasmu Ag4d dla wyjściowej warstwy srebra przed procesem dyfuzji, gdyż linie odpowiadające poziomom walencyjnym i stanom powierzchniowym wolframu przypadają w zakresie 0-3 eV. Zarówno położenie, jak też kształt linii Ag4d są zgodne z wcześniejszymi wynikami uzyskanymi dla cienkich warstw czystego srebra na wolframie, zarejestrowanymi m.in. w [52, 109].

Na rysunku 6.5 (I) b) zaprezentowano z kolei widmo zarejestrowane w środku powierzchni próbki, po jej wygrzaniu w 600 K. Linia położona w przedziale 3-8 eV jest efektem fotoemisji pochodzącej od pasma Ag4d. Widoczna jest zmiana kształtu widma odpowiadającego pasmu Ag4d, powstała wskutek dyfuzji wzajemnej atomów Ag i In, ma ona zatem związek z utworzeniem stopu powierzchniowego srebra z indem. Dane literaturowe wskazują, że ind reaguje ze srebrem już w temperaturze pokojowej [103, 105], więc reakcja ta na pewno występuje przy wygrzaniu próbki w 600 K.

Widmo przedstawione na rysunku 6.5 (I) c) zostało zarejestrowane po dodatkowym wygrzaniu przez 5 minut w 600 K. Dalsza zmiana kształtu widma Ag4d świadczy o dokładniejszym wymieszaniu atomów srebra i indu w stopie powierzchniowym Ag-In. Charakterystyczne dla tego widma jest zwężenie obszaru odpowiadającego pasmu Ag4d. Szerokość tego pasma związana jest z wielkością przekrywania się orbitali 4d atomów srebra, więc skoro pasmo ulega zwężeniu, można wnioskować, że przyczynami tego są wzajemne wymieszanie atomów srebra i indu wskutek uformowania stopu i związana z tym redukcja obszaru przekrywania orbitali 4d srebra. Na rysunkach 6.5 (II) i (III) przedstawiono widma UPS Ag4d srebra po dyfuzji z warstw o koncentracji początkowej Θ = 4 ML i Θ = 6 ML, spowodowanej wygrzaniem przez 1 minutę w 600 K. Tendencje zmian obserwowane już dla Θ = 2 ML uwidaczniają się bardziej znacząco podczas dyfuzji srebra i indu o wyższym stopniu pokrycia. Widma srebra Ag4d przyjmują kształt charakterystyczny dla widm przedstawionych w poprzednim rozdziale dla stopów powierzchniowych Ag-In.



Rys. 6.5. Zmiany zachodzące w paśmie 4d srebra podczas dyfuzji srebra i indu na powierzchni wolframu; pokrycie początkowe: (I) 2 ML, (II) 4 ML, (III) 6 ML

Linie pojawiające się przy wartości energii około 2 eV poniżej E_F na rysunku 6.5 (I)--(III) są wynikiem nałożenia się na siebie linii odpowiadających poziomom s²p¹ indu i linii pochodzących od podłoża. Przeprowadzone próby wygrzewania zarówno przez dłuższy czas, jak i w wyższych temperaturach – do 700 K nie powodowały istotniejszych zmian w kształtach widm. Można więc przyjąć, że po wygrzaniu przez 5 minut w temperaturze 600 K proces formowania stopu jest zakończony. Po przekroczeniu 700 K możliwa staje się desorpcja cienkich warstw indu (rozdz. 4.1), więc prób wygrzewania w wyższych temperaturach nie podejmowano.

Zamkniętej powłoce In4d odpowiada widmo przypadające około 17 eV poniżej poziomu Fermiego. Dane dla wszystkich stopni pokrycia w zakresie Θ = 1-6 ML, uzyskane dla linii In4d wskazują, że zmiany kształtu linii i położenia energetycznego dubletu In4d_{3/2} oraz In4d_{5/2} nie są tak wyraźne, jak te obserwowane dla linii Ag4d. Na rysunku 6.6 przedstawiono przykładowe zmiany intensywności linii In4d w funkcji energii po dyfuzji ze źródła In i Ag o pokryciu początkowym Θ = 5 ML. Można zauważyć, iż widmo indu zarejestrowane w środkowej części próbki po wymieszaniu się atomów In i Ag (rys. 6.6b) wykazuje tendencję do zmiany położenia energetycznego z wartości 16,77 eV (rys. 6.6a), charakterystycznej dla czystej warstwy indu o grubości 2 ML, do wartości 16,62 eV rejestrowanej w części środkowej próbki, odpowiadającej pokryciu około 0,5 ML, wyznaczonemu na podstawie zależności energii wiązania w funkcji pokrycia indu [106]. Dodatkowe wygrzanie przez 5 minut w 600 K powoduje energetyczne przemieszczenie się linii od wartości 16,62 eV do wartości 16,74 eV. Podobne zmiany zanotowano dla innych pokryć początkowych In i Ag. Zmiany te są zgodne z zanotowanymi w rozdziale 6.1 dla stopów Ag_{1-x}ln_x uzyskanych metodą naprzemiennego naparowywania warstw Ag i In.



Rys. 6.6. Zmiany intensywności linii In4d w funkcji energii po dyfuzji ze źródła In i Ag; pokrycie początkowe 5 ML

W przypadku pasma 4d indu zmiany w kształcie widm, zachodzące w wyniku formowania stopu ze srebrem, nie są tak wyraźne, jak w przypadku Ag4d. Rozszczepienie spin-orbita pomiędzy podpoziomami $In4d_{5/2}$ i $In4d_{3/2}$ pozostaje niezmienione i wynosi 0,9 eV. Jest to wartość zgodna z danymi literaturowymi dla tego poziomu [51, 52]. Zauważyć można natomiast przesunięcie energetyczne pasma w kierunku wyższych energii wiązania dla grubszych warstw oraz z nieznacznie rosnącą szerokością połówkową linii dubletu In4d. Podobne wnioski wynikają z obserwacji stopów objętościowych Ag-In, prowadzonych przez Rileya i in. [113]. Informują oni, że również w przypadku stopów objętościowych indu ze srebrem pasma In4d wykazują niewielkie zmiany zarówno energii wiązania, jak i rozszczepienia spin-orbita w zależności od wzajemnych proporcji składników stopu. Ma to prawdopodobnie związek ze stosunkowo niewielkim wpływem sąsiednich atomów na poziomy *d* o wysokich energiach wiązania [51].

Innym dowodem na to, że podczas dyfuzji zachodzi proces tworzenia się stopu powierzchniowego, może być obserwowany efekt poszerzenia linii In4d, będący wynikiem procesu mieszania się wskutek dyfuzji atomów srebra i indu, a następnie tworzenia stopu powierzchniowego. Poszerzenie linii In4d wskutek oddziaływania z atomami Ag następuje sukcesywnie. Dla czystego indu o stopniu pokrycia Θ = 2 ML energia wiązania wynosi E_B = 16,77 eV (rys. 6.6a) i jest zgodna z wartością obserwowaną dla materiału litego [51], a szerokość linii FWHM: Δ = (0,34±0,02 eV). Wskutek dyfuzji szerokość linii zwiększa się do wartości Δ = (0,42±0,02 eV) dla widma przedstawionego na rysunku 6.6b, a przy dalszym wygrzewaniu przez 5 minut w 600 K do wartości Δ = (0,48±0,02 eV).

Z obserwacji zmian widocznych na rysunkach 6.5-6.6 wynika, że proces dyfuzji atomów Ag i In powoduje przesunięcie energetyczne zarówno linii srebra, jak też indu oraz zwężenie linii Ag4d i poszerzenie linii In4d, chociaż zmiany zaobserwowane dla emisji z pasma 4d srebra są znacznie bardziej wyraźne w stosunku do zmian zaobserwowanych dla poziomu In4d. Widma zarejestrowane dla wzbudzeń inicjowanych przez źródło He I nie różnią się w istotny sposób od tych wzbudzanych przez źródło He II. Dublet srebra Ag4d w znaczący sposób zmienia swój kształt, przy czym zauważyć można, że dodatkowe wygrzanie próbki przez 5 minut w 600 K prowadzi do zmniejszenia szerokości linii Ag4d. Ponadto widma odpowiadające próbkom o pokryciu początkowym powierzchni Θ = 4 ML i Θ = 6 ML mają nieco bardziej złożony kształt, ujawniający więcej szczegółów struktury subtelnej, co świadczy o większym stopniu wzajemnego wymieszania ultracienkich warstw indu i srebra. Jest to także jeden z dowodów świadczących o tym, że srebro i ind utworzyły stop powierzchniowy.

Obserwacja linii srebra i indu w obszarze środkowym próbki z wykorzystaniem spektrometru SES 200 do sporządzania wykresów intensywności linii w funkcji zarówno energii, jak też zmiennej przestrzennej pozwoliła na zbadanie jednorodności tworzonych dla różnych pokryć stopów srebra i indu. Wyniki tych obserwacji wykazują, że na obszarze o szerokości około 1,5 mm została utworzona w miarę jednorodna warstwa stopu Ag_xIn_{1-x}, którego skład zależał od początkowych wartości stopnia pokrycia Ag i In. Dane dotyczące utworzonych stopów Ag_xIn_{1-x} zostały przedstawione w poniższej tabeli:

<i>Θ</i> początkowe [ML]	$\Theta_{Ag}\left[ML ight]$	$\Theta_{\sf ln}$ [ML]	Ag _x In _{1-x}
1,0	0,6	0,2	Ag _{0,75} In _{0,25}
2,0	0,8	0,3	Ag _{0,73} In _{0,27}
3,0	1,1	0,5	Ag _{0,69} In _{0,31}
4,0	1,4	0,8	Ag _{0,64} In _{0,36}
5,0	1,7	1,1	Ag _{0,61} In _{0,39}
6,0	2,0	1,4	Ag _{0,59} In _{0,41}

Wartości koncentracji srebra i indu zostały wyznaczone na podstawie zależności energii wiązania srebra w funkcji pokrycia powierzchni [106, 111], a także zmian kształtu i szerokości linii Ag4d i In4d przedstawionych w [111]. Wyniki zaprezentowane w tabeli wskazują na to, że w wyniku dyfuzji srebra i indu w środkowym obszarze próbki obserwuje się podwyższoną w stosunku do oczekiwanej koncentrację atomów srebra w stosunku do koncentracji atomów indu. Świadczy to o szybszej i bardziej efektywnej dyfuzji powierzchniowej atomów indu – najpierw na powierzchni wolframu, a następnie na powierzchni warstwy srebra znajdującego się po przeciwległej stronie próbki. Potwierdzają to pomiary intensywności linii indu w funkcji zmiennej przestrzennej, przeprowadzone w części próbki zajmowanej przez Ag.

Zaprezentowane w tym rozdziale wyniki badań związanych z tworzeniem się stopu powierzchniowego Ag_xIn_{1-x} w wyniku wzajemnej dyfuzji powierzchniowej Ag i In na powierzchni wolframu dowodzą, że jest to efektywny sposób uzyskiwania jednorodnych warstw stopu powierzchniowego. Jego skład można ustalić przez odpowiedni dobór koncentracji początkowych srebra i indu. Ponadto zaobserwowano, iż proces tworzenia się stopu powierzchniowego In/Ag w przypadku wymuszonym dyfuzją powierzchniową przebiega w sposób bardzo podobny jak w przypadku mieszania się indu i srebra, gdy są one naparowywane na siebie naprzemiennie. W obydwu przypadkach proces dyfuzji indu i srebra powoduje mieszanie się tych pierwiastków i przebiega równie szybko. Krótkie wygrzewania próbek w 600 K doprowadzają do utworzenia się stopu Ag-In. Wyniki obserwacji tego procesu, za pomocą spektroskopii fotoelektronowej, przedstawione w rozdziałach 6.1 i 6.2 są podobne. Zmiany w charakterystycznych dla In oraz Ag widmach UPS przebiegają analogicznie i zachodzą w podobnych przedziałach czasowych zarówno dla podłoża monokrystalicznego, jak i polikrystalicznego.

7. ANALIZA CIENKICH WARSTW In/Ag/Cu I In/Ag/SiO₂ METODĄ SPEKTROSKOPII ELEKTRONÓW AUGERA

Często badaniom cienkich warstw metalicznych towarzyszy ustalanie ich składu chemicznego w zależności od głębokości, na jakiej znajdują się dane warstwy. Oprócz badań modeli wzrostu oraz obserwacji procesu tworzenia się stopu powierzchniowego Ag-In na powierzchni wolframu W(110) zbadano również metodą spektroskopii elektronów Augera, jak mieszają się In i Ag, jeśli są naprzemiennie naparowywane na inne podłoża. W poniższym rozdziale przedstawiono w sposób syntetyczny uzyskane wyniki.

7.1. Profile składu chemicznego cienkich warstw

Spektroskopia elektronów Augera jest metodą eksperymentalną, dostarczającą informacje o ściśle przypowierzchniowym obszarze badanych próbek. Jak już wspomniano, spowodowane jest to niewielką wartością średniej drogi swobodnej elektronu w ciele stałym. W celu uzyskania danych pozwalających na określenie właściwości próbki również w obszarze znajdującym się poniżej kilku pierwszych powierzchniowych warstw atomowych bardzo często sporządza się tzw. profile składu chemicznego próbki. Poprzez wykonanie takiego profilu rozumie się ilościowe określenie koncentracji pierwiastków wchodzących w skład badanego ciała stałego w funkcji głębokości z pod powierzchnią próbki.

Profil składu chemicznego w większości przypadków wykonywany jest za pomocą metod destrukcyjnych. Polega to na usuwaniu kolejnych warstw fragmentu powierzchni badanego ciała przy jednoczesnej kontroli koncentracji składników próbki w tym obszarze za pomocą jednej z metod analizy składu chemicznego. W przypadku badania cienkich warstw za pomocą tej metody istotne jest, ze względu na dobrą rozdzielczość wykonywanego profilu, aby poszczególne warstwy usuwanego materiału były odpowiednio cienkie. Najdogodniejsza byłaby w tym celu metoda pozwalająca na zdejmowanie kolejno, jedna po drugiej, warstw atomowych i rejestrowanie po każdym takim usunięciu parametrów próbki. Jest to jednak wyidealizowana sytuacja i w rzeczywistości niemożliwa do zrealizowania.

Najpowszechniej stosowaną metodą usuwania kolejnych warstw badanej próbki jest tzw. bombardowanie (lub inaczej trawienie) jonowe. Fragment powierzchni próbki wystawiony jest w tym przypadku na oddziaływanie wiązki jonów gazu szlachetnego, rozpędzonych najczęściej do energii rzędu kilku kiloelektronowoltów. Jest to energia na tyle wysoka, że jony, zderzając się z atomami badanego ciała, powodują wyrywanie ich z powierzchni próbki. Przeważnie wykorzystuje się w tym celu czysty argon lub ksenon. Jony tych gazów rozpędzone przez działo jonowe trafiają w przypadkowe miejsca fragmentu próbki poddanego bombardowaniu, a zatem nie jest to idealne zdejmowanie warstwa po warstwie. Proces ten jest jednak na tyle powolny, że doskonale nadaje się do analizy cienkich warstw, a ponadto prędkość trawienia jonowego łatwo w tym przypadku można regulować poprzez ustalenie odpowiedniej wartości prądu jonowego [25, 114].

O jakości profilu wgłębnego decyduje w znacznej mierze stopień, w jakim proces erozji powierzchni próbki, zachodzący wskutek bombardowania jonami, odbiega od idealnego procesu usuwania warstwy po warstwie. Jest to w znacznej mierze zależne od warunków bombardowania, a także od fizycznych i chemicznych właściwości próbki. Ważne jest, aby podczas sporządzania profilu wiązka jonowa charakteryzowała się stałą wartością prądu jonowego. Istotny jest również równomierny rozkład natężenia wiązki w całym bombardowanym obszarze. Ponadto powierzchnia tego obszaru powinna być kilkakrotnie większa od powierzchni obszaru analizowanego, aby analizowany był jedynie fragment powierzchni znajdujący się na dnie wytworzonego przez wiązkę jonową krateru, nie zaś jego zbocza. Stacjonarna wiązka jonowa ma przeważnie gaussowski rozkład natężenia. Dlatego w celu uzyskania krateru o płaskim dnie najkorzystniej jest jednocześnie z bombardowaniem dokonywać przemiatania wiązką jonową poprzez jej elektrostatyczne odchylanie w płaszczyznach x i y. Dzięki temu uzyskuje się krater o zarówno dostatecznie dużej powierzchni, jak i wystarczająco płaskim dnie, pod warunkiem, że gęstość prądu jonowego jest stała. Nawet jeżeli uda się spełnić wszystkie powyższe warunki, bombardowanie jonów spowoduje schropowacenie powierzchni, a także częściowe wymieszanie atomów w obszarze przypowierzchniowym. Proces zdejmowania kolejnych warstw atomowych nigdy nie będzie zatem idealny.

W celu określenia właściwości poszczególnych warstw próbki, odkrywanych kolejno podczas tworzenia profilu, można wykorzystywać różne techniki pomiarowe. Bombardowanie jonowe stosuje się w spektroskopii fotoelektronowej, a także w metodach eksperymentalnych, w których czynnikiem sondującym jest wiązka jonowa, czyli np. w spektrometrii masowej jonów wtórnych (*Secondary Ion Mass Spectrometry* – SIMS) czy w rozpraszaniu jonów niskoenergetycznych (*Low Energy Ion Scattering* – LEIS). Najczęściej jednak technika trawienia jonowego stosowana jest przy jednoczesnej rejestracji widm elektronów Augera. Do zalet decydujących w tym przypadku o wykorzystaniu metody AES należą: ściśle powierzchniowy charakter tej techniki, gwarantujący dobrą rozdzielczość w kierunku z oraz niewielkie rozmiary wiązki sondującej, pozwalające na rejestrowanie danych pochodzących z centrum tworzonego krateru. Połączenie spektroskopii elektronów Augera z techniką trawienia jonowego stało się powszechnie wykorzystywanym narzędziem do opisu właściwości materiałów, pomimo że ani sam proces erozji próbki wskutek oddziaływania z jonami, ani możliwości wykorzystywanych technik analitycznych nie są idealne [25, 39, 114].

Podczas zastosowania spektroskopii elektronów Augera przy jednoczesnym bombardowaniu próbki wiązką jonową zagadnienie sporządzenia profilu składu chemicznego sprowadza się do przekształcenia odstępów czasu, w których rejestrowane są widma AES, w skalę głębokości oraz do przeliczenia natężeń linii widma na wartości koncentracji poszczególnych składników próbki. Koncentracje atomowe pierwiastków stanowiących badaną próbkę wyznacza się najczęściej poprzez porównanie wartości międzyszczytowych w pierwszej pochodnej widma AES próbki (czyli w tzw. widmie różniczkowym) z wartościami międzyszczytowymi, odpowiadającymi analogicznym liniom Augera w różniczkowych widmach odniesienia. Widma odniesienia są zarejestrowane dla wszystkich poszczególnych pierwiastków próbki w postaci czystej (tzn. gdy koncentracja danego składnika wynosi 100%). Po to, aby wyznaczone w ten sposób koncentracje miały poprawne wartości, widma odniesienia powinny być rejestrowane w takich samych warunkach, jak widma służące do wykonania profilu. Struktura krystaliczna, orientacja i właściwości powierzchni materiałów wzorcowych powinny być takie same jak w przypadku próbki. Ponadto parametry próżni, takie jak ciśnienie i skład atmosfery resztkowej, a także technika eksperymentalna (rodzaj analizatora) powinny być te same [39, 115].

Jeżeli otrzymano widma odniesienia zarejestrowane w podobnych warunkach jak w przypadku widm, na podstawie których tworzony jest profil składu chemicznego, koncentrację atomową *c_i i*-tego składnika próbki można wyznaczyć z zależności:

$$c_{i} = \frac{\begin{pmatrix} I_{i} \\ I_{i}^{odn.} \end{pmatrix}}{\sum_{i=1}^{m} \begin{pmatrix} I_{j} \\ I_{i}^{odn.} \end{pmatrix} \cdot F_{j}}$$
(7.1)

gdzie: I_i oznacza międzyszczytową wartość natężenia linii służącej do detekcji *i*-tego składnika próbki w różniczkowym widmie AES, a $I_i^{odn.}$ – analogiczną wartość w widmie odniesienia. F_j z kolei nazywane jest współczynnikiem matrycowym elektronów Augera i jest wielkością uwzględniającą modyfikację wydajności rozpylania jonowego wskutek różnic w wartościach koncentracji, średniej drogi swobodnej i rozpraszania wstecznego pomiędzy czystym pierwiastkiem a układem wieloskładnikowym [25]. W przypadku układu, w którym dominującym składnikiem jest np. srebro, współczynnik matrycowy *j*--tego składnika próbki względem srebra można zdefiniować jako:

$$F_{j} = \frac{\lambda_{j} \cdot (1 + B_{j}) \cdot n_{j}}{\lambda_{Ag} \cdot (1 + B_{Ag}) \cdot n_{Ag}}$$
(7.2)

gdzie: λ – średnia droga swobodna, 1+*B* – współczynnik rozpraszania wstecznego, *n* – koncentracja atomów w 1 nm³ [114]. Wartości λ (w monowarstwach) oraz 1+*B* można określić na podstawie półempirycznych zależności [25, 114, 116]:

$$\lambda_{[ML]} = \frac{538}{E^2} + 0.41 (E \cdot a)^{\frac{1}{2}}$$
(7.3)

oraz

$$1 + B = 1 + 2.8 \cdot \left(1 - 0.9 \frac{E_w}{E_0}\right) \cdot \eta$$
 (7.4)

gdzie: *E* oznacza energię odpowiadającą linii Augera służącej do identyfikacji danego pierwiastka, E_W – energię jonizacji poziomu W dla przejścia Augera WXY, E_0 – energię wiązki elektronów pierwotnych, a parametr η , zależny od liczby porządkowej *Z* danego pierwiastka, definiuje się przez:

$$\eta(Z) = -0,0254 + 0,16 \cdot Z - 1,86 \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 + 8,3 \cdot 10^{-7} \cdot Z^3$$
(7.5)

Poprawne wyznaczenie skali głębokości wymaga określenia prędkości zdzierania przez wiązkę jonową kolejnych warstw powierzchni próbki dla całego badanego zakresu z. Prędkości rozpylania jonowego są różne dla różnych pierwiastków i w przypadku

próbki wieloskładnikowej należy określić dla każdego punktu profilu prędkość zdzierania mieszaniny pierwiastków w zależności od ich koncentracji atomowych. W ogólnym przypadku związek pomiędzy głębokością z a czasem bombardowania t i prędkością rozpylania jonowego v jest następujący:

$$z(t) = \int_{0}^{\infty} v(t) \cdot dt$$
(7.6)

Jeżeli prędkość rozpylania byłaby stała w trakcie wykonywania profilu, to głębokość wykonanego krateru byłaby iloczynem prędkości i czasu bombardowania ($z = v \cdot t$) [25]. W większości próbek występują jednak zmiany koncentracji w funkcji głębokości, a w konsekwencji ze zmiany prędkości zdzierania. Wielkość tę dla poszczególnych pierwiastków można wyrazić jako:

$$v = \frac{J \cdot Y \cdot M}{\rho \cdot e \cdot N_{A}}$$
(7.7)

gdzie: *J* oznacza gęstość wiązki jonowej w, *M* – masę molową, ρ – gęstość, *e* – ładunek elementarny, *N*_A – stałą Avogadra, a *Y* nazywane jest wydajnością rozpylania jonowego [23, 25], która jest bezwymiarową wielkością określającą dla danego pierwiastka średnią ilość atomów próbki wybitych wskutek zderzenia z padającym jonem gazu szlachetnego. Wartości wydajności rozpylania, wyznaczone eksperymentalnie dla tych samych pierwiastków przez różnych autorów, wykazują dużą rozbieżność (czasem nawet kilkaset %). Jest to spowodowane różnym sposobem przygotowania badanych materiałów i różnymi warunkami doświadczalnymi. Skład atmosfery resztkowej, temperatura i inne czynniki mogą mieć wpływ na wyznaczoną doświadczalnie wartość *Y* [115]. Parametr ten zależny jest ponadto od energii wiązki jonowej oraz od jej kąta padania na powierzchnię próbki [23, 25].

W przypadku próbki dwuskładnikowej złożonej z pierwiastków A i B zależność prędkości zdzierania mieszaniny v_{AB} od koncentracji poszczególnych składników można przedstawić w postaci:

$$v_{AB} = \frac{v_A \cdot v_B (c_A + c_B)}{v_A \cdot c_B + v_B \cdot c_A}$$
(7.8)

gdzie: c_A i c_B oznaczają koncentracje atomowe składników próbki dla danej głębokości, a v_A i v_B – prędkości zdzierania tych pierwiastków w postaci czystej [117-119]. Analogiczną zależność można wprowadzić w przypadku próbki trójskładnikowej:

$$v_{ABC} = \frac{c_A \cdot v_A (v_B + v_C) + c_B \cdot v_B (v_C + v_A) + c_C \cdot v_C (v_A + v_B)}{v_A (c_B + c_C) + v_B (c_C + c_A) + v_C (c_A + c_B)}$$
(7.9)

7.2. Przedstawienie uzyskanych profili składu próbek

Przeprowadzając badania, wykonano profile składu chemicznego cienkich warstw indu oraz układu In-Ag, osadzonych na polikrystalicznym podłożu miedzianym. Czystość naparowywanych materiałów wynosiła 99,99%. Cienkie warstwy naparowywane były termicznie na podłoże (z wolframowych łódek) w komorze próżniowej. Ciśnienie w komorze utrzymywane było na poziomie poniżej $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. W przypadku czystego indu na podłożu Cu grubość warstwy wynosiła około 300 nm. W przypadku układu In/Ag/Cu natomiast najpierw nanoszona była około 300-nanometrowa warstwa srebra, a następnie cienka powłoka indu o grubości 5, 10 lub 15 nm. Dodatkowo część próbek przygotowana została w analogiczny sposób na podłożu kwarcowym. Grubość formowanych warstw kontrolowana była za pomocą wagi kwarcowej. Wszystkie warstwy naparowywane były na podłoże w temperaturze pokojowej. Po przygotowaniu próbki zostały zabezpieczone przed działaniem aktywnych chemicznie składników atmosfery poprzez umieszczenie ich w osłonie argonu. Następnie przenoszone były na stanowisko badawcze spektroskopii elektronów Augera (AES).

W celu sporządzenia profili składu próbek ich powierzchnie poddane zostały bombardowaniu wiązką jonów argonu o energii 1 keV. Wiązka wytwarzana była przez pompowane różnicowo działo jonowe EX-05. Gęstość prądu jonowego *J* wynosiła 1,7 mA·m⁻². Wyznaczono ją na podstawie pomiaru wartości prądu jonowego za pomocą tzw. puszki Faradaya oraz określenia rozmiarów krateru utworzonego wskutek bombardowania. Kąt pomiędzy torem wiązki jonowej a osią normalną do powierzchni próbki wynosił 45°. Wyznaczone na podstawie równania (7.7) prędkości zdzierania przez wiązkę jonową czystego indu i srebra wynosiły odpowiednio: $v_{(ln)} = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m·s}^{-1}$ oraz $v_{(Ag)} = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m·s}^{-1}$. Prędkość zdzierania układu In-Ag określana była dla każdego punktu pomiarowego poszczególnych profili na podstawie równania (7.8). Jednocześnie z trawieniem jonowym powierzchni próbki rejestrowane były widma elektronów Augera. W tym celu wykorzystano dwustopniowy analizator cylindryczny typu DESA--100. Energia wiązki elektronów pierwotnych wynosiła 2,5 keV.

Na rysunku 7.1 zaprezentowano przykładowe widma elektronów Augera zarejestrowane dla układu In/Ag/Cu, przedstawione w postaci prostej, czyli tzw. całkowej. W tym przypadku zastosowano większą gęstość prądu jonowego (121,0 mA·m⁻²) niż podczas rejestrowania danych służących do sporządzenia profilu koncentracji. Gęstość prądu zwiększono w celu szybszego, całkowitego usunięcia warstw In i Ag. W widmie zarejestrowanym przed rozpoczęciem bombardowania jonowego (dla t = 0) dla energii 265,3 eV widoczna jest silna linia pochodząca od wegla, a także wyraźny pik przy 505,9 eV pochodzący od tlenu. Obecność tlenu i węgla jest spowodowana brakiem możliwości transferu próbek z komory, w której zostały przygotowane do komory pomiarowej bez zapowietrzania. Oba wymienione powyżej pierwiastki pochodzą z gazów, takich jak O₂, CO, CO₂ i H₂O zaadsorbowanych na powierzchni próbki podczas jej przenoszenia. Niemożliwe jest wykrycie wodoru za pomocą spektroskopii elektronów Augera. Zanieczyszczenia pochodzące z atmosfery występowały jedynie w obszarze ściśle przypowierzchniowym próbki i linie pochodzące od C i O znikają natychmiast po rozpoczęciu trawienia jonowego. Charakterystyczne dubletowe linie Augera serii MNN pochodzące od indu i srebra, a odpowiadające przejściom z poziomów In3d i Ag3d, widoczne są przy 346,5 i 352,2 eV w przypadku srebra oraz 398,7 i 405,4 eV w przypadku indu. W widmie zarejestrowanym przed włączeniem działa jonowego zaobserwowano również przesunięcie w kierunku niższych energii linii odpowiadających przejściu MNN indu, którego wartość wynosi około 3,5 eV. Można przyjąć, że przesunięcie to spowodowane jest najprawdopodobniej utlenieniem, gdyż energia elektronów Augera pochodzących od indu w In₂O₃ jest o 4,01 eV niższa niż energia linii Augera czystego indu [25].



Rys. 7.1. Widma elektronów Augera zarejestrowane przy jednoczesnym bombardowaniu jonowym dla układu In/Ag/Cu

Po około 90 minutach od momentu rozpoczęcia bombardowania wiązką jonową w widmie elektronów Augera pojawiają się linie odpowiadające przejściom LMM miedzi. Charakterystyczne dla tego metalu trzy linie Augera można zaobserwować przy 770,4, 834,4 i 913,5 eV. Natężenie linii pochodzących od miedzi jest niewielkie w porównaniu z natężeniami pików indu i srebra. Jak już wspomniano w podrozdziale 3.3, o największym prawdopodobieństwie jonizacji wewnętrznego poziomu atomu przez wiązkę elektronów można mówić wtedy, gdy energia kinetyczna tych elektronów jest 3-5-krotnie większa niż energia jonizacji danego poziomu. Energie jonizacji poziomów 2s i 2p miedzi wynoszą 930-1100 eV, co stanowi 2-3-krotnie wyższą wartość niż w przypadku poziomów 3d indu i srebra. Energia wiązki elektronów pierwotnych, wynosząca w analizowanym przypadku 2,5 keV, była odpowiednią energią pod względem prawdopodobieństwa jonizacji poziomów In i Ag, ale znacznie wyższa wartość energii jonizacji dla miedzi powoduje, że w przypadku tego metalu prawdopodobieństwo jonizacji przez elektrony o energii 2,5 keV jest niższe, a w konsekwencji – intensywność linii Augera jest mniejsza. Ponadto pierwiastkowy współczynnik czułości względnej wykrywania miedzi przez spektroskopię elektronów Augera ma znacznie niższą wartość niż współczynniki srebra i indu [25, 120].

Zastanawiający jest fakt, że o ile przed rozpoczęciem trawienia jonowego w widmach AES omawianego układu nie zaobserwowano się linii pochodzących od srebra, o tyle natychmiast po włączeniu działa jonowego uzyskano wyraźny sygnał pochodzący od Ag o intensywności czasami wyższej od intensywności linii indu. Sytuacja taka ma miejsce nie tylko w przypadku omawianego rysunku 7.1, ale także w przypadku wszystkich próbek układu In/Ag, bez względu na natężenie wiązki jonowej i grubość zewnętrznej powłoki indu. Ma to związek z omawianym już w poprzednich rozdziałach łatwym wzajemnym mieszaniem się tych dwóch materiałów i szybkim

tworzeniem związków międzymetalicznych In-Ag w temperaturze pokojowej. Brak sygnału pochodzącego od srebra w widmach elektronów Augera zarejestrowanych przed włączeniem działa jonowego świadczy o braku atomów Ag na samej powierzchni próbek. Srebro występuje jednak nawet w dużym stężeniu w obszarze przypowierzchniowym. Najprawdopodobniej związane jest to z obecnością na powierzchni próbek zanieczyszczeń zaadsorbowanych z atmosfery, które blokują przedostanie się atomów srebra na powierzchnię.

Na rysunku 7.2 przedstawiono profile koncentracji atomowych wyznaczone dla trzech warstw układu In/Ag naparowanych na podłożu miedzianym, różniących się grubością zewnętrznej warstwy indu: (a) 5, (b) 10 i (c) 15 nm. We wszystkich przedstawionych na tym rysunku profilach występuje duża koncentracja atomów węgla na powierzchni, gwałtownie spadająca po rozpoczęciu procesu trawienia jonowego. Koncentracja indu początkowo szybko maleje przez pierwsze 1-2 nm, a następnie zmiany są coraz mniej wyraźne. Stężenie atomowe srebra zaczyna szybko dominować we wszystkich trzech próbkach już po usunięciu warstwy o grubości około 1 nm. Podobnie wszystkie pozostałe profile składu chemicznego, wykonane dla układu In-Ag, wskazują na silne mieszanie się tych dwóch materiałów [121].



Rys. 7.2. Profile składu chemicznego cienkich warstw In: (a) 5 nm, (b) 10 nm i (c) 15 nm osadzonych na Ag(300 nm)/Cu

8. PODSUMOWANIE

W opracowaniu przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie mechanizmów wzrostu indu i srebra na powierzchni wolframu, wyznaczenie parametrów dyfuzji tych składników na powierzchni wolframu oraz przeprowadzenie analizy procesów tworzenia się stopów powierzchniowych indu ze srebrem w następstwie dyfuzji tych pierwiastków z naprzemiennie osadzonych warstw, a także z dwóch przeciwległych krańców próbki i mieszania się ich w części środkowej analizowanej powierzchni. Po to, aby zaprezentować jak najpełniejszą analizę tych zjawisk, wykorzystano kilka wzajemnie uzupełniających się technik eksperymentalnych. W przeprowadzonych pomiarach zastosowano takie techniki, jak spektroskopia elektronów Augera czy spektroskopia fotoelektronowa. Te dwie metody wraz z dyfrakcją elektronów niskoenergetycznych, skaningową mikroskopią tunelową oraz badaniami termodesorpcyjnymi pozwalają na kompleksowe, wszechstronne przeanalizowanie wyżej wymienionych procesów. Badania przeprowadzano na dwóch rodzajach podłoży z wolframu – mono- i polikrystalicznego.

Użycie czterosiatkowej kamery LEED oraz skonfrontowanie rezultatów otrzymanych metodą dyfrakcji elektronowej z wynikami otrzymanymi metodą mikroskopii tunelowej pozwoliło na określenie mechanizmu wzrostu indu na powierzchni wolframu przy pokryciach nieprzekraczających 1 ML. W jednym z rozdziałów przedstawiono wyniki, których analiza pozwala stwierdzić, że ind w zależności od stopnia pokrycia tworzy różne fazy wzrostu na powierzchni wolframu. Wraz z rosnącą wartością stopnia pokrycia uzyskano obrazy LEED przedstawiające kolejne fazy wzrostu. Badania STM wykazały natomiast, że prawdopodobnie najbardziej stabilną strukturą indu na powierzchni wolframu jest struktura (1 × 4). Wykazano, że powstaje ona na skutek niedopasowania struktur powierzchniowych indu oraz wolframu, będącego wynikiem wzajemnej orientacji płaszczyzn powierzchniowych (111)_{fcc} indu oraz (110)_{bcc} wolframu. W tym przypadku można mówić o orientacji Nishiyamy-Wassermanna.

Mechanizm wzrostu indu na powierzchni polikrystalicznego wolframu przy pokryciach większych niż 1 ML został określony za pomocą trzech technik pomiarowych. Pierwszą z nich były pomiary termodesorpcji z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronowej XPS do obserwacji emisji termicznej atomów indu. Pozostałe metody pomiarowe opierały się na właściwościach widm spektroskopii Augera. Na podstawie zmian widm AES, rejestrowanych podczas naparowywania indu na powierzchnię wolframu za pomocą kamery LEED, działającej w trybie analizatora energii elektronów, uzyskano dodatkowe dane na temat modelu wzrostu. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że wzrost indu na powierzchni wolframu następuje zgodnie z modelem Franka-van der Merwe'a aż do trzeciej monowarstwy, a następnie – z modelem Stranskiego-Krastanova.

Analogiczne badania zostały przeprowadzone dla atomów srebra na powierzchni monokrystalicznego i polikrystalicznego wolframu. Również w tym przypadku wykorzystano czterosiatkową kamerę LEED do pomiarów AES oraz rejestrowano widma XPS, korzystając ze spektrometru ESCA SCIENTA SES 200, używając do wzbudzenia linii AIK α o energii hv = 1486,6 eV. Widma XPS wykorzystywane były do określenia czystości próbki, określenia stopnia pokrycia wolframu srebrem oraz do sporządzenia wykresów termodesorpcyjnych. Odwołując się do właściwości próbki monokrystalicznej, można stwierdzić, że wzrost srebra na tej powierzchni odbywa się zgodnie z modelem Franka-van der Merwe'a do osiągnięcia pokrycia 1,6 ML, następnie można zauważyć wzrost wysepkowy. Powodem takiej sytuacji może być obecność atomów wodoru blokujących dostęp do stopni na granicach tarasów powierzchni wolframu. W przypadku podłoża polikrystalicznego wyniki wykonanych analiz pozwalają wnioskować, że wzrost warstwa po warstwie następuje aż do osiągnięcia stopnia pokrycia równego 2 ML. Później następuje wzrost według modelu Stranskiego-Krastanova.

Proces dyfuzji indu oraz srebra na powierzchni polikrystalicznego wolframu był obserwowany za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej. W tym celu ponownie wykorzystano spektrometr ESCA SCIENTA SES 200 wraz z detektorem elektronów typu MCP, rejestrując widma wzbudzanych elektronów w zależności od energii wiązania oraz zmiennej przestrzennej. Sporządzenie profili dyfuzyjnych (wykresów zależności stopnia pokrycia od położenia na próbce) dla próbek przed i po wygrzaniu pozwoliło na wyznaczenie współczynników dyfuzji powierzchniowej. W przypadku dyfuzji indu na polikrystalicznym wolframie profile dyfuzyjne stanowiły wykres zależności intensywności linii In3d5/2 w funkcji energii i położenia. Wykonano pomiary dla różnych temperatur wygrzewania, co pozwoliło na sporządzenie współczynnika dyfuzji indu na powierzchni wolframu.

Pomiary współczynników dyfuzji srebra na powierzchni polikrystalicznego wolframu zostały przeprowadzone w analogiczny sposób. Do wykreślenia profili dyfuzyjnych wykorzystano widma XPS linii Ag3d5/2 dla próbek przed i po wygrzaniu. Przeprowadzono pomiary dla kilku temperatur wygrzewania, co pozwoliło wyznaczyć wartości współczynników dyfuzji energii aktywacji i przedeksponencjalnego współczynnika dyfuzji poprzez wykreślenie zależności Arrheniusa dla srebra.

Na podstawie obserwacji zmian energetycznych i kształtu linii UPS In4d oraz Ag4d, zachodzących wskutek jednoczesnego procesu dyfuzji atomów Ag i In z dwóch przeciwległych obszarów wolframowego podłoża, stwierdzono, że w centralnym obszarze próbki zachodzi proces tworzenia się stopu powierzchniowego Ag_xIn_{1-x}. Dublet srebra Ag4d w znaczący sposób zmienia swój kształt, a dodatkowe wygrzanie próbki przez 5 minut w 600 K prowadzi do zmniejszenia szerokości linii Ag4d. Ponadto widma odpowiadające próbkom o pokryciu początkowym powierzchni Θ = 4 ML i Θ = 6 ML mają nieco bardziej złożony kształt niż w przypadku pokrycia Θ = 2 ML, ujawniający więcej szczegółów struktury subtelnej, co świadczy o większym stopniu wzajemnego wymieszania ultracienkich warstw indu i srebra. Jest to także jeden z dowodów świadczących o tym, że srebro i ind utworzyły stop powierzchniowy. Innym dowodem na to, że podczas jednoczesnej dyfuzji In i Ag zachodzi proces tworzenia się stopu powierzchniowego, może być obserwowany efekt poszerzenia linii In4d, będący wynikiem procesu mieszania się wskutek dyfuzji atomów srebra i indu, a następnie tworzenia stopu powierzchniowego.

LITERATURA

- [1] Ertl G., 2009. Reactions at Solid Surfaces. John Wiley & Sons Hobroken New Jersey.
- [2] Crommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M., 1993. Science 262, 218.
- [3] Liu Y.M., Chen Y.L., Chuang T.H., 2000. Electron. Mater. 29, 1047.
- [4] Wu Y.Y., Lin W.P., Lee C.C., 2010. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 23, 2235.
- [5] Poradnik fizykochemiczny, 1974. WNT Warszawa.
- [6] Ciszewski A., 1979. Surf. Sci. 83, 253.
- [7] Encyklopedia fizyki, 1972. Wyd. Nauk. PWN Warszawa.
- [8] Technical Bulletin; Indium Corporation of America, www.indium.com
- [9] Ding S.A., Hsu C.C., 1996. Appl. Phys. A 62, 241.
- [10] Steiner P., Wiedenhofer A., Kozlowski F., Lang W., 1996. Thin Solid Films 276, 159.
- [11] Šantić B., Dörnen A., 2002. Mater. Sci. Engineering B93, 202.
- [12] Leech P.W., Reeves G.K. 1995. Solid-State Electronics 38, 781.
- [13] Klöppel A., Kriegseis W., Meyer B.K., Scharmann A., Daube C., Stollenwerk J., Trube J., 2000. Thin Solid Films 365, 139.
- [14] Morgan D.V., Aliyu Y.H., Bunce R.W., Salehi A., 1998. Thin Solid Films 312, 268.
- [15] Bender M., Seelig W., Daube C., Frankenberger H., Ocker B., Stollenwerk J., 1998. Thin Solid Films 326, 67.
- [16] Hwang J.D., Fang Y.K., Song Y.J., 1996. Thin Solid Films 283, 8.
- [17] Jiang W.J., Wu M.C., Yu H.C., Huang C.Y., Sung C.P., Chi J.Y., 2002. Solid-State Electronics 46, 1945.
- [18] Sheu J.K., Su Y.K., Chi G.C., Jou M.J., Liu C.C., Chang C.M., 1999. Solid-State Electronics 43, 2081.
- [19] Fahland M., Karlsson P., Charton C., 2001. Thin Solid Films 392, 334.
- [20] Trzcinski M., 2006. Właściwości powierzchni cienkich warstw indu i indu ze srebrem. Pr. niepublikowana.
- [21] Morris M.A., Barnes C.J., King D.A., 1986. Surf. Sci. 173, 618.
- [22] Sun L.D., Hohage M., Zeppenfeld P., Deisl C., Bertel E., 2006. Surf. Sci. Lett. 600, 281.
- [23] Vickerman J.C., 1997. Surface Analysis The Principal Techniques. John Wiley & Sons New York.
- [24] Powell C.J., 1974. Surf. Sci. 44, 29.
- [25] Briggs D., Seah M.P., 1990. Practical Surface Analysis. John Wiley & Sons New York.
- [26] Szaynok A., Kuźmiński S., 2000. Podstawy fizyki powierzchni półprzewodników. WNT Warszawa.
- [27] Hertz H., 1887. Ann. Physik 31, 983.
- [28] Hallwachs W., 1888. Ann. Physik 33, 301.
- [29] Thomson J.J., 1897. Philosophical Magazine 44, 293.
- [30] Thomson J.J., 1897. Philosophical Magazine 48, 547.
- [31] Einstein A., 1905. Ann. Physik 17, 132.
- [32] Hughes A.L., 1912. Philosophical Transactions of the Royal Society A 212, 205.

- [33] Richardson O.W., Compton K.T., 1912. Philosophical Magazine 24, 575.
- [34] Pohl R., Pringsheim P., 1913. Philosophical Magazine 26, 1017.
- [35] Auger P., 1925. J. Physique et Le Radium 6, 205.
- [36] Weber R.E., Peria W.T., 1967. J. Appl. Phys. 38, 4355.
- [37] Carlson T.A., 1975. Photoelectron and Auger Spectroscopy. Plenum Press New York.
- [38] Adamson A.W., 1990. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons New York.
- [39] Thompson M., Baker M.D., Christie A., Tyson J.F., 1985. Auger Electron Spectroscopy. John Wiley & Sons New York.
- [40] Mróz S., 1992. Spektroskopia elektronów Augera. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego.
- [41] Bukaluk A., Siuda R., 1977. Postępy fizyki 28, 59.
- [42] Drozdowski M., 2001. Spektroskopia ciała stałego. Wyd. Politechniki Poznańskiej.
- [43] Oleś A., 1998. Metody doświadczalne fizyki ciała stałego. WNT Warszawa.
- [44] Howland R., Benatar L., 2000. A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy. ThermoMicroscopes.
- [45] Wüstner W., Menzel D., 1974. Thin Solid Films 24, 211.
- [46] Hudson J.B., Lo C.M., 1973. Surf. Sci. 36, 141.
- [47] Bukaluk A., Trzcinski M., Okulewicz K., 2008. Acta Physica Polonica A 114, 17.
- [48] Zangwill A., 1988. Physics at Surfaces. Cambridge University Press Cambridge.
- [49] Bürgener M., Bukaluk A., Cyrankiewicz M., Goldmann A., Siuda R., Trzcinski M., 2003. Surf. Sci. 529, 490.
- [50] Scofield J.H., 1976. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8, 129.
- [51] Hüfner S., 1995. Photoelectron Spectroscopy. Springer Series in Solid State Science. V. 82. Springer Berlin.
- [52] Riffe D.M., Wertheim G.K., Buchanan D.N.E., Citrin P.H., 1992. Phys. Rev. B 45, 6216.
- [53] Trzcinski M., Gabl M., Memmel N., Okulewicz K., Bertel E., Goldmann A., Bukaluk A., 2007. Surf. Sci. 601, 4470.
- [54] Nogami J., Park S., Quate C.F., 1987. Phys. Rev. B 36, 6221.
- [55] Ryu J.T., Kubo O., Tani H., Harada T., Katayama M., Oura K., 1999. Surf. Sci. 433--435, 575.
- [56] Saranin A.A., Numata T., Kubo O., Katayama M., Oura K., 1997. Appl. Surf. Sci. 121/122, 183.
- [57] Falkenberg G., Seehofer L., Johnson R.L., 1997. Surf. Sci. 371, 86.
- [58] Hatta S., Walker C.J., Sakata O., Okuyama H., Aruga T., 2002. Surf. Sci. 565, 144.
- [59] So W.W., Choe S., Chuang R., Lee C.C., 2000. Thin Solid Films 376, 164.
- [60] Katoh A., Miwa H., Maehara Y., Kawanowa H., Gotoh Y., 2004. Surf. Sci. 566--568, 181.
- [61] Gabl M., Trzcinski M., Memmel N., Bukaluk A., Bertel E., 2006. Surf. Sci. 600, 4390.
- [62] Bauer E., van der Merwe J.H, 1986. Phys. Rev. B 33, 365.
- [63] King D.A., Madey T.E., Yates J.T., 1971. J. Chem. Phys. 55, 3247.
- [64] Seah M.P., 1972. Surf. Sci. 32, 703.

94

- [65] Biberian J.P., Somorjai G.A., 1979. Appl. Surf. Sci. 2, 352.
- [66] van Delft F.C.M.J.M., van Langeveld A.D., Nieuwenhuys B.E., 1985. Thin Solid Films 123, 333.
- [67] Bukaluk A., Siuda R., Rozwadowski M., 1984. Acta Universitatis Wratislaviensis 782, 37.
- [68] Siuda R., Bukaluk A., Rozwadowski M., 1986. Vacuum 36, 441.
- [69] Purcell K.G., Jupille J., King D.A., 1989. Surf. Sci. 208, 245.
- [70] Sarkar M., Calliari L., Gonzo L., Marchetti F., 1993. Surf. Interface Analysis 20, 60.
- [71] Fowles P.S., Weightman P., 1992. Phys. Scripta T41, 160.
- [72] Bauer E., Poppa H., Todd G., Davis P.R., 1977. J. Appl. Phys. 48, 3773.
- [73] Zhao Y.B., Gormer R., 1993. Surf. Sci. 280, 137.
- [74] Feydt J., Elbe A., Engelhard H., Meister G., Goldmann A., 2000. Surf. Sci. 452, 33.
- [75] Spiller G.D.T., Akhter P., Venables J.A., 1983. Surf. Sci. 131, 517.
- [76] Bauer E., Poppa H., 1984. Thin Solid Films 121, 159.
- [77] Yang Y., Xu H., Engel T., 1992. Surf. Sci. 276, 341.
- [78] Elbe A., Meister G., Goldmann A., 1998. Surf. Sci. 397.
- [79] Deisl C., Bertel E., Bürgener M., Meister G., Goldmann A., 2005. Phys. Rev. B 72, 155433.
- [80] Gabl M., Bachmann M., Memmel N., Bertel E., 2009. Phys. Rev. B 79, 153410.
- [81] Mrowec S., 1989. Teoria dyfuzji w stanie stałym: wybrane zagadnienia. Wyd. Nauk. PWN Warszawa.
- [82] Jarzębski Z.M., 1987. Dyfuzja w metalach i stopach. Katowice Śląsk.
- [83] Leonowicz M. Podstawy nauki o materiałach. Politechnika Warszawska, http://www.inmat.pw.edu.pl/download/epodreczniki/PNOM-MKL.pdf
- [84] Szuber J., 2002. Powierzchniowe metody badawcze w nanotechnologii półprzewodnikowej. Wyd. Politechniki Śląskiej Gliwice.
- [85] Gelius U., Wannnberg B., Baltzer P., Fellner-Feldegg H., Carlsson G., Johansson C.G., Larsson J., Münger P., Vegerfors G., 1990. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 52, 747.
- [86] Trzcinski M., Bukaluk A., Goldmann A., Bürgener M., 2004. Vacuum 74, 157.
- [87] Loburets A.T., Naumovets A.G., Vedula Y.S., 1982. Surf. Sci. 120, 347.
- [88] Naumovets A.G., Poplavsky V.V., Vedula Y.S., 1988. Surf. Sci. 200, 321.
- [89] Butz R., Wagner H., 1977. Surf. Sci. 63, 448.
- [90] Naumovets A.G., Vedula Yu.S., 1985. Surf. Sci. Rep. 4, 365.
- [91] Jones J.P., 1972. Surf. Sci. 32, 29.
- [92] Jones J.P., 1993. J. Solid State Chem. 104, 149.
- [93] Contescu C.R., Vass M.I., 1982. Thin Solid Films 97, 245.
- [94] Woodruff D., 2002. Surface Alloys and Alloy Surfaces. Elsevier Amsterdam.
- [95] Hartmann H., Diemant T., Bergbreiter A., Bansmann J., Hoster H.E., Behm R.J., 2009. Surf. Sci. 603, 1439.
- [96] Rodriguez J.A., 1996. Surf. Sci. Rep. 24, 223.
- [97] Campbell C.T., 1990. Ann. Rev. Phys. Chem. 41, 775.
- [98] Baeriswyl D., Campbell D.K., 1989. Interacting Electrons In Reduced Dimensions. Plenum Press New York.

- [99] Esaki L., 1991. Highlights in Condensed Matter Physics and Future Prospects. NATO ASI Series, Plenum Press New York.
- [100] Hasegawa Y., Avouris Ph., 1993. Phys. Rev. Lett. 71, 1071.
- [101] Chen Y.C., Lee C.C., 1996. Thin Solid Films 286, 243.
- [102] Shieu F.S., 1999. Thin Solid Films 346, 125.
- [103] Lee C.C., So W.W., 2000. Thin Solid Films 366, 196.
- [104] Studnitzky T., Schmid-Fetzer R., 2002. Zeitschrift für Metallkunde 93, 885.
- [105] Roy R., Sen S.K., 1991. Thin Solid Films 197, 303.
- [106] Bukaluk A., Trzciński M., Okulewicz K., 2008. Appl. Surf. Sci. 254, 4263.
- [107] Wronkowska A.A., Wronkowski A., Bukaluk A., Trzciński M., Okulewicz K., Skowroński Ł., 2008. Appl. Surf. Sci. 254, 4401.
- [108] Wronkowska A.A., Arwin H., Bukaluk A., Skowroński Ł., Trzcinski M., Okulewicz K., Wronkowski A., 2008. Phys. Status Solidi C 5, 1141.
- [109] Braun S., 2007. Studies of Materials and Interfaces for Organic Electronics. Studies in Science and Technology 1103 Linköping.
- [110] Bukaluk A., Trzciński M., Firszt F., Łęgowski S., Męczyńska H., 2002. Surf. Sci. 507-510, 175.
- [111] Trzcinski M., Bukaluk A., Bürgener M., Goldmann A., 2005. Surf. Sci. 589,192.
- [112] Barman S.R., Sarma D.D., 1995. Phys. Rev. B 51, 4007.
- [113] Riley J.D., Leckey R.C.G., Jenkin J.G., Liesegang J., Poole R.T., 1976. J. Phys. F6, 293.
- [114] Oechsner H., 1984. Thin Film and Depth Profile Analysis. Springer-Verlag Berlin.
- [115] Veisfeld N., Geller J.D., 1988. J. Vacuum Sci. Technology A 6, 2077.
- [116] Seah M.P., Dench W.A., 1979. Surf. Interface Analysis 1, 2.
- [117] Meinel K., Klaua M., Bethge H., 1988. Phys. Status Solidi A 106, 133.
- [118] Ho P.S., Lewis J.E., Howard J.K., 1977. J. Vacuum Sci. Technology 14, 322.
- [119] Ho P.S., Lewis J.E., Wildman H.S., Howard J.K., 1976. Surf. Sci. 57, 393.
- [120] Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E., 1976. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries Inc. Minnesota.
- [121] Wronkowska A.A., Arwin H., Trzcinski M., Wronkowski A., Rozwadowski M., Bukaluk A., 2004. Vacuum 74, 16.