



Rozprawa doktorska

**OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA CIENKICH
WARSTW TLENKU GLINU WYKORZYSTUJĄCEJ DEFEKTY
STRUKTURALNE DLA UZYSKANIA WARSTW O ZADANYCH
WŁAŚCIWOŚCIACH ELEKTRONOWYCH I CHEMICZNYCH.**

Dyscyplina: Inżynieria materiałowa

Aleksandra Przybyła

Promotor: dr hab. inż. Maciej Krzywiecki, prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr inż. Paulina Powroźnik

Praca realizowana w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznym Politechniki Śląskiej; przygotowanie próbek oraz główne badania wykonane w Laboratorium Spektroskopii Elektronowych i Materiałów Funkcjonalnych (ESpeFuM) Instytutu Fizyki – CND.

Gliwice, 2025

Podziękowania

Przed wszystkim chciałabym podziękować moim promotorom: **dr hab. inż. Maciejowi Krzywieckiemu, prof. PŚ** za stworzenie komfortowych warunków do pracy oraz wprowadzenie w świat spektroskopii fotoelektronowej, za ogromne pokłady cierpliwości oraz okazaną pomoc i życzliwość; oraz **dr inż. Paulinie Powroźnik** za wykonanie obliczeń modelowania opartych na metodach chemii kwantowej, motywację do pracy, nieocenione wsparcie, wyrozumiałość i dobre słowo.

Ogromne podziękowania należą się moim koleżankom i kolegom z Instytutu Fizyki – CND: dr inż. Justynie Juszczyk-Synowiec za wprowadzenie w tajniki mikroskopii, dr Marcinowi Wojtyniakowi za wykonanie pomiarów elipsometrii oraz prof. dr hab. inż. Jerzemu Bodzencie, dr Barbarze Soleckiej, dr inż. Dominice Trefon-Radziejewskiej, dr hab. inż. Lucynie Grządziel, dr hab. inż. Annie Kaźmierczak-Bałacie, dr inż. Annie Michalewicz, dr inż. Alinie Domanowskiej, MSc Sakineh Akbari Nia oraz mgr inż. Aleksandrze Tomaszowskiej za wsparcie merytoryczne, pomoc w rozwiązywaniu problemów badawczych oraz inspirującą i miłą atmosferę w pracy. Dziękuję dr hab. inż. Agacie Blasze-Grzechnik za możliwość uczestnictwa w projekcie OCTA i wyjazd na staż do Brazylii.

Z całego serca dziękuję mojemu mężowi oraz dzieciom Mateuszowi i Klarze za motywowanie, wyrozumiałość oraz zapewnienie sprzyjających warunków do pracy, mojej mamie i tacie za wsparcie i wychowanie w duchu ciekawości poznawczej oraz siostrze za wiarę w moje siły i dodawanie otuchy. Serdecznie dziękuję moim przyjaciołom (Parusi, Gwieździe, Świeżej, Kulpie, Diniakowi, Kinówie, Kasi oraz Bliźniakowi) oraz wszystkim, którzy towarzyszyli mi w czasie pisania pracy i nieustannie mnie dopingowali.

Szczególne podziękowania kieruję do Eli Żurek za wiarę we mnie i za to jakim byłeś Człowiekiem ... Elu, nigdy Cię nie zapomnę.

Streszczenie:

Dynamiczny rozwój technologii oraz rosnące zapotrzebowanie na innowacyjne materiały wymuszają poszukiwanie nowych, ekonomicznych, a zarazem funkcjonalnych rozwiązań. Spośród wielu dostępnych związków, tlenek glinu (Al_2O_3) wyróżnia się niskim kosztem, dostępnością oraz szeregiem korzystnych cech fizykochemicznych, co czyni go interesującym materiałem dla zastosowań funkcjonalnych.

W pracy podjęto problematykę wytwarzania oraz charakterystyki cienkich warstw tlenku glinu otrzymywanych metodą zolowo-żelową. Głównym celem badań była optymalizacja procesu technologicznego oraz określenie wpływu defektów strukturalnych i chemicznych na właściwości elektronowe oraz chemiczne cienkich warstw tlenku glinu.

W realizacji badań wykorzystano komplementarne techniki eksperymentalne i teoretyczne. Strukturę elektronową i właściwości chemiczne powierzchni analizowano za pomocą spektroskopii fotoemisyjnej w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) oraz ultrafioletowego (UPS). Topografię badano za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). W badaniach wspierano się obliczeniami opartymi na metodach chemii kwantowej – teorii funkcjonału gęstości (DFT), które pozwoliły potwierdzić obecność dodatkowych poziomów defektowych oraz precyzyjnie przypisać komponenty w paśmie walencyjnym.

Przeprowadzone badania wykazały, że parametry procesu zolowo-żelowego – takie jak temperatura wygrzewania, częstotliwość obrotów w technice rozwirowania (spin-coatingu) czy zawartość wody w zolu mają istotny wpływ na zmianę właściwości fizykochemicznych, stopień uziarnienia powierzchni, a także tworzenia się poziomów defektowych w przerwie energetycznej lub przy krawędzi pasma walencyjnego, przy wysokiej zgodności z danymi DFT.

Uzyskane wyniki dowodzą, że proces zolowo-żelowy pozwala otrzymać sterowalną i powtarzalną technologię zolowo-żelową cienkich warstw tlenku glinu. Poprzez dobór odpowiednich parametrów technologicznych można projektować materiały o precyzyjnie zadanych właściwościach.

Abstract:

The dynamic development of technology and the growing demand for innovative materials necessitate the search for new, cost-effective, and yet functional solutions. Among the many available compounds, aluminium oxide (Al_2O_3) stands out due to its low cost, availability, and a range of advantageous physicochemical properties, which make it an attractive material for functional applications.

This work addresses the fabrication and characterisation of thin aluminium oxide films obtained by the sol–gel method. The main objective of the research was to optimise the technological process and determine the impact of structural and chemical defects on the electronic and chemical properties of thin alumina films.

Complementary experimental and theoretical techniques were applied in the study. The electronic structure and surface chemical properties were analysed using photoemission spectroscopy in the X-ray (XPS) and ultraviolet (UPS) ranges. Surface topography was examined by atomic force microscopy (AFM). The experimental investigations were supported by quantum chemistry calculations based on density functional theory (DFT), which allowed the confirmation of additional defect levels and a more accurate assignment of components in the valence band.

The conducted studies demonstrated that sol-gel process parameters, i.g, such as annealing temperature, spin-rate, and water content in the sol, significantly affect the physicochemical properties, surface grain size, and the formation of defect levels within the band gap or near the valence band edge, showing high consistency with DFT data.

The obtained results prove that the sol–gel method enables the fabrication of controllable and repeatable sol-gel technology of thin alumina films. By selecting the appropriate technological parameters, it is possible to design materials with precisely tailored properties.

Spis treści

1.	Założenia i cele pracy	9
1.1.	Wstęp	9
1.2.	Aktualny stan wiedzy.....	10
1.3.	Motywacja.....	14
1.4.	Cele i tezy pracy doktorskiej.....	16
2.	Wstęp teoretyczny	17
2.1.	Tlenek glinu	17
2.2.	Defekty	20
2.2.1.	Defekty punktowe	20
2.2.2.	Centra defektowe	22
2.2.3.	Dyslokacje	22
2.2.4.	Powierzchnia.....	23
2.3.	Metoda zolowo-żelowa	24
2.3.1.	Chemia zolu.....	25
2.3.2.	Techniki osadzania warstw zolowo-żelowych	27
3.	Techniki badawcze	31
3.1.	Spektroskopia fotoelektronowa	31
3.1.1.	Podstawy fizyczne.....	31
3.1.2.	Aparatura	36
3.1.3.	XPS	38
3.1.4.	UPS.....	40
3.1.5.	Analiza – elektron jako nośnik informacji	40
3.1.6.	Trawienie jonowe	45
3.2.	Mikroskopia sił atomowych.....	46
3.3.	Modelowanie komputerowe, DFT.....	50
4.	Metodyka badań.....	54

5.	Wyniki.....	58
5.1.	Modelowanie	58
5.2.	PVD – próbka referencyjna.....	63
5.2.1.	Badania z użyciem mikroskopii sił atomowych.....	63
5.2.2.	Badania z użyciem spektroskopii fotoelektronowej	65
5.3.	Zol-żel	74
5.3.1.	Wstęp – część wspólna badań	74
5.3.2.	Wpływ temperatury wygrzewania na tworzenie defektów	80
5.3.2.1.	Receptura zolu.....	80
5.3.2.2.	Badanie topografii powierzchni	81
5.3.2.3.	Badanie właściwości chemicznych i elektronowych	83
5.3.3.	Rola rozmiaru ziaren w generowaniu defektów w warunkach zmiennej częstotliwości obrotowej (spin-rate).....	90
5.3.3.1.	Receptura zolu.....	90
5.3.3.2.	Badanie topografii powierzchni	91
5.3.3.3.	Badanie grubości warstwy – elipsometria	93
5.3.3.4.	Badanie właściwości chemicznych i elektronowych	95
5.3.4.	Wpływ zawartości wody w zolu na powstawanie defektów	100
5.3.4.1.	Receptura zoli.....	100
5.3.4.2.	Badanie topografii powierzchni	102
5.3.4.3.	Badanie właściwości chemicznych i elektronowych	104
6.	Podsumowanie	111
	Dodatek A – Część badań wstępnych	114
	Dodatek B – Dorobek naukowy	117
	Dodatek C – Wykaz skrótów	121
	Dodatek D – Spis ilustracji	123
7.	Referencje.....	126

1. Założenia i cele pracy

1.1. Wstęp

Współczesny rozwój technologii, szukanie nowych innowacyjnych materiałów przyszłości stawia przed naukowcami i inżynierami szereg wyzwań i problemów. Rosnący popyt na zaawansowane materiały np. dla energii odnawialnej, czy zapotrzebowanie na bezpieczne oraz zrównoważone produkty wymaga ich świadomego projektowania oraz wytwarzania. Na szczególną uwagę zasługują materiały, które w jednym chociaż wymiarze nie przekraczają 100 nanometrów. Nanomateriały (bo o nich mowa) dzięki nanoskali mogą otrzymywać wyjątkowe właściwości, co może prowadzić do ciekawych i nowatorskich zastosowań w wielu gałęziach nauki i przemysłu.

Interesujące z punktu widzenia inżynierii oraz fizykochemii są cienkie warstwy tlenków metali, które można wytwarzać w dobrej jakości, natomiast niskim nakładem kosztów. Charakteryzują się one szerokim zakresem zastosowań. Wśród nich, tlenek glinu jest związkiem niedrogim o ciekawych właściwościach. Wykorzystanie tlenku glinu jako materiału funkcjonalnego sprawia, że kluczowe staje się poznanie jego właściwości fizykochemicznych oraz elektronowych. W efekcie nanoskali nawet niewielkie modyfikacje mogą silnie wpływać na zmianę tych właściwości np. poprzez wprowadzenie defektów strukturalnych, czy chemicznych.

Projektowanie materiałów do precyzyjnych zastosowań jest obecnie priorytetem, ze względu na koszty, zużycie surowców oraz czas realizacji procesu wdrażania nowych rozwiązań technologicznych. Skuteczne projektowanie nowoczesnych materiałów wymaga dogłębnego poznania podstawowych właściwości oraz zachodzących procesów w materiale, zwłaszcza roli defektów, które mogą te właściwości modyfikować. Takie podejście pozwala obniżyć koszty, udoskonalić materiały oraz optymalizować technologie.

1.2. Aktualny stan wiedzy

Metod otrzymywania wysokiej jakości cienkich warstw tlenku glinu jest wiele, m.in. grupa metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD, z ang. *Chemical Vapour Deposition*) [1, 2, 3, 4, 5, 6], wywodząca się z CVD – metoda osadzania warstw atomowych (ALD, z ang. *Atomic Layer Deposition*) [7, 8, 9], czy grupa metod fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD, z ang. *Physical Vapour deposition*) [10, 11, 12, 13, 14], a także metoda zolowo-żelowa (przegląd poniżej). Jedynie ta ostatnia jest metodą niskokosztową, pozostałe wymagają warunków próżniowych, wysokich temperatur czy długiego czasu procesu, kosztownych odczynników lub bardzo drogiej i skomplikowanej aparatury.

Przygotowanie transparentnego zolu tlenku glinu zaproponował B. Yoldas [15, 16], na podstawie jego prac, powstało wiele zmodyfikowanych receptur, opartych na prekursorach organicznych m.in. sec-butoksyglanu glinu (ASB, z ang. aluminium tri-sec-butoxide) [17, 18, 19, 20, 21] czy izopropoksyglanu glinu (AIP, aluminium isopropoxide) [22, 23, 24, 25] oraz nieorganicznych solach glinu, np. chlorku glinu, czy azotanu (V) glinu [26, 27, 28]. Do stabilizacji zolu wykorzystuje się związki chelatujące m.in. acetyloaceton, β -diketony, β -ketoestry [29], natomiast kwasem reguluje się odczyn pH, który ma istotny wpływ na punkt żelowania [15, 30, 31]. Zole najczęściej osadzane są poprzez metodę zanurzeniową (dip-coating) [32, 33, 34, 35, 36] oraz poprzez rozwirowanie (spin-coating) [18, 22, 29, 37, 38].

Warstwy zolowo-żelowe były badane głównie pod kątem właściwości strukturalnych [37, 39, 40], optycznych [36, 39, 41, 42], elektrycznych [18, 22, 38, 43], mechanicznych [28, 35], chemicznych – jako powłoki antykorozyjne, ochronne [24, 41, 44, 45], hydrofobowe [32] lub w zastosowaniach katalitycznych [34, 46] czy sensorowych [20, 30, 47, 48]. W cytowanych pracach pomijano wpływ i obecność defektów punktowych na właściwości, a ewentualny opis wpływu defektów/wad ograniczał się do skali makroskopowej [21, 25, 30, 32, 44]. Przykładem jest praca De Visschere i in. [43], w której autorzy wspominają, że przewodnictwo elektryczne związane jest z wadami wynikającymi ze skaży materiału.

Niestechiometryczny skład powłok zolowo-żelowych wynikający z niedoboru atomów tlenu jest rzadko poruszany w literaturze, a badania z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronowej pojawiają się głównie w kontekście identyfikacji składu powierzchni [18, 28, 35, 37, 49]. W pracy Xia i in. [50] zauważono że zmiana gęstości prądów upływu może być związana

z obecnością grup hydroksylowych lub wakansów tlenowych, co potwierdzono za pomocą spektroskopii fotoelektronowej. Podobne obserwacje poczynili Tan i in. [51] wskazując, że różnice w gęstości prądu upływu wynikają z procesu technologicznego wytwarzania cienkich warstw zolowo-żelowych, co może sugerować ich skład niestechiometryczny. Gęstość prądu upływu może wynikać z powstawania nośników ładunku generowanych termicznie, które tworzą się w wyniku zmian struktury krystalicznej cienkiej warstwy. Ponadto wartości prądu upływu maleją wraz ze wzrostem temperatury spiekania, a rosną wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej – przedstawiają w pracy Bu i in. [52] dla amorficznych warstw zolowo-żelowych. Natomiast w pracy Hu i in. [53] zauważono, że wartość optycznej przerwy energetycznej amorficznej cienkiej warstwy jest mniejsza niż w kryształach, co może wskazywać na istnienie dodatkowych poziomów defektowych w paśmie wzbronionym. Autorzy zwrócili także uwagę, że zmiana gęstości prądów upływu w polu elektrycznym sugeruje obecność ładunków przestrzennych uwięzionych w warstwie.

Defekty punktowe cienkich warstw zolowo-żelowych tlenku glinu były omawiane w kontekście ich roli w procesach dyfuzji sieciowej. Powlekanie stopów cienką warstwą zolowo-żelową znacząco ogranicza szybkość utleniania metalu, przy czym transport atomów tlenu odbywa się do wewnątrz, z metalu na powierzchnię i zachodzi głównie poprzez defekty punktowe [24, 48, 54]. W przypadku warstw otrzymanych metodą ALD główną rolę w zmianie szerokości przerwy energetycznej odgrywa przesunięcie dna pasma przewodnictwa w zależności od formy krystalicznej tlenku glinu [55].

Jednakże w literaturze obecność defektów w cienkich warstwach zolowo-żelowych tlenku glinu rozpatrywana jest głównie w kontekście warstw domieszkowanych [56, 57], podczas gdy zagadnienie wpływu, czy obecności defektów w warstwach bez domieszek pozostaje w dużej mierze pomijane.

Identyfikacja defektów w literaturze opiera się głównie na modelowaniu komputerowym. Jednym z ważniejszych defektów punktowych w tlenku glinu są wakanse tlenowe V_O , które są najczęściej występującym defektem punktowym, podobnie jak w tlenkach o szerokiej przerwie energetycznej i wysokiej stałej dielektrycznej (z ang. high-K) [58, 59, 60, 61, 62]. Wakanse tlenowe w amorficznym tlenku glinu mogą się przegrupowywać strukturalnie ponieważ asymilują strukturę defektu i powodują delokalizację powiązanych poziomów defektowych. Niedobór tlenu w strukturze prowadzi do niestechiometryczności tlenku, w

którym tlen występuje w postaci jonu O^{2-} [63]. Amorficzny tlenek glinu zawiera znaczną gęstość ładunków ujemnych. Proces ładowania, jak i rozkład energii pułapek odpowiedzialnych za ujemne ładowanie warstw wynika z kompensacji ujemnie naładowanych defektów (O_i – tlen międzywęzłowy oraz V_{Al} – wakans glinu) z dodatnio naładowanymi (V_O i Al_i – glin międzywęzłowy) [64]. W odmianie $\alpha-Al_2O_3$ V_O jest naładowany w pewnym zakresie poziomu Fermiego, mimo to, może wprowadzać poziomy defektowe, które mogą indukować pułapki brzegowe w pobliżu granicy międzyfazowej [65]. Wakanse tlenowe w krystalicznej fazie mogą powodować powstawanie prądów upływu, wprowadzać pułapki graniczne (z ang. *border traps*) lub wiązania wiszące (z ang. *dangling bonds*). [60, 65]. Natomiast dyfuzja sieciowa tlenu może zachodzić poprzez migrację V_O [66]. W pracy Zhang i in. [67] wyznaczyli energię tworzenia wakansów w odmianie $\alpha-Al_2O_3$, która dla V_O jest znacznie wyższa niż dla wakansów glinu V_{Al} . Nie zawsze wakans tlenowy V_O jest wymieniany w literaturze jako najczęstszy defekt punktowy. Analizując stan naładowania defektów w $\alpha-Al_2O_3$ zauważono, że najbardziej stabilnymi defektami są: ujemnie naładowany wakans glinu V_{Al}^{3-} oraz neutralny wakans tlenu V_O^0 [68]. Różne stany naładowania defektów punktowych są analizowane w kilku pracach [59, 64, 68, 69], również pod kątem przechodzenia stanów ładunkowych (z ang. *charge-state transition level*) [65, 70]. Odmiana $\gamma-Al_2O_3$ jest jedną ze słabiej zbadanych struktur, do dzisiaj trwają dyskusje co do ostatecznej budowy przestrzennej tej odmiany, tym bardziej trudność stanowi lokalizacja wakansów (zarówno energetyczna jak i przestrzenna) [70, 71, 72]. Przykładowo, Rudolph i in. [72] proponują zdefektowaną strukturę spinelu, w którym dominują granice antyfazowe i rotacyjne, powodujące przemieszczenie się kationów Al^{3+} w sieci krystalicznej (poszerzenie niektórych refleksów dyfrakcyjnych), przy niezmiennych pozycjach anionów O^{2-} . Różne lokalne środowiska koordynacyjne mogą wpływać na lokalną strukturę elektronową i wpływać na właściwości elektronowe, w amorficznym tlenku [73], czy w odmianie gamma [74, 75].

W pracy Kim i in. [76] symulowano analizę złączy tunelowych $Al/AlO_x/Al$, które na granicy faz są amorficzne. Autorzy wykazali, że efektywna grubość części izolacyjnej złącza może różnić się od pozornej grubości fizycznej. Efektywna grubość tlenku może wynosić zaledwie kilka monowarstw, a znaczna część obszaru międzyfazowego zawiera atomy glinu o niższej niż typowa liczbie koordynacyjnej (z ang. *under-coordinated atom*), które mogą przewodzić prąd. Cornette i in [77] badali właściwości elektronowe na granicy faz i wykazali, że praca wyjścia wzrasta w wyniku przeniesienia ładunku z międzyfazowej warstwy metalu do warstwy tlenku.

Obliczenia DFT w złączu Al_2O_3 /metal wskazują, że antystrukturalne defekty w pobliżu granicy międzyfazowej generują poziomy energetyczne w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego i w połowie przerwy energetycznej, co sprzyja powstawaniu defektów międzyfazowych odpowiedzialnych za transport ładunku na granicy tlenek–metal [78, 79]. Inne prace analizują lokalizację dodatkowych poziomów defektowych ze względu na obecność domieszek lub zanieczyszczeń, które mogą służyć jako centra pułapkowania elektronów [80, 81]. Kulchin i in. [82] stwierdzili istnienie stanów wzbudzonych w szerokopasmowym tlenku glinu, a Fang i in. [83] analizowali obecność elektronów na orbitalach 3s tlenu, które wpływają na szerokość przerwy energetycznej.

Pomimo wielu badań wciąż nierozwiązane są kwestie jednoznacznej interpretacji roli defektów w różnych formach krystalograficznych. Podobnie, pomimo wielu badań nad Al_2O_3 , pełne zrozumienie zachowania i wpływu defektów na zmianę właściwości fizykochemicznych (w szczególności elektronowych), zwłaszcza w warunkach amorficznych i na granicach faz, nadal wymaga dogłębnej analizy. Istnieją rozbieżności co do dominujących typów defektów międzywęzłowych, a defekty antystrukturalne (z ang. *antisite defect*) są jeszcze słabiej zbadane [68]. Nie w pełni zidentyfikowane są mechanizmy wyjaśniające wpływ poszczególnych defektów na transport ładunku [78], co sprawia, że struktura elektronowa cienkiej warstwy tlenku glinu wciąż nie jest w pełni zbadana i opisana.

1.3. Motywacja

Wykorzystanie tlenku glinu jako nowoczesnego i funkcjonalnego materiału, wymaga dogłębnego poznania jego elektronowych, chemicznych oraz strukturalnych właściwości. W ultracienkich warstwach nawet drobne zmiany, takie jak natywna obecność lub celowe wprowadzenie defektów strukturalnych, mogą znacząco wpływać na właściwości materiału. Generowanie dodatkowych poziomów energetycznych w przerwie energetycznej lub blisko krawędzi pasma walencyjnego może zmieniać charakter materiału i pośrednio wpływać na wydajność urządzenia. Zatem, zrozumienie tych zjawisk ma kluczowe znaczenie dla dalszego rozwoju zastosowań tlenku glinu w mikro- i nanoelektronice [60, 64, 65], w tym w ogniwach słonecznych [84], w zastosowaniach optycznych, [61, 82], czy przy ochronie przed korozją [66, 69]. Weryfikacja zasadności podejmowanych przytoczonych powyżej badań wymaga ponadto przeprowadzenia kompleksowego opisu struktury energetycznej tlenku glinu, uwzględniając zarówno jej ogólne właściwości oraz wpływ defektów strukturalnych, które wprowadzają dodatkowe poziomy energetyczne, a zatem mogą znacząco modyfikować strukturę pasmową cienkiej warstwy. Dobrym narzędziem do badania właściwości fizykochemicznych cienkich warstw jest spektroskopia fotoelektronowa (PES, z ang. *Photoelectron Spectroscopy*), która pozwala badać powierzchnię materiałów, skład i otoczenie chemiczne powierzchni, stopnie utlenienia pierwiastków, poziomy energetyczne oraz właściwości elektronowe. Natomiast Teoria funkcjonału gęstości (DFT) stanowi jedno z najważniejszych narzędzi do opisu struktury elektronowej materiałów, ponieważ pozwala na wyznaczanie energii defektów, czy gęstości stanów elektronowych. Metoda DFT może znacząco ułatwić interpretację danych eksperymentalnych, dostarczając dodatkowych informacji teoretycznych i pozwalając na pełniejsze wyjaśnienie mechanizmów leżących u podstaw badanych procesów.

Osadzanie cienkich warstw metodą zolowo-żelową jest dobrą alternatywą dla metod drogich (ALD, PVD, CVD), wymagających drogiej, specjalistycznej i skomplikowanej aparatury oraz warunków próżniowych. Jest to metoda, która jest stosunkowo tania, pozwalająca precyzyjnie określić skład chemiczny zolu np. poprzez dobór prekursora lub ilościową kontrolę roztworu wyjściowego. Technika zolowo-żelowa nie wymaga wysokoenergetycznych nakładów czy drogiego sprzętu, a wytworzone warstwy są wysokiej jakości. Stosowanie zolowo-żelowych materiałów wymaga zapewnienia powtarzalności procesu technologicznego oraz stabilności parametrów wytwarzanych warstw.

Wobec tego, motywacją do podjęcia tematu jest zarówno przytoczony powyżej potencjał aplikacyjny badanych materiałów w wielu sektorach inżynierii, przemysłu czy technologii, jak i chęć pogłębienia wiedzy na temat wpływu parametrów wytwarzania warstw na rodzaj tworzenia się defektów strukturalnych. Natomiast wykorzystanie spektroskopii fotoelektronowej w połączeniu z modelowaniem metodami chemii kwantowej może przyczynić się do dogłębniejszego rozumienia powstawania defektów. Pozwoli to w przyszłości na precyzyjne projektowanie materiałów do konkretnych zastosowań.

1.4. Cele i tezy pracy doktorskiej

Celem doktoratu jest optymalizacja procesu wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu poprzez kontrolę oraz modyfikację defektów strukturalnych i chemicznych wpływających na zmianę właściwości fizykochemicznych oraz elektronowych cienkiej warstwy.

W pracy skupiłam się na niskokosztowym wytwarzaniu cienkich warstw wykorzystując metodę zolowo-żelową oraz na określeniu wpływu poszczególnych defektów na właściwości tych warstw poprzez kompleksową ich charakterystykę. Poznając zależności między defektami a właściwościami warstw można ukierunkować proces technologiczny na wytwarzanie warstw o zadanych własnościach.

Jako główne metody pomiarowe badające powierzchnię materiału wykorzystałam spektroskopię fotoemisyjną – spektroskopię fotoelektronową w zakresie promieniowania X oraz UV – odpowiednio XPS oraz UPS, z angielskiego *X-ray photoelectron spectroscopy* oraz *Ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Topografię warstw analizowałam za pomocą mikroskopii sił atomowych, AFM, z angielskiego *atomic force microscopy*. Dane eksperymentalne były uzupełniane danymi teoretycznymi symulowanymi metodami chemii kwantowej.

Tezy pracy doktorskiej:

- ☑ Odpowiednia technologia wytwarzania cienkiej warstwy tlenkowej, umożliwia kontrolę struktury energetycznej powierzchni oraz podpowierzchni cienkiej warstwy.
- ☑ Kontrolowanie defektów strukturalnych, umożliwia dostosowywanie właściwości fizycznych i chemicznych tlenku, poprzez tworzenie dodatkowych defektowych poziomów energetycznych.
- ☑ Możliwe jest wytwarzanie sterowalnej defektami technologicznej kontroli właściwości cienkiej warstwy tlenkowej w celu uzyskania materiałów dedykowanych do konkretnych zastosowań.

2. Wstęp teoretyczny

2.1. Tlenek glinu

Al_2O_3 (tlenek glinu, tritlenek diglinu), znany również jako alumina – w nomenklaturze INCI, czyli międzynarodowego nazewnictwa składników kosmetyków (z ang. *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*), jest jednym z najważniejszych związków nieorganicznych glinu, który występuje powszechnie w przyrodzie i odgrywa kluczową rolę w przemyśle chemicznym, materiałowym, elektronicznym i wielu innych dziedzinach. Ze względu na swoje właściwości oraz obecność licznych form polimorficznych, związek ten stanowi materiał o wysokim potencjale aplikacyjnym. Zainteresowanie naukowców tlenkiem glinu ma długą historię, jednak wciąż uważany jest za materiał złożony, nie w pełni poznany [85]. Szeroko stosowany w różnych gałęziach przemysłu, począwszy od technologii „czystej energii” [84], poprzez zastosowanie w mikroelektronice [86, 87, 88], optyce [89, 90], separacji cząstek [91, 92], katalizie [93], po materiały biomedyczne [94] antykorozyjne i ochronne o wysokich właściwościach tribologicznych [89, 95, 96, 97].

Głównym źródłem glinu oraz tlenku glinu w przyrodzie jest boksyt. Jest to ilasta skała osadowa, która składa się z mieszaniny kilku minerałów, w których skład wchodzi hydroksotlenki (zawierają jony O^{2-} i OH^-) oraz wodorotlenki (zawierają grupę OH^-) glinu w różnych odmianach krystalograficznych, takich jak bemit [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$], diaspor [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] i gibbsyt [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. Boksyt jest szeroko rozpowszechniony na świecie, ale najbardziej w regionach tropikalnych oraz subtropikalnych, gdzie występuje intensywne wietrzenie skał glinokrzemowych. Największe zasoby znajdują się m.in. w Australii, Brazylii, Afryce, czy Chinach. Natomiast w postaci tlenku naturalnie występuje jako korund, czyli odmiana alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), jest to również najtwardsza po diamencie substancja naturalna – twardość 9 w skali Mohsa [98]. Czysty korund jest bezbarwny, ale w obecności domieszek innych metali barwi się intensywnie. Do szlachetnych odmian korundu należą rubin i szafir. Rubin swój czerwony kolor zawdzięcza niewielkiej ilości jonów chromu w sieci krystalicznej, które zastępują jony glinu, natomiast szafir jest najczęściej niebieski (często definiowany jako inne kolory niż czerwony) dzięki jonom tytanu. Natomiast jony żelaza odpowiadają za spektrum barw od żółci do ciemnobrunatnej, a nawet czarnej. [Tab. 2.1](#) przedstawia typowe przejścia fazowe

wodorotlenków i hydroksotlenków przez metastabilne fazy do stabilnej termicznie odmiany $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

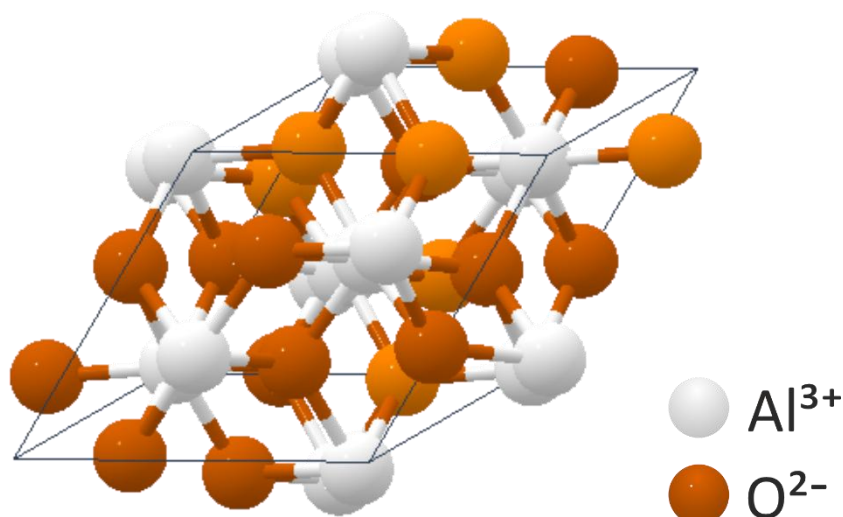
Tab. 2.1 Przemiany fazowe do stabilnej fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Wodorotlenek / hydroksotlenek		fazy przejściowe Al_2O_3	faza końcowa
$\alpha\text{-AlOOH}$	diaspor	bezpośrednio	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ~1000–1200 °C
$\gamma\text{-AlOOH}$	bemit	$\gamma\text{-}/\delta\text{-}/\theta\text{-}$	
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	gibbsyt	$\chi\text{-}/\kappa\text{-}$	
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	bayerit	$\chi\text{-}, \eta\text{-}, \gamma\text{-}$	
Al(OH)_3	amorficzny	$\gamma\text{-}/\delta\text{-}/\theta\text{-}$	

Z odmian tlenku glinu największe znaczenie mają: odmiana alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) oraz postać amorficzna ($a\text{-Al}_2\text{O}_3$). Inne fazy tlenku glinu, które są metastabilne to: δ , η , θ , χ i $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al_2O_3 w różnych fazach różni się układem krystalograficznym oraz właściwościami fizycznymi i chemicznymi:

☒ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund)

Najbardziej stabilna termicznie forma tlenku glinu. Występuje w układzie trygonalnym (romboedrycznym) o przypisanej grupie przestrzennej R-3c (Rys. 2.1) i cechuje się uporządkowaną strukturą, w której kationy glinu są oktaedrycznie skoordynowane z sześcioma anionami tlenu, i zajmują dwie trzecie miejsc oktaedrycznych, natomiast aniony tlenu są zbliżone do ścisłego heksagonalnego upakowania [⁹⁹, ¹⁰⁰]. Struktura ta odpowiada za dużą gęstość (3,98 g/cm³) i twardość tego materiału. Charakteryzuje się wysokim przewodnictwem cieplnym (30 W/mK) oraz wysoką względną przenikalnością elektryczną (8.5-9.0) oraz wysoką odpornością chemiczną [¹⁰¹, ¹⁰²].



Rys. 2.1 Prymitywna komórka R-3c.

☑ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Faza γ (gamma) Al_2O_3 jest fazą metastabilną i występuje w układzie krystalograficznym regularnym (kubiczny, typ spinelu lub spinelu zdefektowanego), grupa przestrzenna $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Jej struktura jest mniej uporządkowana niż struktura α , a glin występuje zarówno w pozycjach oktaedrycznych, jak i tetraedrycznych. Dokładna budowa nie jest poznana, istnieją przede wszystkim rozbieżności co do rozmieszczenia wakansów w pozycjach okta- czy tetraedrycznych [103, 104]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą i porowatością, dlatego jest szeroko stosowana jako nośnik katalizatorów. Powstaje w niższych temperaturach niż faza alfa 700-800 °C, a przy dalszym ogrzewaniu ulega przemianom fazowym, przechodząc przez pośrednie formy δ , θ aż do formy α . Faza γ jest aktywna chemicznie i katalitycznie, co jest przypisywane kwasowym centrom powierzchniowym i zdefektowanej strukturze [105].

☑ δ, η, θ i $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$

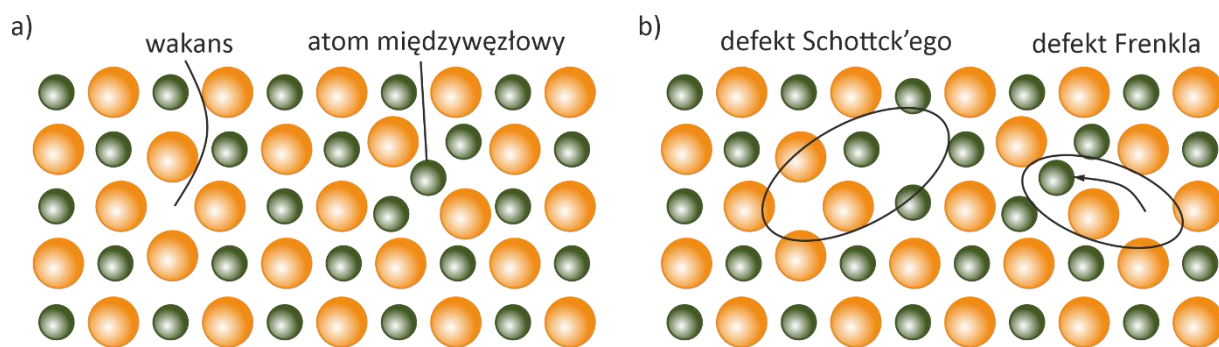
Są to formy metastabilne, które mogą powstawać przejściowo podczas termicznej przemiany do korundu. Różnią się układami krystalograficznymi oraz stopniem uporządkowania struktury. $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ posiada strukturę podobną do fazy α , jednak jony glinu rozmieszczone są zarówno oktaedrycznie jak i tetraedrycznie. Otrzymywany jest w procesie osadzania metodą CVD, rzadko spotykany w przyrodzie [106]. $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ma strukturę podobną do monoklinicznej, zbliżonej do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, i jest często uznawana za pośredni etap w transformacji z fazy γ do α [104].

2.2. Defekty

W idealnym kryształ, wszystkie atomy są rozmieszczone w sposób regularny i uporządkowany, zgodnie z ustalonym modelem sieci krystalicznej. W rzeczywistości, idealne kryształy nie istnieją, a w każdym rzeczywistym kryształ występują zaburzenia, zwane defektami sieci krystalicznej. Defekty stanowią szczególny element badań nad strukturą materiałów, gdyż istotnie wpływają na ich właściwości. Co więcej, kontrolowane wprowadzanie defektów może prowadzić do modyfikacji właściwości materiału, umożliwiając tym samym dostosowanie materiału do nowych zastosowań.

2.2.1. Defekty punktowe

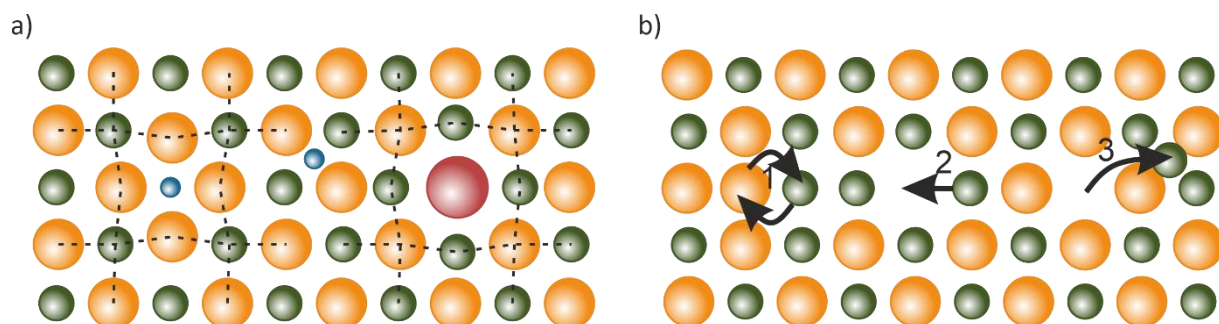
W skali atomowej, jednym z podstawowych typów defektów są defekty punktowe, które obejmują zaburzenia lokalne, ograniczone do pojedynczych atomów lub niewielkich grup atomów w sieci. Defekty punktowe powstają, gdy w sieci pojawia się luka, czyli brak atomu w miejscu zgodnym z modelem sieci, zwanym wakansem. Drugim rodzajem defektu jest atom międzywęzłowy, czyli dodatkowy atom w pozycji międzywęzłowej, a więc poza właściwym miejscem w sieci krystalicznej. [Rys. 2.2 a\)](#) ilustruje schematycznie oba typy defektów punktowych. W sieci zbudowanej z wiązań jonowych występują dwa rodzaje jonów (kationy i aniony), wtedy definicja defektów punktowych bywa rozszerzana o defekt Schottky'ego oraz defekt Frenkla. Defektem Schottky'ego ([Rys. 2.2 b\)](#)) nazywamy jednoczesny brak kationu i anionu w sieci zbudowanej z jednowartościowych jonów. W defekcie Schottky'ego nie zmienia się ładunek, gdyż ilościowo liczba wakansów kationów równa się liczbie wakansów anionów, maleje natomiast gęstość ciała stałego [¹⁰⁷]. Możemy spotkać również definicję defektu Schottky'ego jako definicję wakansu (wg. C. Kittla [¹⁰⁸]: „Defekt Schottky'ego w doskonałym kryształ możemy wyobrazić sobie jako przeniesienie atomu z węzła sieci leżącego w głębi kryształu do węzła, który leży na jego powierzchni”). Defekt Frenkla ([Rys. 2.2 b\)](#)) powstaje, gdy kation lub anion przesuwa się w pozycję międzywęzłową, tworząc parę: wakans i atom międzywęzłowy. To podwójne zaburzenie sieci nie wpływa na gęstość ciała stałego, ani nie zmienia ładunku materiału.



Rys. 2.2 a) Wakans oraz atom międzywęzłowy b) defekty Schottck'ego oraz Frenkla.

Odstępstwo od idealnej sieci stanowi również obecność domieszek (pokazane na Rys. 2.3 a)), które mogą zastępować atomy w sieci lub układać się w pozycjach międzywęzłowych. Poza wpływem na skład chemiczny, obce atomy powodują dodatkowe naprężenia sieci krystalicznej ze względu na różnice w promieniach atomowych w stosunku do atomów bazowych.

Rys. 2.3 b) przedstawia trzy podstawowe mechanizmy dyfuzji atomów w sieci prowadzące do powstawania defektów. Migracja defektów może następować w trakcie drgań cieplnych w sieci, a ilość defektów rośnie wraz z temperaturą, gdyż rośnie amplituda tych drgań. Dyfuzja może odbywać się poprzez przechodzenie atomu lub jonu w pozycję międzywęzłową lub przez wakanse. W stanie równowagi termicznej wakanse lub atomy domieszkowe są rozmieszczone równomiernie.



Rys. 2.3 a) Atomy obce, b) mechanizm dyfuzji: 1 zamiana miejscami (defekt antypołożeniowy), 2 migracja poprzez luki sieci 3 migracja poprzez położenia międzywęzłowe.

2.2.2. Centra defektowe

Defektami sieci krystalicznej są również pułapki elektronowe i dziurowe. Są to centra, w których mogą zostać uwięzione nośniki ładunku – elektrony lub dziury, czyli stan energetyczny nie zajęty przez elektron. Może być to spowodowane obecnością domieszki lub rodzimego zaburzenie ciągłości sieci. Pułapki generują dodatkowe poziomy energetyczne w paśmie wzbronionym. Pułapki płytkie z reguły znajdują się w niewielkiej odległości od wierzchołka pasma walencyjnego (poziom akceptorowy) lub dna pasma przewodnictwa (poziom donorowy). Natomiast pułapki głębokie najczęściej położone są głębiej w przerwie energetycznej, ich energia jonizacji jest znacznie większa od energii jonizacji poziomów płytkich. Mogą to być zarówno centra rekombinacyjne jak i pułapki nośników ładunków. W przypadku materiałów tlenkowych, takich jak Al_2O_3 , pułapki elektronowe są często związane z wakansami tlenowymi – centrami F, czyli elektronami uwięzionymi w miejscach po usuniętych ujemnych anionach tlenkowych [109]. Z kolei pułapki dziurowe mogą być związane z obecnością domieszek lub lokalnymi zaburzeniami symetrii sieci krystalicznej [110].

Stany pułapkowe mogą silnie wpływać na właściwości elektronowe (np. ruchliwość nośników), optyczne, czy luminescencyjne materiału. Powolne ładowanie lub rozładowanie pułapek może prowadzić do zmiennej w czasie odpowiedzi elektrycznej dielektryka, czyli jego degradacji. Natomiast struktura krystaliczna i stopień uporządkowania materiału wpływają istotnie na liczbę i typ dostępnych stanów pułapkowych, co obserwujemy np. w różnicach między fazą amorficzną, γ - i α - Al_2O_3).

2.2.3. Dyslokacje

Dyslokacje to liniowe defekty struktury krystalicznej, które odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu właściwości mechanicznych materiałów, takich jak wytrzymałość, plastyczność czy twardość. Są to zaburzenia regularnego ułożenia atomów w sieci krystalicznej, rozciągające się wzdłuż określonego wektora w kryształ. Obecność dyslokacji umożliwia plastyczne odkształcenie materiału przy znacznie mniejszych naprężeniach, niż byłoby to możliwe w idealnym kryształ pozbawionym defektów.

Wyróżnia się przede wszystkim dwa podstawowe typy dyslokacji: dyslokacje krawędziowe i dyslokacje śrubowe. W dyslokacji krawędziowej, do idealnej struktury

krystalicznej wprowadzona jest dodatkowa płaszczyzna atomów (płaszczyzna poślizgu), co powoduje lokalne zaburzenie ułożenia sąsiednich atomów. Linia dyslokacji przebiega wzdłuż płaszczyzny poślizgu, a kierunek wektora Burgersa (tj. wektora przesunięcia dyslokacji) jest prostopadły do kierunku poślizgu. Natomiast dyslokacja śrubowa powstaje wskutek przesunięcia części kryształu względem siebie wzdłuż pewnej płaszczyzny, tak że atomy tworzą spiralne ułożenie wokół osi dyslokacji. W tym przypadku wektor Burgersa jest równoległy do linii dyslokacji.

W kryształach rzeczywistych natomiast spotyka się głównie dyslokacje mieszane, które zawierają zarówno składową krawędziową, jak i śrubową. Dyslokacje mogą przemieszczać się w odpowiedzi na działające naprężenia, co prowadzi do trwałych odkształceń materiału.

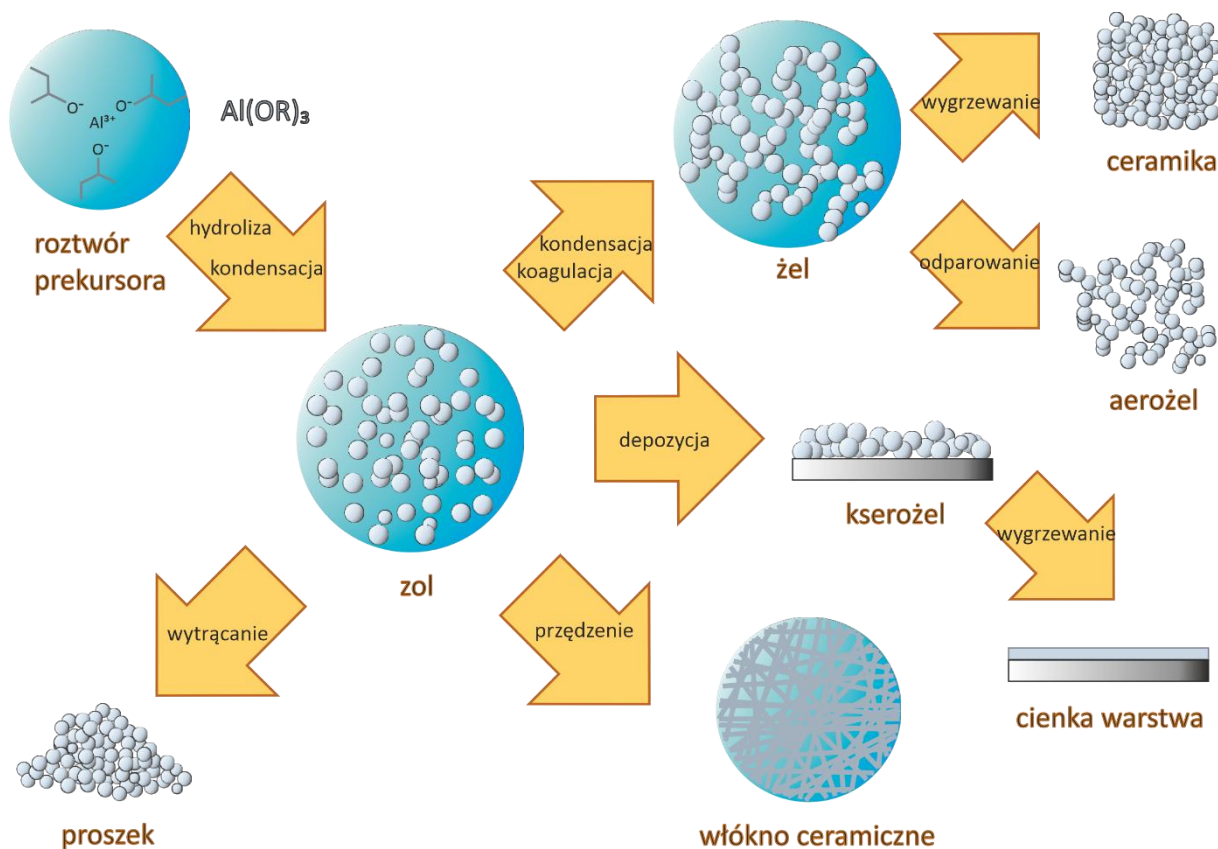
W warstwach zolowo-żelowych dyslokacje mogą powstawać podczas suszenia czy wygrzewania warstwy, gdyż w wyniku skurczu materiału dochodzi do powstawania naprężeń w strukturze, szczególnie jeżeli warstwa jest nakładana na materiał o innym współczynniku rozszerzalności cieplnej. Dodatkowo, przejścia pomiędzy fazami podczas wygrzewania i związany z nimi wzrost ziaren, również może powodować powstawanie dyslokacji.

2.2.4. Powierzchnia

Powierzchnia kryształu znacząco różni się od jego objętości (z ang. *bulk*), ponieważ w jej obrębie dochodzi do przerwania periodyczności sieci krystalicznej. Atomy znajdujące się na powierzchni mają zredukowaną liczbę koordynacyjną, co skutkuje występowaniem niewysyconych wiązań (z ang. *dangling bonds*) oraz prowadzi do zwiększenia energii powierzchniowej. W celu minimalizacji energii powierzchniowej, układ dąży do lokalnego przemieszczenia atomów, co prowadzi do relaksacji lub rekonstrukcji powierzchni, czyli subtelnych przesunięć atomów względem ich idealnych pozycji w sieci. Tego typu zaburzenia struktury mogą sprzyjać powstawaniu defektów powierzchniowych, takich jak wakanse, adatomy (atomy adsorbowane na powierzchni, np. pochodzące z zanieczyszczeń), centra rekombinacyjne lub pułapki nośników ładunków, które mogą istotnie wpływać na właściwości fizykochemiczne materiału, w tym reaktywność chemiczną, przewodnictwo elektryczne oraz lokalną gęstość stanów elektronowych.

2.3. Metoda zolowo-żelowa

Metoda zolowo-żelowa (z ang. *sol-gel method*) jest prostą i tanią techniką, a zarazem stanowi istotne narzędzie w wytwarzaniu cienkich warstw. Początki tej metody sięgają XIX w., kiedy to J. J. Ebelmen (1845) zaobserwował możliwość formowania transparentnych ciał stałych z roztworów koloidalnych [¹¹¹, ¹¹²], ale dopiero w latach 30. XX w. W. Geffcken zauważył możliwość tworzenia tlenkowych warstw z zolu [¹¹³]. Natomiast za pioniera metody zolowo-żelowej uważany jest Sumio Sakka, który tę metodę rozwinął, szczególnie w kontekście kontroli struktury na poziomie molekularnym oraz przyczynił się do zrozumienia mechanizmu żelowania [¹¹⁴, ¹¹⁵]. Metoda zolowo-żelowa umożliwia kontrolę stechiometrii, w niskich temperaturach wytwarzania, a przy tym nie wymaga drogiej aparatury, co czyni ją atrakcyjną zarówno w badaniach naukowych, jak i w zastosowaniach przemysłowych. Pozwala na wytwarzanie szerokiej gamy form materiałowych — od cienkich warstw, przez monolity, aż po proszki, włókna i piany. Technika ta oferuje dużą elastyczność w projektowaniu materiałów funkcjonalnych. Rys. 2.4 przedstawia schematycznie możliwości otrzymywania materiałów na bazie zolu.



Rys. 2.4 Schemat etapów wytwarzania materiałów metodą zolowo-żelową.

2.3.1. Chemia zolu

Roztwór koloidalny (koloid) to układ dyspersyjny, w którym cząsteczki (o rozmiarach od 1 do 1000 nm) jednej substancji (faza rozproszona) są rozproszone w ośrodku dyspersyjnym (faza rozpraszająca). Jeżeli fazą rozproszoną jest ciało stałe, a fazą rozpraszającą ciecz, wtedy koloid zwany jest zolem lub żelem.

Proces zolowo-żelowy rozpoczyna się od klarownych (przeźroczystych) roztworów, co umożliwia eliminację ewentualnych zanieczyszczeń fizycznych (mogących się pojawić na poszczególnych etapach wytwarzania). Technologia zolowo-żelowa prowadzi do powstania materiałów o wysokiej czystości i jednorodności strukturalnej, a przy tym jest w wysokim stopniu powtarzalna. Zol można nakładać na duże powierzchnie, dlatego metoda ta znalazła szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu m.in. w inżynierii powierzchni, optyce, katalizie, biomateriałach i elektronice.

Metoda zolowo-żelowa opiera się na przemianach chemicznych prekursorów, czyli związków wyjściowych, z których w wyniku reakcji powstaje docelowy produkt. Prekursorami mogą być sole nieorganiczne lub związki organiczne, przede wszystkim alkoholany metali (o wzorze ogólnym $M(OR)_n$), które w warunkach odpowiedniego pH i obecności wody ulegają hydrolizie i następnie kondensacji:

☑ Hydroliza,

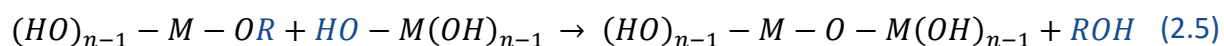
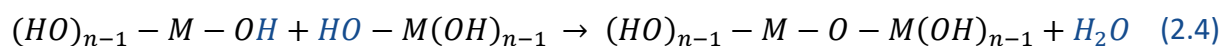
to reakcja chemiczna z udziałem cząsteczek wody. Podczas reakcji hydrolizy alkoholów metali grupa alkoksylowa (OR^-) zostaje zastąpiona grupą hydroksylową (OH^-). Wymiana grup przebiega etapowo ((2.1) oraz (2.2)). W zależności od ilości wody oraz obecności katalizatora może być całkowita (2.3):



gdzie M to atom metalu, a R to grupa alkilowa.

☑ **Kondensacja,**

polega na reakcji pojedynczych cząsteczek (monomerów), które łącząc się ze sobą tworzą większą cząsteczkę oraz cząsteczkę o niewielkiej masie np. wodę lub alkohol. W reakcji kondensacji reagować mogą zarówno grupy hydroksylowe jak i alkoksylowe (patrz (2.4) oraz (2.5)):



Podczas reakcji wytwarza się wiązanie $M - O - M$, dzięki któremu powstające cząsteczki mogą tworzyć długie łańcuchy, zarówno proste jak i rozgałęzione lub mieszane. Niewielka ilość wody spowoduje niepełną wymianę grup OR na grupy OH (nie w pełni zhydrolizowany monomer), co może skutkować mniejszym sieciowaniem zolu, gdyż będzie preferowane tworzenie się łańcuchów nierozgałęzionych [116].

☑ **Koagulacja** (*zol* → *żel*)

W miarę postępu kondensacji zwiększa się lepkość układu, aż do utworzenia żelu, czyli zaczyna tworzyć się struktura trójwymiarowa łańcuchów makrocząsteczek, usieciowana tak bardzo, że z ciekłego układu zaczyna przekształcać się w stan półpłynny lub stały. Moment w którym zol traci stabilność nazywamy punktem żelowania. Przejście zolu w żel może być spowodowane zarówno niekontrolowanym postępowaniem reakcji kondensacji, jak również łączeniem się makrocząsteczek w większe skupiska – proces koagulacji (agregacji).

Stabilność zolu zależy głównie od równowagi sił przyciągania i odpychania działających między cząstkami koloidu. Agregacji sprzyjają siły van der Waalsa wynikające z oddziaływań dipolowych. Natomiast na siły odpychania wpływają siły elektrostatyczne, pochodzące od ładunku powierzchniowego koloidu. Wokół cząsteczki tworzy się tzw. podwójna warstwa (z ang. *double layer*), która zapobiega zderzeniom cząsteczek zolu między sobą i w konsekwencji koagulacji. Innym/dodatkowym sposobem poprawy trwałości zolu jest tworzenie się warstwy ochronnej tj. bariery sterycznej (z ang. *steric barrier*) utworzonej

z cząsteczek ośrodka dyspersyjnego lub dodatku stabilizatorów (surfaktantów) czy związków chelatujących np. acetyloaceton (AcAcH). Na stabilność zolu wpływa również jego pH, które może zmienić ładunek na powierzchni cząsteczek koloidu. Stabilność zolu jest najniższa w tzw. punkcie izoelektrycznym, czyli przy takiej wartości pH, w której ładunek wypadkowy wynosi zero [¹¹⁶, ¹¹⁷].

2.3.2. Techniki osadzania warstw zolowo-żelowych

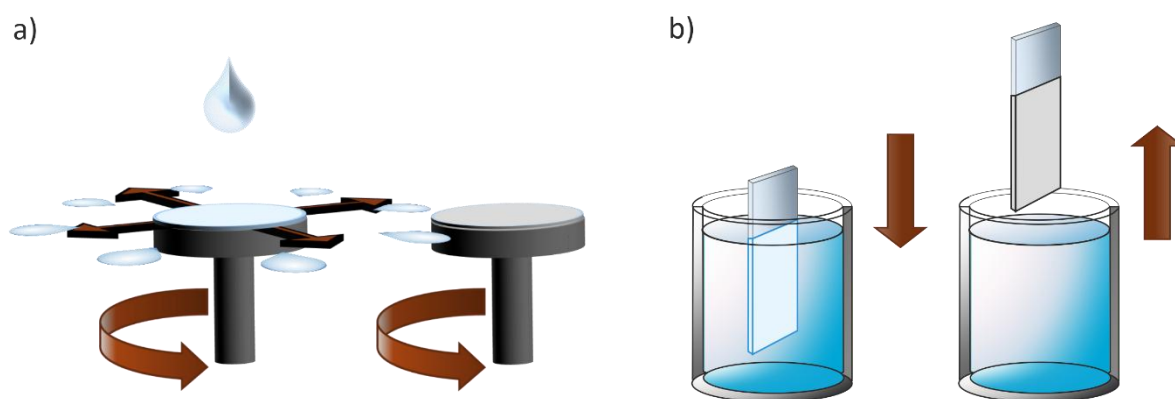
Najczęściej stosowanymi technikami nanoszenia cienkich warstw zolowo-żelowych są spin-coating oraz dip-coating, schematycznie pokazane na [Rys. 2.5](#). Dodatkowo stosowany jest spray-coating, drukowanie atramentowe (*inkjet printing*) oraz elektroforeza zolowa:

☒ Spin-coating (rozwirowanie)

Metoda polegająca na naniesieniu niewielkiej ilości zolu na środek obracającego się podłoża, które następnie rozpędza się z dużą częstotliwością (nawet do kilku tysięcy rpm czyli obr./min). Siła odśrodkowa powoduje rozprowadzenie zolu w cienką, jednorodną warstwę. Bornside i in. [¹¹⁸] zaproponowali cztery etapy procesu: i) depozycja (z ang. *deposition*) ii) rozpędzanie (*spin-up*) iii) cieniowanie rozciąganie (*spin-off*) iv) odparowanie (*evaporation*). W etapie i) nanosi się niewielką ilość zolu na nieruchome podłoże (lub przy startującym podłożu), w etapie ii) podłoże przyspiesza i zol rozprowadza się równomiernie dzięki sile odśrodkowej – ten etap trwa kilka sekund. W etapie iii) częstotliwość obrotów wzrasta, a nadmiar zolu jest odrzucany na zewnątrz i zaczyna się odparowywanie rozpuszczalnika, w tym etapie ustala się ostateczna grubość i jednorodność warstwy [¹¹⁹]. Grubość filmu zależy przede wszystkim od lepkości roztworu, częstotliwości obrotów, czasu rozwirowania, a także lotności rozpuszczalnika oraz temperatury otoczenia. Technika spin-coatingu umożliwia wytwarzanie bardzo cienkich powłok o grubości rzędu kilkudziesięciu nanometrów, które znajdują szerokie zastosowanie w mikroelektronice, optyce oraz fotonice. Metoda ta znajduje jednak zastosowanie głównie w przypadku niewielkich, płaskich podłoży, takich jak np. soczewki. Technika spin-coatingu umożliwia precyzyjną kontrolę grubości powłoki przy wysokiej powtarzalności procesu.

☑ Dip-coating (zanurzenie)

Technika polegająca na powolnym zanurzeniu podłoża (np. szkła, metalu, krzemu) w zolu, a następnie jego równomiernym wyciągnięciu z ustaloną prędkością. L. Scriven [120] podzielił tę metodę na pięć etapów: i) zanurzenie (z ang. *immersion*) ii) rozruch (*start-up*) – kiedy następuje zmiana kierunku i podłoże zaczyna być wynurzane z kąpeli, iii) osadzanie (*deposition*) – podłoże jest wynurzane z zolu, vi) osuszanie (*drainage*) v) odparowanie (*evaporation*). W wyniku działania sił lepkości i napięcia powierzchniowego na powierzchni podłoża pozostaje cienka warstwa cieczy, która następnie żeluje i wysycha, tworząc cienką warstwę. Grubość uzyskanej powłoki zależy głównie od prędkości wyciągania, lepkości zolu, stężenia prekursorów oraz warunków suszenia. Dip-coating jest prostą i taną metodą, doskonale nadającą się do pokrywania dużych, płaskich powierzchni.



Rys. 2.5 Schemat osadzania metodą a) spin-coatingu (odwirowania) oraz b) dip-coatingu (zanurzenia).

☑ Spray-coating (natryskiwanie)

Polega na rozpyleniu zolu w formie aerozolu na podłoże z wykorzystaniem dyszy (lub zestawu dysz), przez którą zol jest rozpylany za pomocą sprężonego gazu (np. powietrza, azotu) lub ultradźwięków. Może być wykonywany ręcznie lub zautomatyzowanym systemem z kontrolą ciśnienia i przepływu. W metodzie tej rozdrobnione krople cieczy osiadają na powierzchni, tworząc cienką, jednorodną warstwę. Ta technika pozwala na nanoszenie powłok na podłoża o nieregularnym kształcie oraz na dużych powierzchniach. Parametry takie jak wielkość kropli,

odległość dyszy od powierzchni i liczba przejść wpływają na jednorodność i grubość powłoki. Spray-coating jest szeroko stosowany w przemyśle, np. przy nanoszeniu powłok hydrofobowych, ogniw fotowoltaicznych lub warstw antystatycznych. Charakteryzuje się mniejszym zużyciem zolu i krótszym czasem nakładania warstwy w porównaniu do spin-coatingu, jednak może prowadzić do uzyskania powłok o większej grubości i chropowatości [121].

☒ **Drukowanie atramentowe (z ang. *Inkjet printing*)**

W technologii zolowo-żelowej jest nowoczesną metodą, która umożliwia precyzyjne nanoszenie zolu punktowo lub wzorcowo – zgodnie z wcześniej zaprojektowanym obrazem. W procesie drukowania atramentowego krople zolu (typowo o średnicy 10–50 mikrometrów) są wytwarzane i kierowane na podłoże za pomocą jednej z dwóch metod: termooptycznej (termicznej) – wykorzystującej impuls cieplny do wyrzucenia kropli, lub piezoelektrycznej, gdzie impuls ciśnienia generowany jest przez odkształcenie piezoelektryka. Zol musi mieć odpowiednią lepkość i napięcie powierzchniowe, aby mógł być rozpylany w postaci kropli przez mikrodysze drukarki. Metoda ta znajduje zastosowanie w elektronice drukowanej, biotechnologii, produkcji czujników i materiałów funkcjonalnych (np. perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne) [122].

☒ **Elektroforeza żelowa (EPD, z ang. *Electrophoretic deposition*)**

To technika osadzania cienkich warstw oraz trójwymiarowych struktur z zawiesiny koloidalnej (zolu) przy użyciu pola elektrycznego. W procesie tym wykorzystuje się zjawisko elektroforezy, czyli ruchu naładowanych cząstek zawieszonych w cieczy pod wpływem przyłożonego napięcia. Zol musi zawierać cząstki o odpowiednim ładunku i stabilności, która zwykle jest zapewniana poprzez pH lub dodatek surfaktantów. Zol umieszczany jest pomiędzy dwiema elektrodami, z których jedna jest podłożem, na którym chcemy uzyskać warstwę. Metoda EPD umożliwia tworzenie stosunkowo jednorodnych warstw o kontrolowanej grubości. Parametry takie jak czas trwania procesu, wartość przyłożonego napięcia oraz stężenie i stabilność zolu

determinują szybkość osadzania cząstek, a tym samym końcową morfologię i grubość powłoki [123].

☑ Impregnacja

Stosowana zwłaszcza w produkcji katalizatorów heterogenicznych. Polega ona na wprowadzeniu zolu do wnętrza porowatego nośnika (np. tlenku glinu, krzemionki, ceramiki, pianek metalicznych lub węglowych), gdzie dochodzi do osadzenia aktywnego składnika w strukturze porów, co prowadzi do powstania nanostrukturalnej warstwy katalitycznej lub funkcjonalnej wewnątrz matrycy. Proces impregnacji może przebiegać poprzez zanurzenie nośnika w zolu (z ang. *wet impregnation*) lub poprzez zastosowanie takiej objętości zolu, która jest precyzyjnie dopasowana do objętości porów nośnika. Takie podejście pozwala na bardziej kontrolowane rozmieszczenie substancji aktywnej, zwane impregnacją powierzchniową (z ang. *incipient wetness impregnation*) [124].

Niezależnie od metody depozycji, warstwy po procesie są suszone, a następnie wygrzewane co pozwala na usunięcie rozpuszczalnika, substancji lotnych, zanieczyszczeń, konsolidację struktury i poprawę przyczepności. Warstwy tlenkowe, ceramiczne, wygrzewane są często w bardzo wysokich temperaturach (powyżej 1000 °C), aby uzyskać odpowiednie właściwości mechaniczne i krystaliczne.

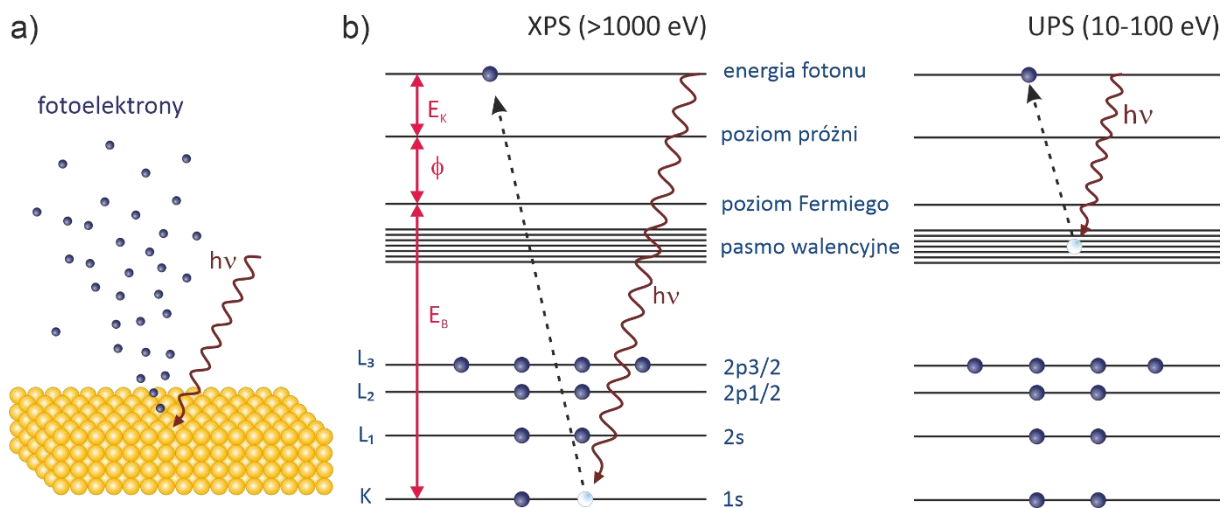
3. Techniki badawcze

3.1. Spektroskopia fotoelektronowa

3.1.1. Podstawy fizyczne

Spektroskopia fotoelektronowa (PES, z ang. *Photoelectron Spectroscopy*) jest techniką analityczną pozwalającą badać powierzchnię materiałów, skład i otoczenie chemiczne powierzchni materiałów, stopnie utlenienia pierwiastków, poziomy energetyczne oraz właściwości elektronowe. Za pioniera tej metody uważa się Kai Siegbahna, który metodę rozwinął oraz wskazał jej zastosowanie w analizie chemicznej [125]. Za swoje osiągnięcia w 1981 roku otrzymał nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki [126]. Podstawowe dwa warianty tej metody, które zostały wykorzystane do badania właściwości analizowanych próbek to: rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (XPS) oraz spektroskopia fotoelektronowa w zakresie ultrafioletu (UPS). Obie metody bazują na tym samym zjawisku, natomiast różnią się energią wzbudzenia, a co za tym idzie inną głębokością informacji (w metodzie XPS głównie z poziomów rdzeniowych, natomiast w UPS z pasma walencyjnego) – co zostanie dokładniej omówione poniżej.

W założeniu spektroskopia fotoelektronowa opiera się na efekcie fotoelektrycznym, opisanym przez Alberta Einsteina w 1905 roku [127], a odkrytym przez Heinricha Hertza w 1887 roku [128], w którym następuje emisja elektronów pod wpływem padającego promieniowania elektromagnetycznego. Padające na powierzchnię promieniowanie jest pochłaniane przez elektrony, które znajdują się w atomach naświetlanego materiału i jeśli energia padającego fotonu jest wystarczająco duża (musi pokonać pracę wyjścia materiału), może nastąpić fotoemisja elektronów z powłok (poziomów rdzeniowych lub pasma walencyjnego), schematycznie pokazane na [Rys. 3.1.](#)



Rys. 3.1 Założenia fotoemisji, a) schemat b) model pasmowy.

Wybite elektrony, zwane fotoelektronami mają określoną energię kinetyczną E_K . Możemy zatem obliczyć energię wiązania E_B wyemitowanego elektronu korzystając ze wzoru (3.1):

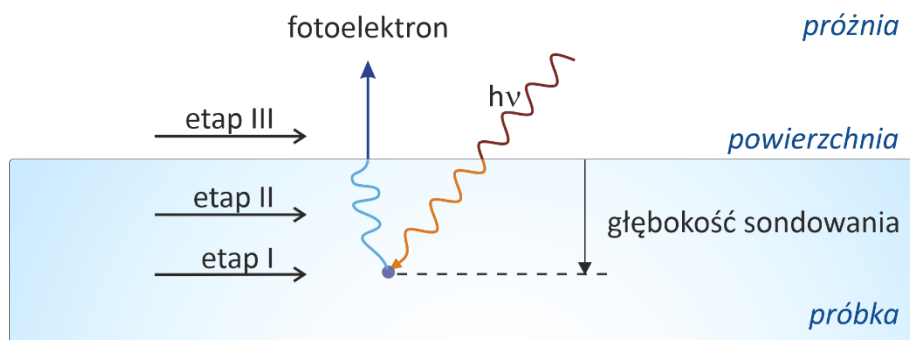
$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (3.1)$$

gdzie $h\nu$ jest energią fotoelektronów, a ϕ pracą wyjścia.

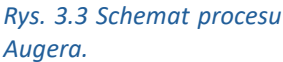
Podstawy fizyczne metody:

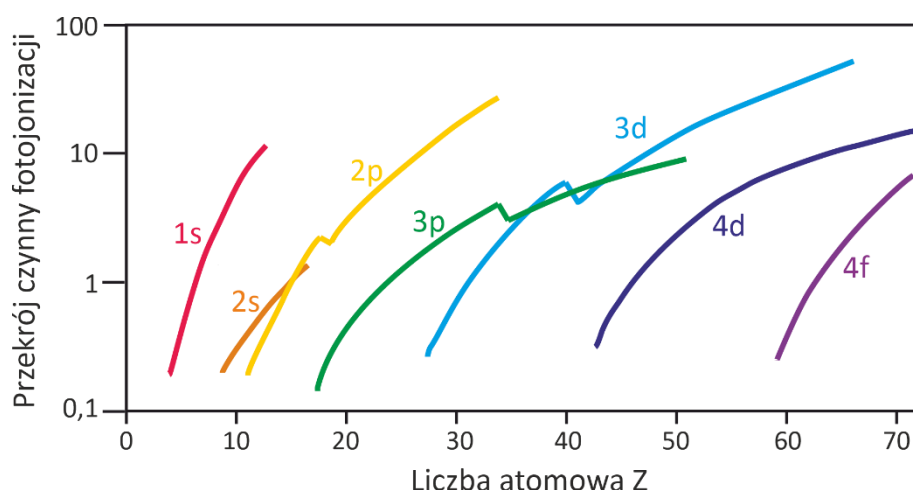
Mechanizm fotoemisji (Rys. 3.2) składa się z trzech etapów [¹²⁹, ¹³⁰, ¹³¹]:

- I. Wzbudzenie optyczne elektronu wewnątrz ciała stałego
- II. Transport wzbudzonego elektronu w kierunku powierzchni
- III. Emisja fotoelektronu z powierzchni do próżni



Rys. 3.2 Mechanizm fotoemisji.





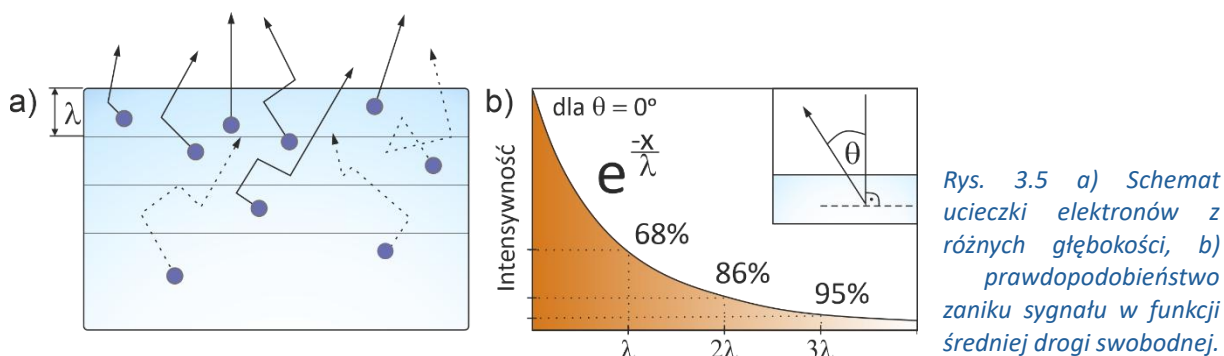
Rys. 3.4 Znormalizowane przekroje czynne fotojonizacji od liczby atomowej Z [133].

Podczas transportu ku powierzchni, fotoelektron może ulegać nieelastycznym rozproszeniom na fononach sieci oraz na elektronach walencyjnych tracąc energię (etap II). W ciele stałym zawsze dominuje jeden rodzaj rozproszeń. Rozpraszanie na fononach sieci ma niewielki wkład w ubytek energii, mimo dużej liczby zderzeń. Natomiast rozpraszanie na elektronach walencyjnych silnie zależy od energii wzbudzonego fotoelektronu [130, 131]. Dla dużych energii wzbudzonego fotoelektronu dominuje rozpraszanie na elektronach walencyjnych, co prowadzi nie tylko do emisji elektronów pierwotnych, ale również elektronów wtórnych, nieelastycznie rozproszonych jednokrotnie lub wielokrotnie. Efektem tego jest udział tych elektronów w fotoemisji, co prowadzi do podniesienia tła, szczególnie dla dużych wartości energii wiązania.

Elektrony, które wzbudzą się zbyt głęboko nie dotrą na powierzchnię, ponieważ ulegną nieelastycznemu rozproszeniu i utracą energię zanim dotrą do powierzchni. Parametrem, który określa średnią odległość, jaką elektron może przebyć w materiale, bez istotnej straty energii jest średnia droga swobodna, λ (z ang. *Inelastic mean free path*, IMFP). Dla większości ciał stałych λ wynosi od 3-5 Å przy energii kinetycznej elektronów mieszczącej się w zakresie 20 – 150 eV oraz 20 – 30 Å dla zakresu 1000 – 2000 eV [134, 135]. Prawdopodobieństwo z jakim elektron z danej głębokości zdoła opuścić ciało stałe bez istotnej straty energii, można wyliczyć ze wzoru (3.2):

$$e^{\frac{-x}{\lambda \cos(\theta)}} \quad (3.2)$$

gdzie x to głębokość, a θ to normalna kąta emisji elektronu. Głębokość pochodzenia informacji, czyli głębokość wyjścia fotoelektronu bez istotnej straty energii wynosi około 3λ . Rys. 3.5 przedstawia prawdopodobieństwo zaniku sygnału w funkcji średniej drogi swobodnej [¹³⁶, ¹³⁷]. W 1979 Seah i Dench przedstawili zależność drogi swobodnej w funkcji energii elektronów – tzw. uniwersalna krzywa, w kształcie litery „V” w skali log-log [¹³⁸], która pomaga przewidywać głębokość informacji. Średnio w zakresie promieniowania rentgenowskiego, głębokość informacji wynosi ok. 4-10 nm, natomiast dla promieniowania nadfioletowego jest jeszcze bardziej powierzchniowa – 1-3 nm.



Wzbudzony fotoelektron, który dotrze do powierzchni bez istotnej straty energii może wyemitować do próżni. W obliczeniach traktowany jest jak elektron swobodny (etap III).

Prawdopodobieństwo fotoemisji możemy przedstawić jako iloczyn prawdopodobieństw powyższych trzech etapów [¹³⁰, ¹³¹]:

$$P(h\nu, E_K) = P_I(h\nu, E_K) \cdot P_{II}(h\nu, E_K) \cdot P_{III}(E_K) \quad (3.3)$$

gdzie E_K energia kinetyczna fotoelektronu w próżni, $h\nu$ energia wzbudzenia fotonu, a P_I , P_{II} i P_{III} odpowiednio prawdopodobieństwa etapów.

Prawdopodobieństwo fotoemisji pozwala określić liczbę emitowanych fotoelektronów, a zatem natężenie prądu fotoemisyjnego. Czułość detekcji pierwiastków zależy od ich liczby atomowej – cięższe pierwiastki są łatwiejsze do wykrycia. Zakres detekcji mieści się zazwyczaj w przedziale od 0,01 do 0,5 % [¹³⁹].

Sondowanie wiązką fotonów na wiele zalet, m.in. metoda spektroskopii fotoemisyjnej nie modyfikuje powierzchni badanego materiału, nawet przy wysokich energiach fotonów.

Uzyskane informacje o właściwościach pochodzą z obszaru przypowierzchniowego, a metoda pozwala wykrywać wszystkie pierwiastki z wyjątkiem wodoru i helu.

Łącząc trawienie jonowe z metodą XPS możemy uzyskiwać informacje z większych głębokości, tzw. profil głębokościowy (rozwiniecie poniżej).

3.1.2. Aparatura

Spektroskopia fotoelektronowa to metoda, która wymaga warunków ultra wysokiej próżni (UHV), które pozwalają uniknąć rozproszeń fotoelektronów na cząsteczkach gazów oraz żeby nie zanieczyszczać powierzchni. Typowe warunki próżniowe dla tej metody zawierają się w zakresie 10^{-8} do 10^{-11} mbar (10^{-6} do 10^{-9} Pa).

Spektrometr fotoelektronowy zbudowany jest z trzech podstawowych składowych, przedstawionych schematycznie na [Rys. 3.6](#):

- ☒ Źródła promieniowania (rentgenowskie – XPS oraz nadfioletowe – UPS)
- ☒ Analizatora energii
- ☒ Systemu detekcji

Źródłem promieniowania rentgenowskiego może być lampa rentgenowska generująca monoenergetyczną linię np. $K\alpha$ (najbardziej popularna jest lampa z anodą glinową lub magnezową). Natomiast źródłem promieniowania nadfioletowego jest lampa wyładowcza (np. helowa, neonowa, ksenonowa, wodorowa), w której promieniowanie elektromagnetyczne jest wzbudzane w wyniku jonizacji atomów gazu. Dokładniejszy opis lampy rentgenowskiej oraz helowej znajduje się poniżej. Innym źródłem promieniowania (dla obu metod) może być synchrotron, czyli akcelerator cząstek, który generuje promieniowanie elektromagnetyczne w bardzo szerokim zakresie promieniowania (od podczerwieni do twardego promieniowania X).

Analizator energii kinetycznej służy do pomiaru elektronów emitowanych z próbki. Elektrony są w nim rozdzielane w zależności od ich energii kinetycznej. Jednym z najczęściej stosowanych analizatorów jest pokazany na [Rys. 3.6](#) hemisferyczny analizator sektorowy (HSA/CHA). To 180° analizator, składający się z dwóch koncentrycznie ułożonych półkul (elektrod) o promieniach R_1 i R_2 . Pomiędzy obydwoma półkulami występuje różnica

potencjałów ΔV , a promień R_0 reprezentuje powierzchnię jednego z potencjałów. Analizator jest ekranowany poprzez μ -metalowe osłony, aby zapobiec zakłóceniom trajektorii elektronów.

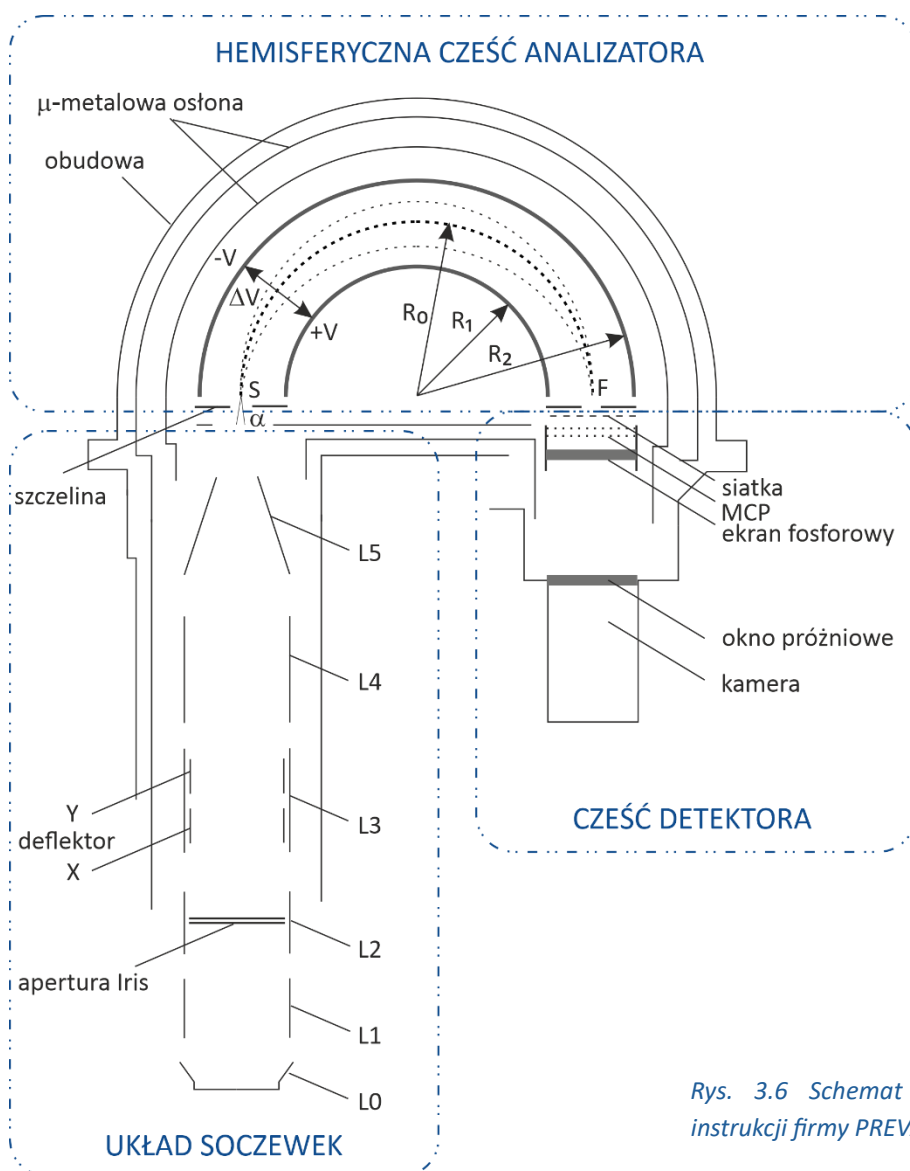
W celu poprawy rozdzielczości energetycznej, elektrony emitowane z próbki przechodzą najpierw przez kolumnę ogniskującą, składającą się z układu soczewek elektrostatycznych oraz apertury. Kolumna ogniskująca skupia wiązkę w szczelinie wejściowej (S), a elektrony są wyhamowywane lub przyspieszane do tzw. energii przejścia E_P (z ang. *Pass Energy*). Elektrony, które wchodzą stycznie do analizatora mogą dotrzeć do szczeliny wyjściowej (F), gdy energia przejścia wynosi [¹³⁰]:

$$E_P = e\Delta V \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (3.4)$$

gdzie e to ładunek elementarny, ΔV różnica potencjałów, a R_1 i R_2 to promienie półkul.

Im niższa energia przejścia tym lepsza rozdzielczość, ale słabsza intensywność sygnału. Analizator HSA charakteryzuje się wysoką rozdzielczością energetyczną (0,1 – 0,5 eV) w porównaniu do innych analizatorów.

Za analizatorem znajduje się część detekcyjna. W pierwszej kolejności wiązka wychodząca musi być wzmocniona, ponieważ sygnał wychodzący z analizatora jest zbyt słaby do wykrycia. Często stosowany przy wzmacnianiu i detekcji sygnału jest detektor mikrokanalikowy (2D-MCP), z ang. *2D-Microchannel Plate*. Wzmacnia sygnał poprzez wielokrotną emisję wtórnych elektronów. Zbudowany jest z dwuwymiarowej matrycy tysięcy cienkich kanalików (powielaczy elektronowych z których każdy wzmacnia sygnał przez kaskadową emisję elektronów. Charakteryzuje się bardzo dobrą rozdzielczością przestrzenną. Następnie wzmocniona i przyspieszona wiązka uderza w ekran fosforowy, który pozwala wykryć elektron przez kamerę jako plamkę światła. Dzięki temu możliwe jest odwzorowanie dwuwymiarowego obrazu poprzez pomiar punktu uderzenia elektronów w powierzchnię detektora.



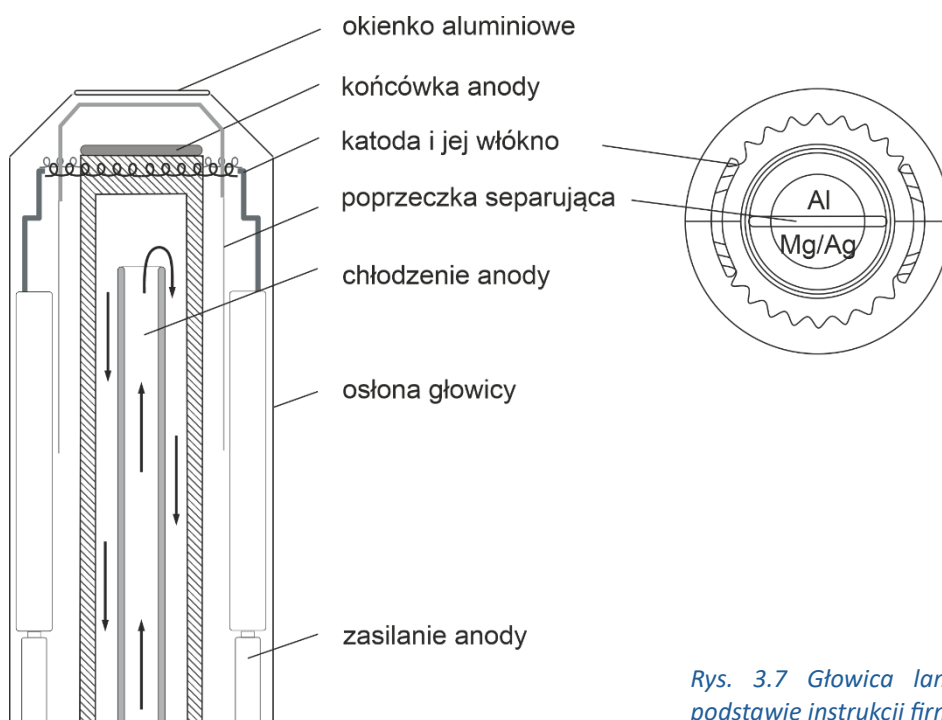
Rys. 3.6 Schemat aparatury (na podstawie instrukcji firmy PREVAC [¹⁴⁰]).

3.1.3. XPS

Fotojonizacja w XPS (z ang. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) zachodzi przy dużej energii fotonów od ok 500 do 1500 eV. Poprzez silne pochłanianie promieniowania wybijane są głównie fotoelektrony z poziomów rdzeniowych, elektrony Augera oraz fotoelektrony z pasma walencyjnego, a także elektrony wtórne.

Jak już wspomniano wcześniej źródłem promieniowania X może być lampa rentgenowska, w której włókno katody jest nagrzewane i emituje elektrony. Elektrony są następnie przyspieszane i uderzają w anodę, gdzie wybijane są elektrony z wewnętrznych

powłok. Zajmowanie pustych miejsc po elektronach z poziomów rdzeniowych przez elektrony z wyższych poziomów prowadzi do emisji promieniowania rentgenowskiego, a także promieniowania hamowania o ciągłym rozkładzie energii fotonów. Promieniowanie hamowania jest redukowane poprzez okienko aluminiowe oraz monochromator. [Rys. 3.7](#) przedstawia głowicę lampy rentgenowskiej. Najczęściej stosowanymi anodami są anody glinowe i magnezowe, które wytwarzają linie $K\alpha$, o wysokiej rozdzielczości. [Tab. 3.1](#) przedstawia najczęściej używane lampy rentgenowskie w spektroskopii fotoelektronowej. Ze względu na wysokie napięcie i wytwarzające się wysokie temperatury, podczas pracy lampy musi być zastosowane chłodzenie anody.



Rys. 3.7 Głowica lampy rentgenowskiej (na podstawie instrukcji firmy PREVAC [¹⁴⁰]).

Tab. 3.1 Podstawowe anody w metodzie XPS

Anoda	Linia	Energia, eV	FWHM, eV
Mg	$K\alpha$	1253,6	0,7
Al	$K\alpha$	1486,6	0,9
Ag	$L\alpha$	2984,4	2,6

3.1.4. UPS

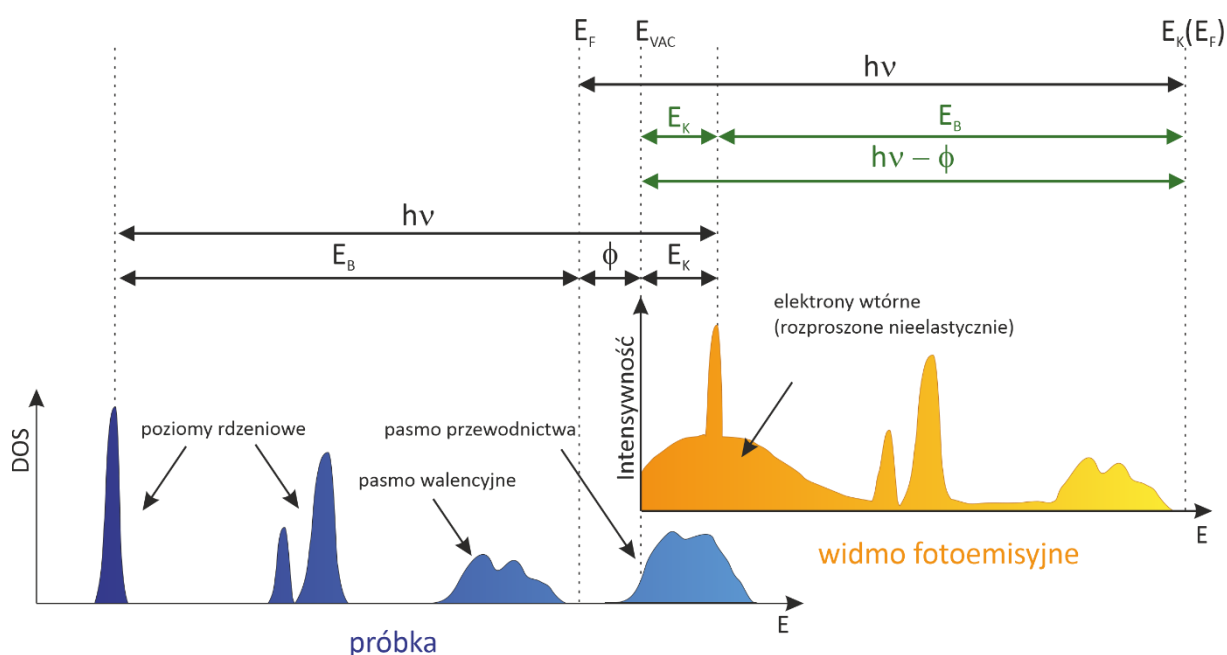
Źródło promieniowania fotonów dla nadfioletowej spektroskopii fotoelektronowej ma znacznie niższą energię niż w XPS i nie przekracza 100 eV. Przy takiej energii występuje stosunkowo niewielkie pochłanianie promieniowania w próbce, fotojonizacja obsadzonych stanów elektronowych zachodzi jedynie w górnej części pasma walencyjnego oraz w przerwie energetycznej. Dodatkowo następuje emisja elektronów wtórnych, która bardzo utrudnia analizę widma. Niższe wartości energii fotojonizacji pozwalają uzyskać lepszą rozdzielczość energetyczną. Mniejsza niż w XPS jest również głębokość informacji, dzięki czemu metoda ta jest bardziej czuła powierzchniowo. Jednocześnie oznacza to, że jest również bardziej podatna na zanieczyszczenia powierzchniowe, co może wpływać na wiarygodność uzyskanych wyników.

Najczęściej stosowanym rodzajem lampy wyładowczej generującej promieniowanie nadfioletowe jest lampa helowa, która wzbudza atomy helu. Przyłożone wzrastające napięcie do końcówek kapilary wypełnionej gazem powoduje jego jonizację, a następnie ciągłe wyładowania (regulowane natężeniem prądu) [140]. Lampa helowa generuje dwie główne linie emisyjne – He I oraz He II, o energiach odpowiednio 21,22 eV oraz 40,81 eV. Natężenie tych linii możemy kontrolować regulując ciśnienie gazu oraz natężenie prądu wyładowania w kapilarze lampy. Ze względu na linie satelitarne wymagana jest monochromatyzacja wiązki fotoelektronów.

3.1.5. Analiza – elektron jako nośnik informacji

Z widm uzyskanych z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej można odczytać szereg informacji o właściwościach chemicznych i elektronowych badanego materiału. Analiza ta obejmuje m.in. otoczenie chemiczne pierwiastków, obecność wiązań chemicznych, stopnie utlenienia pierwiastków. Poza analizą jakościową, możemy pozyskać informacje ilościowe, np. skład chemiczny powierzchni materiału. Natomiast UPS dostarcza informacji głównie o właściwościach elektronowych, takich jak praca wyjścia materiału, struktura pasma walencyjnego, pozycja krawędzi pasma walencyjnego, poziom Fermiego w metalach lub półprzewodnikach.

Rys. 3.8 pokazuje w uproszczeniu zależność pomiędzy poziomami energetycznymi w ciele stałym, a rozkładem energii wybitych elektronów podczas fotoemisji, która opisana jest równaniem (3.1). Jeżeli energia wiązania w poziomie Fermiego wynosi zero, to detekcja fotoelektronów może być mierzona w energii kinetycznej. Im mniejsza energia kinetyczna E_K , tym głębszy poziom energetyczny został wybity. Widma fotoemisyjne dobrze odzwierciedlają poziomy energetyczne w ciele stałym.



Rys. 3.8 Zależność pomiędzy poziomami energetycznymi w materiale, a widmem (na podstawie [141, 135]).

Analiza widm, poza identyfikacją poziomów energetycznych w materiale oparta jest również na analizie dodatkowych efektów, które wpływają na obraz widma i związane z właściwościami próbki to m.in.:

☑ Rozdzielenie spinowo-orbitale (z ang. *spin-orbit splitting*)

Powstaje w wyniku oddziaływania pomiędzy spinem elektronu a wektorem orbitalnego momentu pędu. W efekcie tego oddziaływania następuje rozdzielenie pasm elektronowych. Kierunek spinowego momentu pędu w elektronie może być równoległy (zgodny z ruchem

orbitalnym) lub przeciwny do orbitalnego momentu pędu (zapisywanym odpowiednio $+1/2$ lub $-1/2$). Całkowity moment pędu określa zależność (3.5):

$$j = l + s \quad (3.5)$$

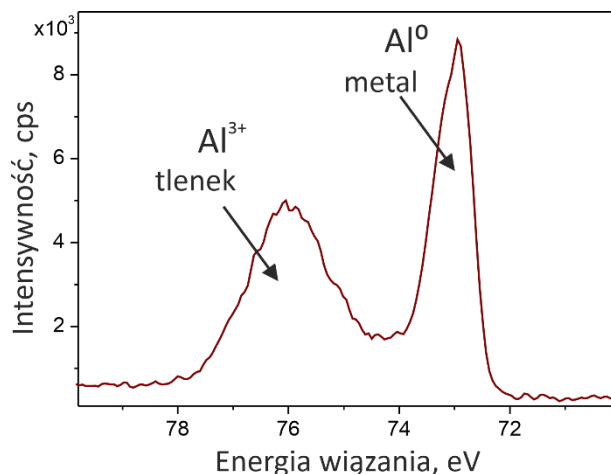
gdzie l to orbitalna (poboczna) liczba kwantowa, a s to spinowy moment pędu (przyjmuje tylko wartości $+1/2$ lub $-1/2$). Ustawienie przeciwrównoległe jest korzystniejsze energetycznie (dlatego w energii wiązania przyjmuje wyższą wartość) [142]. Tab. 3.2 przedstawia stosowany zapis rozszczepionych linii wraz ze stosunkiem intensywności odpowiadających im sygnałów, wynikających z rozszczepienia poziomów energetycznych. Odległości między rozszczepionymi liniami na osi energii są indywidualne dla danego pierwiastka, co stanowi cenną informację w jego identyfikacji. Podpowłoka s nie ulega rozszczepieniu.

Tab. 3.2 Rozszczepienie spinowo-orbitalne.

Symbol podpowłoki	Orbitalna liczba kwantowa l	Całkowity moment pędu $j = l + s$	Współczynnik intensywności linii $g = (2j + 1)$
s	0	$1/2$	-
p	1	$3/2 : 1/2$	2 : 1
d	2	$5/2 : 3/2$	3 : 2
f	3	$7/2 : 5/2$	4 : 3

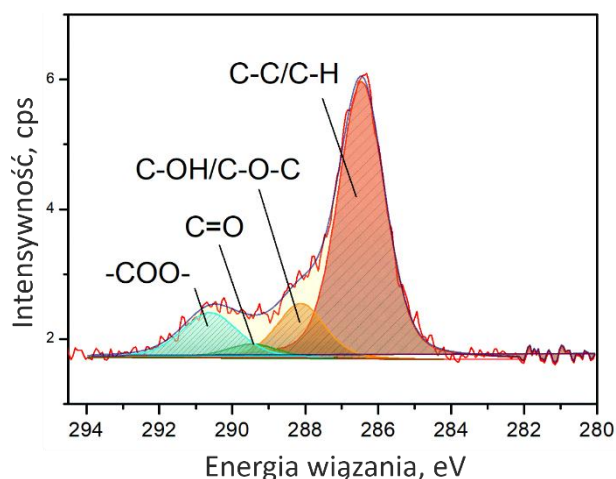
☑ Przesunięcie chemiczne (z ang. *chemical shift*)

Związane jest z rodzajem tworzonych wiązań chemicznych przez atom i zwykle nie przekracza kilku eV. Rys. 3.9 przedstawia przesunięcie chemiczne związane z dwoma typami wiązań chemicznych. W metalu atomy glinu tworzą wiązania metal-metal (stopień utlenienia wynosi 0), natomiast w tlenku tworzą się wiązania metal-tlen (elektrony walencyjne glinu są przyciągane w kierunku tlenu, więc stopień utlenienia metalu wynosi 3+). Ujemne ładunki ekranują ładunek jądra atomu, dlatego energia wiązania „bardziej ujemnego” atomu (w danym wiązaniu) będzie przesunięta w kierunku niższych wartości energii wiązania (w naszym przypadku Al^0) [135].



Rys. 3.9 Przesunięcie chemiczne dla regionu Al 2p.

W interpretacji widm bardzo istotna jest znajomość elektroujemności pierwiastków, gdyż bardziej elektroujemny pierwiastek będzie przyciągał elektrony walencyjne od pierwiastka bardziej elektrododatniego. Jak ważny jest to efekt można zauważyć np. w widmach regionu C 1s, gdyż węgiel łączy się z wieloma pierwiastkami o różnej elektroujemności i oddziaływanie (ekranowanie jądra) jest różne w zależności od najbliższego sąsiedztwa chemicznego (Rys. 3.10).



Rys. 3.10 Przykładowe przesunięcia chemiczne dla regionu C 1s.

☑ Rozszczepienie multipletowe

W cząsteczkach zawierających niesparowane elektrony (tzw. otwartopowłokowe, z ang. *open-shell species*) następuje rozdzielanie linii widmowych (nawet na kilka komponentów), poprzez interakcje pomiędzy niesparowanym elektronami, a elektronami z poziomów rdzeniowych.

Zjawisko to jest widoczne w rodnikach, metalach przejściowych, związkach metaloorganicznych, materiałach magnetycznych [¹⁴³, ¹⁴⁴].

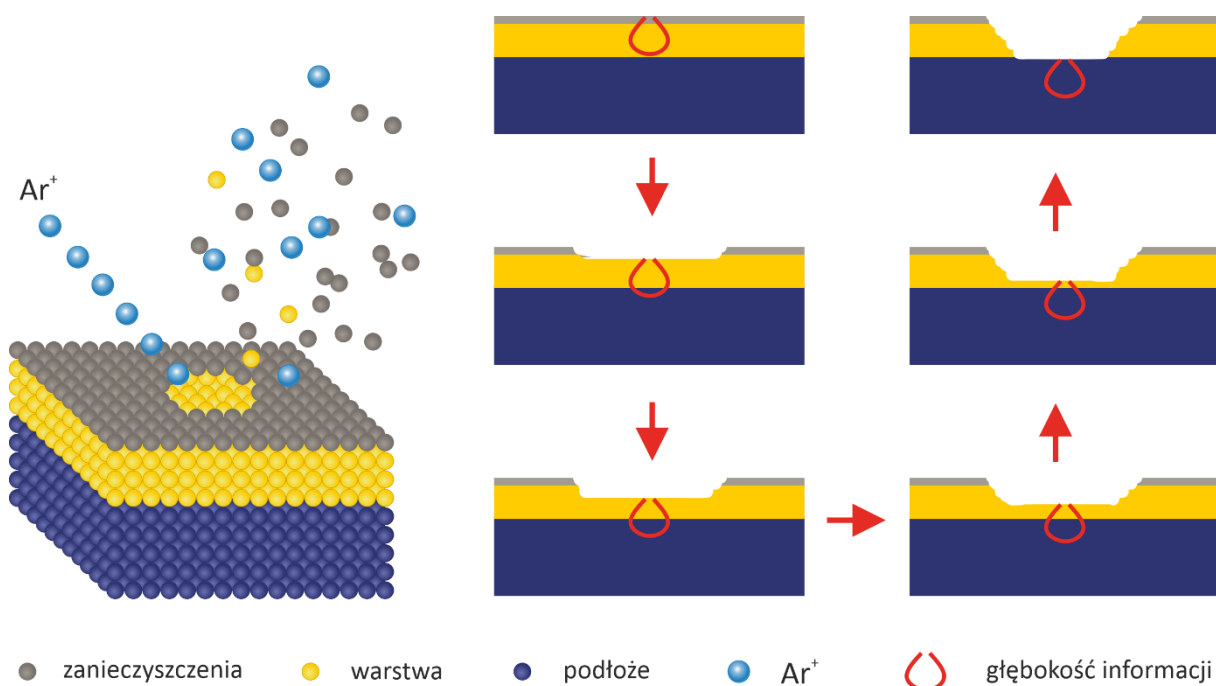
☑ Efekty wtórne

Pojawiające się w widmach dodatkowe linie pochodzące od efektów wtórnych, nie zawsze pomagają w interpretacji widm, często wręcz utrudniają analizę. Należą do nich m.in. [¹⁴⁴, ¹⁴⁵]:

- **Shake-up („wstrząśnięcie”)** – pojawia się, gdy emisji fotoelektronu z poziomu rdzeniowego towarzyszy wzbudzenie elektronu walencyjnego. W efekcie stanem końcowym jest jon w stanie wzbudzonym (o kilka eV powyżej stanu podstawowego). Powstająca linia satelitarna jest zwykle niewielkiej intensywności i posiada energię przesuniętą o kilka eV w kierunku wyższych wartości energii wiązania. Obserwowany głównie w związkach organicznych, które posiadają wiązania wielokrotne (wzbudzenia π - π^*) oraz w metalach przejściowych (głównie przy liniach orbitali p).
- **Shake-off („wytrząśnięcie”)** – ma miejsce, gdy fotojonizacja elektronu z rdzenia powoduje wtórną jonizację i wybicie elektronu walencyjnego. Stanem końcowym jest dwudodatni jon. Podobnie jak shake-up, shake-off występuje po stronie wyższych energii wiązania, pik jest zwykle szeroki, rozmyty, nieprzydatny w interpretacji widm.
- **Plazmony** – związane są z dyskretną stratą energii (z ang. *energy loss lines*). Fotoelektron wzbudza grupowe oscylacje gazu elektronowego w paśmie przewodnictwa. Na widmie obserwujemy dodatkowe piki, jako grupę równo oddalonych od siebie pików „garbów”. Plazmony mają większą energię wiązania niż linia bazowa, a odległości między nimi są indywidualną cechą materiału. Obserwowane są w metalach i półprzewodnikach.

3.1.6. Trawienie jonowe

Bombardowanie powierzchni próbki jonami gazu (najczęściej jonami argonu Ar^+), prowadzi do usuwania atomów z powierzchni próbki, schematycznie pokazane na Rys. 3.11. W ten sposób możemy usuwać zanieczyszczenia z powierzchni lub wielokrotnie powtarzając proces (naprzemiennie badając próbkę spektroskopowo), możemy uzyskać tzw. profil głębokościowy, czyli analizę próbki w funkcji głębokości (czasu trawienia).



Rys. 3.11 Schemat trawienia jonowego oraz profilu głębokościowego.

Zmieniając energię, kąt, powierzchnię (wielkość wiązki) padających jonów oraz czas trawienia możemy optymalizować głębokość trawionej powierzchni. Energię dobiera się w zależności od twardości materiału, natomiast najczęściej nie przekracza się 5 keV. Przy wysokich energiach może dojść do uszkodzenia próbki, nierównomiernego usuwania warstwy, a także wprowadzania zmian w strukturze np. poprzez redukcję tlenków lub poprzez tzw. preferencyjne trawienie, gdzie jeden pierwiastek jest usuwany szybciej niż inny [146, 147].

3.2. Mikroskopia sił atomowych

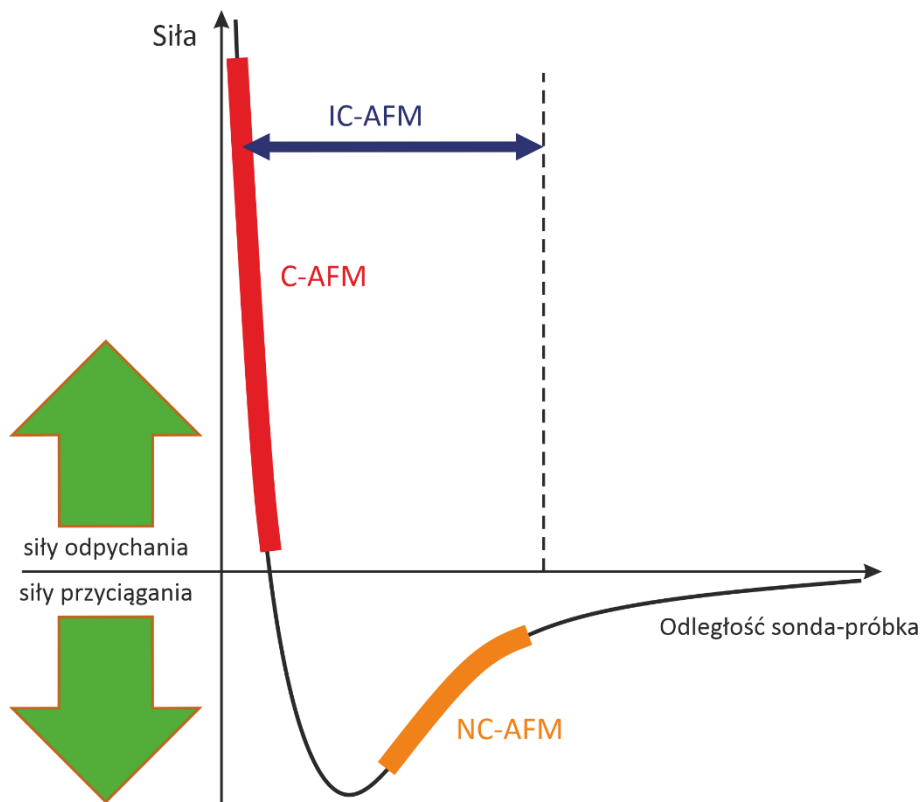
Mikroskopia Sił Atomowych – AFM (z ang. *Atomic Force Microscopy*) należy do grupy mikroskopii ze skanującą sondą – SPM (z ang. *Scanning Probe Microscopy*). Pierwszym wynalezionym mikroskopem skanującym sondą był mikroskop tunelowy – STM (z ang. *Scanning Tunneling Microscopy*) [148], za który Gerd Binnig oraz Heinrich Rohrer w 1986 roku otrzymali nagrodę Nobla. W tym samym roku, w tym samym laboratorium (IBM w Zurichu) prowadzono pierwsze pomiary mikroskopem sił atomowych [149].

STM jest pierwszym mikroskopem umożliwiającym uzyskanie rozdzielczości atomowej trójwymiarowego obrazu próbki przewodzącej, co realizowane jest poprzez pomiar prądu tunelowego. Z kolei AFM jest bardziej uniwersalną metodą, ponieważ pozwala na obrazowanie ciał stałych (również dielektryków) z rozdzielczością atomową. Do mikroskopów SPM należy obecnie cała grupa urządzeń, które wykorzystują różne rodzaje sił, natomiast zasada działania jest podobna, to m.in.: mikroskopia sił tarcia (FFM), sił elektrostatycznych (EFM), sił magnetycznych (MFM), mikroskopii cieplnej (SThM) i wiele innych.

W mikroskopii sił atomowych wykorzystujemy pojawiające się siły odpychania i przyciągania pomiędzy atomami końcówki ostrza, a atomami na powierzchni próbki, gdy odpowiednio zbliżymy je do siebie. Oddziaływania pomiędzy atomami opisane jest przez potencjał Lennarda-Jonesa wyrażony równaniem (3.6):

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.6)$$

gdzie $U(r)$ to energia potencjalna oddziaływania, r – odległość, ϵ - głębokość studni potencjału (energia minimalna), σ - odległość, przy której energia potencjalna wynosi zero. Gdy atomy znajdują się bardzo blisko siebie ($r < \sigma$) dominują siły odpychania, gdyż poziomy energetyczne atomów zaczynają się nakładać na siebie, podnosi się energia całego układu (obowiązuje zakaz Pauliego) i następuje silne odpychanie. Jeżeli odległość pomiędzy atomami osiąga minimum energetyczne następuje równowaga. Natomiast gdy odległości są większe ($r > \sigma$) dominują siły przyciągania – oddziaływania Van der Waalsa (związane z tworzeniem się indukowanych dipoli). W zależności od trybu pracy mikroskopu (i odległości sonda-próbka) dominują siły przyciągania lub odpychania. Graficzne przedstawienie tych oddziaływań atomowych znajduje się na [Rys. 3.12](#).



Rys. 3.12 Potencjał Lennarda-Jonesa.

Skanująca sonda w mikroskopie sił atomowych przyczepiona jest do mikrobalki/dźwigienki (z ang. *cantilever*). Oddziaływania pomiędzy końcówką ostrza sondy a atomami próbki powodują ugięcie mikrobalki. Detektor mierzy wychylenie podczas sondowania powierzchni i przekształca sygnał na obraz topograficzny. Rys. 3.13 a) pokazuje schematycznie oddziaływanie atomów pomiędzy próbką, a sondą. Wyróżniamy trzy podstawowe tryby pracy mikroskopu AFM:

☑ **Tryb kontaktowy (C-AFM, z ang. *contact mode*)**

W trybie kontaktowym dominują siły odpychania rzędu 10^{-9} N. Odległość sondy od próbki wynosi mniej niż 0,5 nanometra, zatem znajduje się w bezpośrednim „fizycznym” kontakcie z badaną powierzchnią. Podczas pracy naciskająca na powierzchnię sonda, skanuje na stałej małej wysokości lub w warunkach stałej siły. W pierwszym przypadku utrzymywana jest stała odległość końcówki sondy od powierzchni. Natomiast w warunkach stałej siły kontrolowane jest stałe ugięcie mikrobalki. Podczas skanowania rejestruje się ruchy skanera w kierunku pionowym (oś z) [150].

Tryb kontaktowy charakteryzuje się wysoką rozdzielczością, jednak najlepiej sprawdza się w przypadku twardych próbek, ponieważ kontakt końcówki sondy z powierzchnią może prowadzić do uszkodzenia miękkich materiałów. W tym trybie używa się miękkich mikrobelek, a sondy bardzo często wykonane są z azotku krzemu.

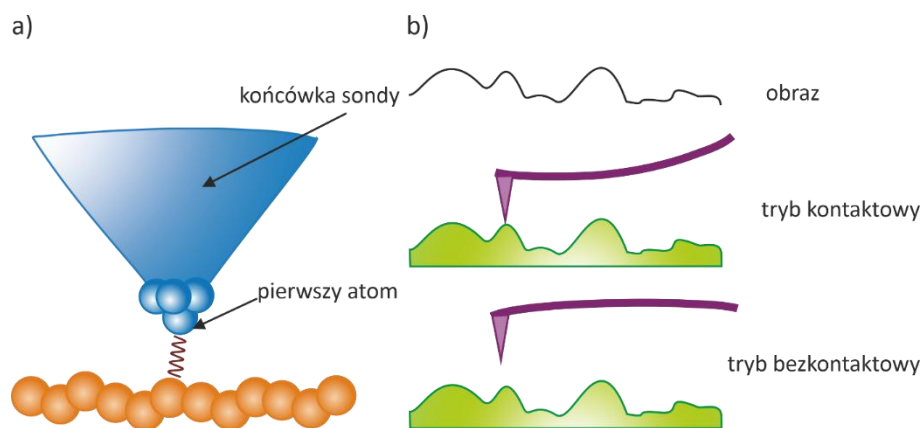
☒ Tryb bezkontaktowy (NC-AFM, z ang. *non-contact mode*)

W trybie bezkontaktowym dominują siły przyciągania, dźwignię z ostrzem wprowadza się w drgania (o amplitudzie mniejszej niż 10 nm) w pobliżu własnej częstotliwości rezonansowej. Amplituda drgań jest niewiele mniejsza niż wynosi nominalna odległość końcówki od powierzchni próbki. Podczas skanowania utrzymywana jest stała odległość pomiędzy próbką a ostrzem (od kilku do kilkudziesięciu nanometrów). Zmiany w częstotliwości są rejestrowane i przetwarzane do obrazowania powierzchni. Siła działająca pomiędzy próbką a sondą jest bardzo mała (ok. 10^{-12} N) i nie ma kontaktu sonda-próbka, dlatego tryb bezkontaktowy jest wykorzystywany przy badaniu próbek miękkich, czy delikatnych, natomiast rozdzielczość w porównaniu z trybem kontaktowym jest niższa. Aby uniknąć przylegania sondy do próbki, mikrobeltka jest sztywniejsza (niż w trybie kontaktowym) o dużej stałej sprężystości (20-100 N/m) [150].

☒ Przerywanego kontaktu (IC-AFM, z ang. *tapping mode/intermittant contact mode*)

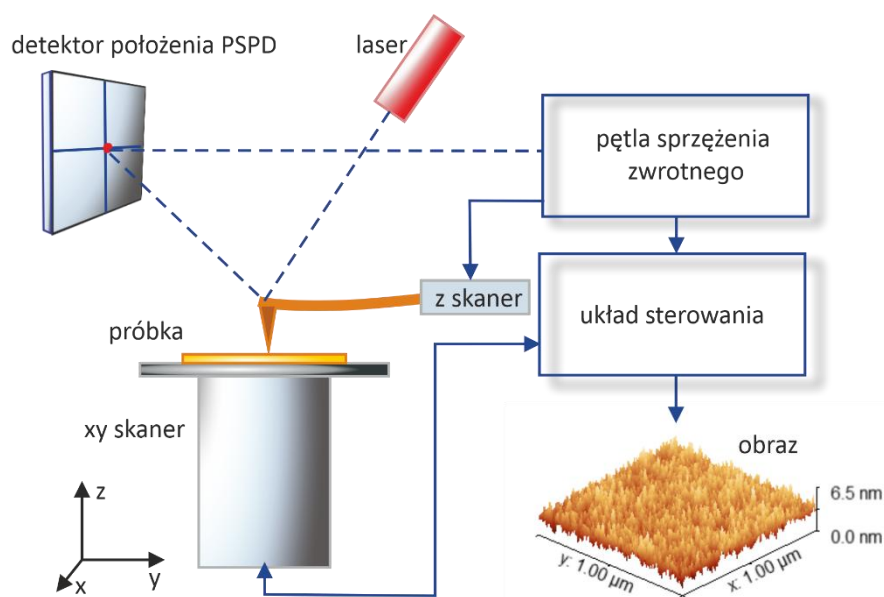
Zwana również trybem półkontaktowym. Wywodzi się z połączenia trybu kontaktowego i bezkontaktowego. W tym trybie belka wprowadzana jest w drgania z częstotliwością od 20 do 100 nm w pobliżu częstotliwości rezonansowej, naprzemiennie umieszczając końcówkę sondy w kontakcie z powierzchnią, aby zapewnić wysoką rozdzielczość [151]. Następnie sonda jest podnoszona, aby uniknąć przeciągania końcówki po próbce. Tryb wykorzystywany do obrazowania materiałów miękkich, biologicznych, polimerów itp. pozwalający uzyskać obraz topograficzny wysokiej rozdzielczości.

Na [Rys. 3.13 b](#)) pokazano schematycznie tryby kontaktowy i bezkontaktowy, gdzie w zależności od siły przyciągania i odpychania następuje inne wygięcie belki [152].



Rys. 3.13 Schemat a) oddziaływania pomiędzy atomami końcówki ostrza a atomami próbki (wg. [149]) oraz b) schemat trybów pracy AFM.

Jest wiele metod detekcji obrazu, jednym z bardziej popularnych jest precyzyjny pomiar ugięcia belki, który realizowany jest z wykorzystaniem wiązki lasera. Wiązka pada na grzbiet belki, a następnie na bardzo czuły detektor położenia PSPD (z ang. *Position Sensitive Photo Detector*), schematycznie pokazany na Rys. 3.14. Skanery położenia zmieniają położenie próbki (skanując linia za linią), a sygnał z detektora jest analizowany i przekazywany (poprzez pętlę sprzężenia zwrotnego) w kierunku przesunięcia pionowego belki. Detektor położenia rejestruje przesunięcie położenia wiązki lasera rzędu około 1 nm. Jednak dzięki odniesieniu całkowitej długości belki do zmierzonej odległości pomiędzy belką, a detektorem zwiększa czułość detekcji rzędu nawet 0,1 nm [150, 152].



Rys. 3.14 Budowa mikroskopu / zasada działania / schemat detekcji (wg. [153]).

3.3. Modelowanie komputerowe, DFT

Teoria funkcyjna gęstości (DFT, z ang. *Density Functional Theory*) jest bardzo popularną i szeroko stosowaną metodą modelowania komputerowego. Przewiduje m.in. geometrię cząsteczek, energię wiązań chemicznych, modeluje struktury elektronowe czy pasma energetyczne. Jest niezbędna przy precyzyjnej i kompleksowej analizie danych eksperymentalnych, a w przypadku subtelnych zmian spowodowanych np. obecnością defektów jest kluczowa. Swoją sukces opiera na stosunkowo tanim koszcie obliczeniowym w stosunku do otrzymanych rezultatów. Obliczenia kwantowo-mechaniczne w DFT oparte są na gęstości elektronowej, a nie na funkcji falowej. Już w 1900 roku m.in. Paul Drude zaproponował przedstawienie chmury gazu elektronowego do opisu przewodnictwa w metalach [154]. Natomiast za początki teorii możemy uważać lata 60 XX wieku, kiedy ukazały się prace Pierre’a Hohenberga, Waltera Kohna oraz L. J. Shama [155, 156]. Za wkład w rozwój metody DFT Walter Kohn został uhonorowany w 1998 nagrodą Nobla w dziedzinie chemii (wraz z matematykiem Johnem Pople).

DFT jest metodą alternatywną dla metod opartych na obliczeniach funkcji falowych. Funkcje falowe nie są bezpośrednio mierzalne, dlatego aby rozwiązywać równania Schrödingera stosuje się przybliżenia – np. metodę Hartree’ego-Focka (HF). Metoda HF pozwala na przybliżone rozwiązanie równania Schrödingera, poprzez założenie pola średniego (elektrony „widzą” uśrednione pole elektryczne pozostałych elektronów) [157]. Metodę HF często stosuje się jako wyjściową do bardziej zaawansowanych metod, w tym DFT.

Gęstość elektronowa $\rho(r)$ – wielkość kluczowa w teorii funkcyjna gęstości. Określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym miejscu w przestrzeni. Wyznaczamy ją poprzez całkowanie $|\Psi|^2$ (kwadratu wartości bezwzględnej funkcji falowej elektronu) wszystkich elektronów z wyjątkiem jednego dowolnego elektronu (całkujemy po współrzędnych przestrzennych i spinowych). Z definicji $\rho(r)$ jest chmurą N-elektronów w przestrzeni, zatem całka w trójwymiarowej przestrzeni wynosi:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3.7)$$

Podstawą w teorii DFT jest przybliżenie Borna-Oppenheimera, w którym rozdzielono ruch jąder atomowych od ruchu elektronów. Jądra atomowe są dużo większe od elektronów,

zatem ich ruch jest znacznie wolniejszy (kilka rzędów wielkości), w przybliżeniu tym funkcja falowa przyjmuje postać iloczynową [158]. Metoda DFT oparta jest na dwóch twierdzeniach Hohenberga-Kohna:

- I. Głosi, że gęstość elektronowa stanu podstawowego ρ_0 oraz funkcja falowa stanu podstawowego Ψ_0 jednoznacznie określają energię układu, zatem mogą być używane wymiennie [155].
- II. Dostarcza metody wariacyjnej (analogicznej do metody wariacyjnej funkcji falowej) w celu znalezienia takiego próbnego funkcjonału E_v dla którego minimum energii (E_0) występuje dla ρ_0 [155, 159].

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (3.8)$$

gdzie próbna gęstość elektronowa $\tilde{\rho}$ spełnia następujące warunki: $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ i $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$.

Znalezienie rozwiązania matematycznego funkcjonału stanowi wyzwanie, dlatego stosuje się przybliżenia wykorzystując nieoddziałujące wzajemnie elektrony – równania Kohna-Shama (K-S). W tym przybliżeniu zastępujemy oddziaływania pomiędzy elektronami (many-body problem), fikcyjnymi elektronami, które oddziałują z jądrami i polem zewnętrznym. Wyrażenie na elektronową energię całkowitą stanu podstawowego wynosi:

$$E = T_0 + \int v(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.9)$$

gdzie T_0 to energia kinetyczna nieoddziałujących elektronów, $\int v(r)\rho(r)dr$ energia potencjalna oddziaływania (prawdziwych) elektronów z jądrami, $J[\rho]$ energia samoodziaływania coulombowskiego rozkładu ρ oraz $E_{xc}[\rho]$ to tzw. energia wymiennokorelacyjna (czyli poprawka na brakującą resztę) [157].

Po przekształceniach otrzymujemy równanie (3.10) K-S na spinorbitale Kohna-Shama, czyli jednoelektronowe funkcje falowe, uwzględniające zarówno rozkład przestrzenny jak i spin elektronu:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + \hat{v}_0\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (3.10)$$

gdzie $\hat{v}_0 = v + \hat{v}_{coul} + \hat{v}_{xc}$ to potencjał efektywny, na który składają się potencjały zewnętrzny, oddziaływań coulombowskich oraz wymiennokorelacyjny), a ϕ_i orbital K-S.

Równanie K-S rozwiązuje się iteracyjnie, do samouzgodnienia, gdzie największym problemem jest znalezienie postaci $\hat{v}_{xc}$, czyli de facto E_{xc} . Do obliczania potencjału wymiennie-korelacyjnego stosuje się przybliżenia:

☑ **Przybliżenie lokalnej gęstości (LDA, z ang. *Local Density Approximation*)**

Zakłada się, że gęstość elektronowa jest jednorodna, ale w nieskończenie małej objętości. Korzystając z teorii gazu jednorodnego możemy przyjąć, że E_{xc} to iloczyn nieskończenie małej objętości oraz obliczonej w niej gęstości energii wymiennie-korelacyjnej. Odmianą jest lokalna gęstość spinowa (LSDA, z ang. *Local Spin Density Approximation*) [159].

☑ **Przybliżenie gradientowe (GGA, *Generalized Gradient Approximation*)**

Przyjmuje się już lokalną (gradientową) zmienność gęstości, dodając poprawki do energii wymiennie-korelacyjnej. Jednym z bardziej znanych, dających dobre wyniki jest funkcjonal PW91 (funkcjonał Pedrew i Wanga) [160].

☑ **Funkcjonały hybrydowe (mieszane)**

Stosują przybliżenia oparte na połączeniu funkcjonałów z metody HF oraz z metody DFT [161]. Parametry określające udział poszczególnych funkcjonałów dobiera się według eksperymentalnych przewidywań lub z obliczonych danych termodynamicznych. Najśłynniejszy funkcjonal to B3LYP (od Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) [162, 163], łączący energię wymiennie-korelacyjną LSDA, wymienną LSDA, i HF, wymienną Becke'go z 1988 roku [164] oraz korelacyjną Lee-Younga-Perra, uwzględniając różny udział każdego członu. Inne popularne stosowane funkcjonały hybrydowe to m.in. PBE (Pedrew-Burke-Ernzerhof) [165], HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [166].

W chemii obliczeniowej orbital molekularny opisuje się jako jednoelektronowe funkcje falowe, które w praktyce rozwijane są do liniowych kombinacji funkcji bazowych, co umożliwia przekształcenia równań różniczkowych w równania algebraiczne. Wybór funkcji bazowych ma znaczenie przy ilościowym opisie, istotna jest nie tylko ilość, ale również jakość bazy. Stosujemy różne funkcje bazowe, w zależności od zastosowania m.in.: gaussowskie funkcje bazowe (GTOs *Gaussian Type Orbitals*) – powszechnie stosowane lub slaterowskie funkcje bazowe (STOs,

Slater Type Orbitals) – bardzo dobrze opisują orbital, niestety są problematyczne w obliczeniach, przez co bardzo czasochłonne [¹⁶⁷, ¹⁶⁸]. Kombinacja liniowa kilku funkcji gaussowskich, może przybliżyć do funkcji slaterowskiej. Taka liniowa kombinacja orbitali atomowych wykorzystywana do aproksymacji orbitali cząsteczkowych nosi nazwę LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). W chemii kwantowej stosuje się również różne zestawy bazowe, np. DZ (Double-Zeta), DZP (Double-Zeta plus Polarization), TZP (Triple-Zeta plus Polarization), TZ2P (Triple-Zeta plus Double Polarization) i wiele innych. Bazy są cały czas rozwijane w celu lepszego opisu orbitali, czy wiązań chemicznych [¹⁶⁹, ¹⁵⁹, ¹⁷⁰, ¹⁷¹].

4. Metodyka badań

☒ Przygotowanie próbek

◆ Przygotowanie i funkcjonalizacja podłoża

Zole były osadzane na waflach krzemowych Si (100) lub Si (111) typu p. Przed depozycją wafle krzemowe były poddawane oczyszczaniu (zawsze na świeżo, tuż przed użyciem w celu eliminacji zanieczyszczeń i ich osadzaniu). Pocięte wafle były zanurzane w łaźni ultradźwiękowej w trzech rozpuszczalnikach: w acetonie, propan-2-olu oraz wodzie dejonizowanej, po 10 minut na każdy z etapów.

Proces depozycji zoli wymagał starannego przygotowania podłoża w celu zapewnienia równomiernego osadzania warstwy oraz poprawy jej adhezji. W tym celu podłoża poddano wieloetapowej procedurze funkcjonalizacji: najpierw zanurzano je w 0,01 M roztworze NaOH (50 min), następnie płukano w 5% roztworze HNO_3 (15 min), po czym dokładnie przemywano wodą dejonizowaną i suszono w suszarce próżniowej (70 °C, 300 mbar). W kolejnym etapie podłoża podgrzane do około 70 °C przepłukiwano w 0,2 M roztworze etanoloaminy w i-PrOH, a następnie suszono na płycie grzewczej w temperaturze 100 °C przez kilka sekund. Proces optymalizacji funkcjonalizacji podłoża był bardzo czasochłonny i wymagał wielu testów. Część niepublikowanych danych została zawarta w [Dodatek A](#).

◆ Depozycja

Próbki były osadzane metodą spin-coatingu na powielaczu obrotowym (spin-coaterze) WS-650 firmy Laurell. Rozwirowanie przebiegało w trzech etapach: rozpędzanie przez 5 s, następnie przez 20 s rozwirowanie w zadanej częstotliwości obrotów, po czym następował etap hamowania – 5 s do 0 rpm. Następnie próbki były suszone przez 10 min w 70 °C, po czym wygrzewane w piecu muflowym (L3/11 firmy Nabertherm). Temperatury oraz prędkości wygrzewania są podawane przy każdej serii pomiarowej (w rozdziale [5.3](#)).

☒ Badania z użyciem spektroskopii fotoelektronowej (XPS, UPS)

Eksperymenty z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronowej (XPS oraz UPS) przeprowadzono przy użyciu wielokomorowej aparatury ultra-wysokiej próżni (UHV),

utrzymując ciśnienie bazowe powyżej 4×10^{-10} mbar. Do pomiarów spektroskopowych wykorzystano hemisferyczny analizator energii elektronów (PREVAC EA15) z detektorem 2D-MCP.

Do eksperymentów XPS wykorzystano monochromatyczne źródło promieniowania Al K α o energii wzbudzenia 1486,60 eV (lampa rentgenowska z podwójną anodą XR-40B, PREVAC). W widmach przeglądowych zastosowano energię przejścia 200 eV z krokiem skanowania – 0.88 eV, natomiast dla regionów rejestrowanych z wysoką rozdzielczością – energię przejścia 100 eV z krokiem 0,057 eV. Dekompozycję pików przeprowadzono przy użyciu oprogramowania CasaXPS, stosując tło Shirley i kombinację kształtów linii Gaussa (70%) i Lorentza (30%). Szacowana niepewność położenia komponentów wynosiła 0,1 eV. Wartości pełnej szerokości w połowie maksimum (FWHM) zostały nieznacznie skorygowane w wąskim zakresie w kierunku wyższej energii dla komponentów w danym samym regionie. W obliczeniach wykorzystujących powierzchnie komponentów uwzględniono współczynnik RSF.

Pomiary UPS zostały przeprowadzone przy użyciu wyładowczej lampy helowej, generując pierwszą linię emisyjną helu (linia He I) o energii wzbudzenia 21,22 eV). Satelity pierwszej linii helu zostały numerycznie odjęte od widm przed analizą. Szacowana niepewność eksperymentalna wynosiła 0,05 eV.

◆ Trawienie jonowe

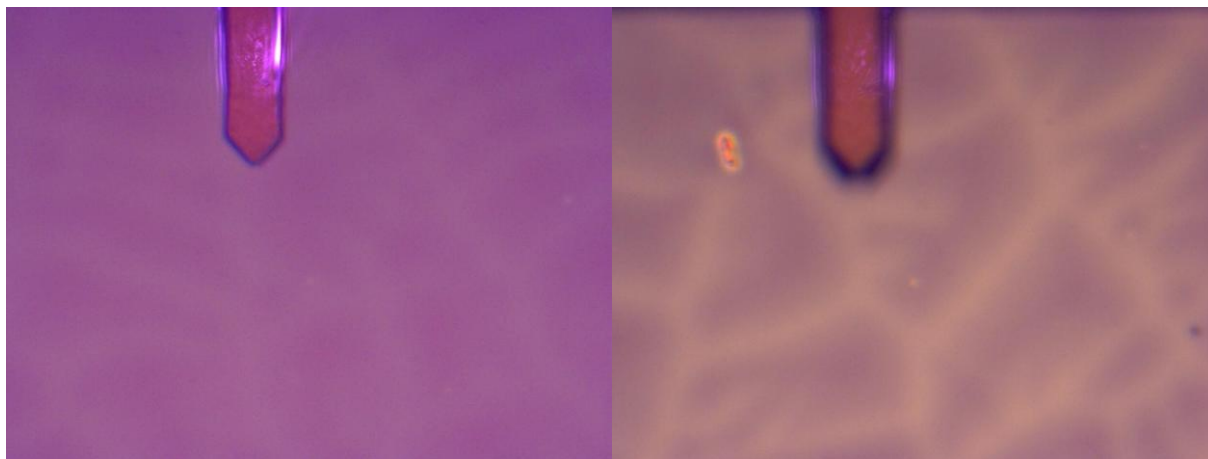
Profilowanie głębokościowe przeprowadzono przy użyciu wiązki jonów argonu Ar $^{+}$ wygenerowanej w dziale jonowym (IS40A1, PREVAC). Trawienie jonowe przeprowadzono z energią 2,5 keV na powierzchni 5,0 x 4,0 mm 2 przez 5 minut dla każdego etapu trawienia.

☑ **Badania mikroskopowe**

Badanie powierzchni zostało przeprowadzone na mikroskopie XE-70 firmy Park System, użyto metody bezkontaktowej mikroskopu sił atomowych (NC-AFM), z wykorzystaniem mikrobilki TAP300Al (BudgetSensors®; częstotliwość rezonansowa 300 kHz) do wszystkich obrazów. Każda badana próbka była skanowana w trzech rozmiarach: 15x15 μm^2 , 5x5 μm^2 , 1x1 μm^2 . Do analizy danych oraz korekty obrazu (wyrównanie zniekształceń wywołanych skanowaniem)

wykorzystano oprogramowanie Gwyddion® [172, 173]. Do analizy ziarnistości próbek wykorzystano algorytm watershed lub threshold [174] dla obrazów $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Przed analizą obrazów AFM powierzchnie próbek były sprawdzane mikroskopią optyczną, wykorzystując wbudowaną kamerę w mikroskopie AFM. Na Rys. 4.1 przedstawiono przykładowe obrazy próbek zolowo-żelowych wykonanych za pomocą mikroskopu optycznego.



Rys. 4.1 Przykładowe obraz z mikroskopu optycznego próbek zolowo-żelowych.

☒ Modelowanie

Obliczenia gęstości stanów (DOS) przeprowadzano wykorzystując moduł BAND pakietu Amsterdam Modelling Suite (AMS). Do modelowania stechiometrycznego tlenku glinu zastosowano strukturę korundu – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ z narzędzia *Structure Tool* dostępnego w module BAND. Do wyznaczenia geometrii stechiometrycznego oraz niestechiometrycznych struktur tlenku glinu pod kątem objętościowej okresowości stosowano przybliżenie gradientowe (GGA) funkcjonal *Pardew-Burke-Ernzerhof* (PBE), sprzężenie spin-orbita lub skalar ZORA dla efektów relatywistycznych, zestaw bazowy STO (Slater Type Orbital), typ TZP (Triple Zeta, 1 funkcja polaryzacyjna) z małym zamrożonym rdzeniem i automatyczną siatką przestrzeni K dla normalnej jakości numerycznej. Kryterium zbieżności energii ustalono na 10^{-5} Hartree.

W pierwszym podejściu zdecydowano się do obliczenia DOS, wykorzystać zoptymalizowane geometrie jako dane wejściowe, dla których przeprowadzono obliczenia jednopunktowe przy użyciu tego samego zestawu bazowego oraz funkcjonalu wymiennie-

korelacyjnego, co w przypadku optymalizacji geometrii, ale bez zamrożonego rdzenia, przy zachowaniu dobrej jakości numerycznej. Funkcjonał wymiennie-korelacyjny PBE jest często stosowany w obliczeniach DFT gdy konieczny jest kompromis między kosztem, a jakością obliczeń, szczególnie w przypadku gdy modelowanie wspomaga dane eksperymentalne [175, 176].

Natomiast po uzyskaniu grantu (PLGrid) na zwiększone moce obliczeniowe do dalszych obliczeń zastosowano obliczenia jednopunktowe z użyciem zestawu bazowego DZP oraz hybrydowej funkcji wymiennie-korelacyjnej (HSE6) dla zoptymalizowanej geometrii jako danych wejściowych. Obliczenia przeprowadzono bez zamrożonego rdzenia i dla próbkowania przestrzeni K w bardzo dobrej jakości numerycznej.

☒ Dodatkowe badania

◆ Elipsometria

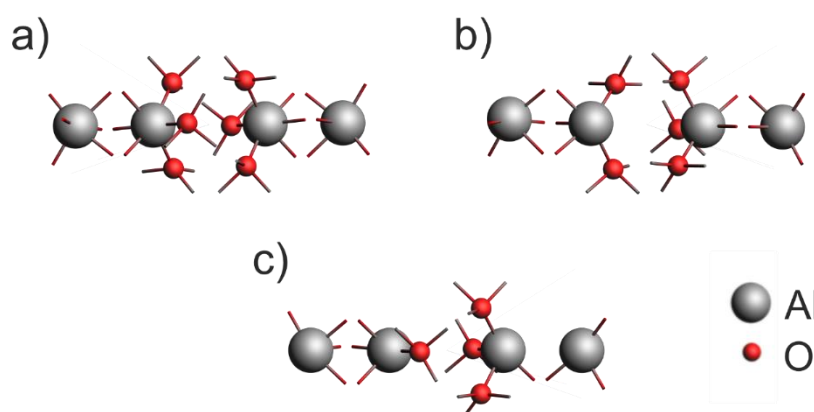
Kontrolę grubości przeprowadzono za pomocą pomiarów elipsometrii spektroskopowej (SE), które wykonano spektrometrem SE-2000 węgierskiej firmy SEMILAB, w zakresie 0,75–5,5 eV, przy różnych kątach między 60° a 75° (zwykle przy 70°).

5. Wyniki

5.1. Modelowanie

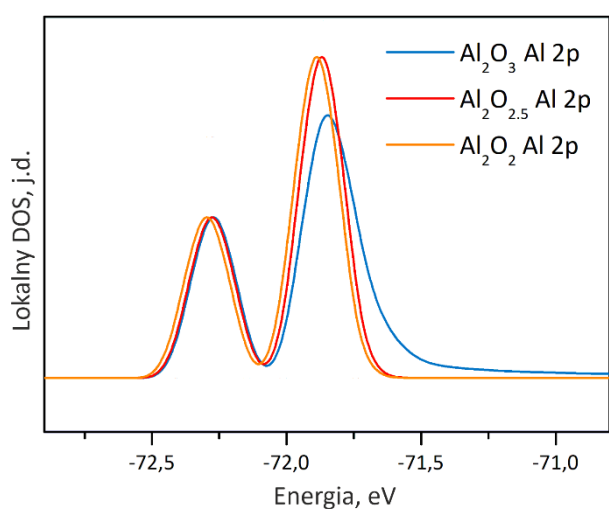
Badania eksperymentalne były wspomagane obliczeniami kwantowo-mechanicznymi z zastosowaniem metod chemii kwantowej. Ponieważ ilościowa analiza uzyskana z metod fotoemisyjnych uwidoczniła niestechiometryczny skład cienkich warstw, dlatego oczekiwano dodatkowych stanów defektowych związanych z wakansami tlenowymi. Wspomaganie się modelowaniem komputerowym pozwoliło teoretycznie przewidzieć pozycje energetyczne tych stanów. Obliczenia teoretyczne wykorzystano również przy analizie widm pasma walencyjnego, ponieważ jest to obszar, w którym nakłada się wiele regionów, z których część jest dodatkowo zhybrydyzowana (czyli powstawania mieszanych orbitali o uśrednionej energii przez liniową kombinację funkcji falowych orbitali atomowych).

Jednym z obliczeń było zasymulowanie wakansów tlenowych. Do modelowania stechiometrycznego tlenku glinu zastosowano strukturę korundu – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Parametry sieci krystalicznej sześciokątnej komórki elementarnej zawierającej cztery atomy glinu i sześć atomów tlenu wynosiły $a=4,759 \text{ \AA}$ i $c=12,991 \text{ \AA}$. W celu zamodelowania wakansów tlenowych usunięto jeden lub dwa atomy tlenu z komórki elementarnej, uzyskując odpowiednio struktury $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$ i Al_2O_2 przedstawione na [Rys. 5.1](#). Ładunek całkowity w stechiometrycznym Al_2O_3 , a także w $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$ i Al_2O_2 został ustawiony na 0 w celu odtworzenia warunków eksperymentalnych, ponieważ w eksperymentach fotoemisyjnych wszystkie próbki są uziemione.



Rys. 5.1 Wstępne geometrie komórek prymitywnych użytych do optymalizacji geometrii dla a) Al_2O_3 b) $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$ oraz c) Al_2O_2 .

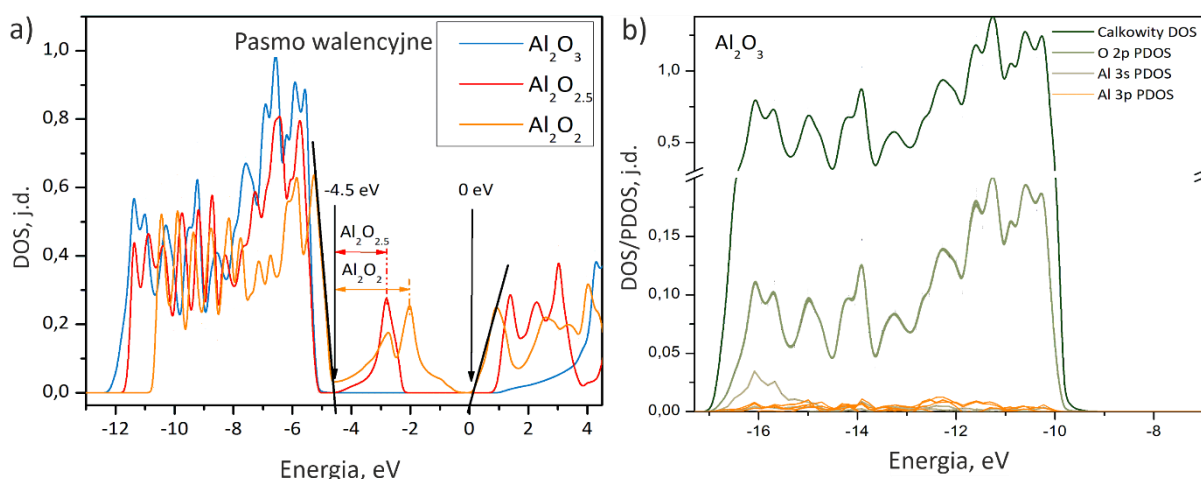
Na Rys. 5.2 przedstawiono zamodelowane widma DOS poziomu Al 2p obliczone dla trzech różnych stechiometrii, tj. Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$, Al_2O_2 . Dwie składowe są związane z rozszczepieniem spinowo-orbitalnym tj. $3/2$ oraz $1/2$ występującym w orbitalu p. Wykorzystanie do obliczeń relatywistycznego efektu rozszczepienia spinowo-orbitalnego (z ang. *spin-orbit interaction/coupling*) poprawiło wyniki symulacji właściwości elektronowych dla poziomów rdzeniowych, w których ten efekt odgrywa rolę [177]. Na przedstawionym rysunku (Rys. 5.2) można zaobserwować niewielkie przesunięcie pozycji energii wiązania w kierunku wyższych energii dla tlenku glinu o zwiększonej liczbie wakansów tlenowych reprezentowanych przez zmniejszony udział tlenu w związku.



Rys. 5.2 Zamodelowane widmo DOS Al 2p.

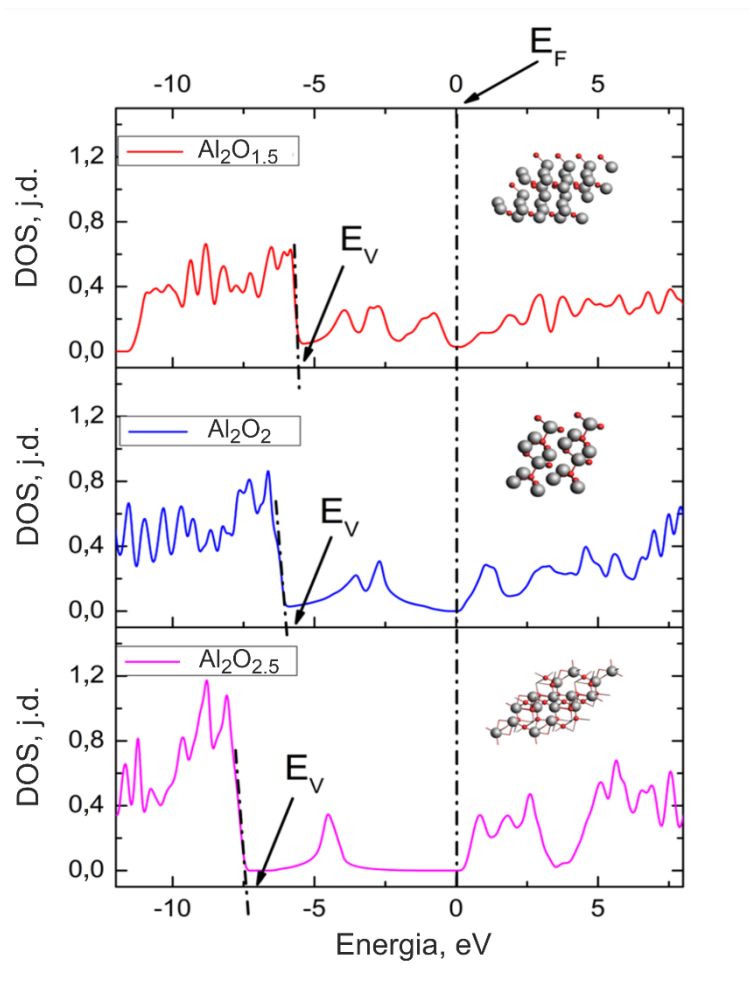
Na Rys. 5.3 a) przedstawiono obliczony model widma pasma walencyjnego (VB) dla trzech różnych stechiometrii. Dla stechiometrycznego Al_2O_3 nie obserwujemy w modelu dodatkowych poziomów energetycznych w przerwie energetycznej, natomiast modele z niedoborem tlenu tj. $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$ i Al_2O_2 ujawniły obecność poziomów defektowych w przerwie energetycznej związanych z istnieniem wakansów tlenowych (V_O). Wyniki pokazały dodatkowy poziom defektowy umieszczony około 2,5 eV od pierwszego komponentu w regionie VB (tj. głównie regionu O 2p, który jest najbliżej poziomu Fermiego), widoczny przy około 2,9 eV w skali energii wiązania dla $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$. W przypadku stechiometrii Al_2O_2 maksymalna intensywność DOS dla poziomu defektowego jest przesunięta w kierunku ok. 2 eV w skali energii wiązania.

Rys. 5.3 b) przedstawia całkowitą gęstość stanów (DOS, z ang. *density of states*) oraz rzutowaną gęstość stanów (PDOS, z ang. *projected density of states*) dla regionów O 2p, Al 3s i Al 3p występujących w paśmie walencyjnym (VB) dla stechiometrycznego tlenku glinu (Al_2O_3). Celem tych obliczeń było zidentyfikowanie pochodzenia komponentów w VB dla wyników eksperymentalnych pochodzących ze spektroskopii fotoemisyjnej. Dlatego na Rys. 5.3 b) przedstawiono poza całkowitym DOS pasma walencyjnego, PDOS dla wszystkich regionów, które mają wpływ na region VB. Przedstawione dane posłużą do jakościowego dopasowania komponentów regionu VB.



Rys. 5.3 a) Model regionu pasma walencyjnego dla trzech różnych stechiometrii (0 na osi energii odpowiada obliczonemu poziomowi Fermiego) oraz b) model regionu VB dla Al_2O_3 wraz PDOS regionów O 2p, Al 3s i Al 3p.

Zbadano również potencjalny wpływ stechiometrii tlenku glinu na właściwości regionu pasma walencyjnego, koncentrując się przede wszystkim na jego krawędzi. W tym celu symulowano struktury o różnych zawartościach tlenu, przyjmując jako punkt wyjścia stosunek $\text{Al/O} = 1$, czyli stechiometrycznie – Al_2O_2 jako najbliższy naszym eksperymentalnym warstwom. [Rys. 5.4](#) przedstawia wyniki obliczonych widm DOS w regionie przerwy energetycznej dla trzech różnych stechiometrii, tj. $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$, Al_2O_2 , $\text{Al}_2\text{O}_{1,5}$, które charakteryzują się niższą zawartością tlenu w porównaniu do stechiometrycznego tlenku glinu (Al_2O_3). Uzyskane widma są kalibrowane względem obliczonych pozycji E_F , tzn. E_F dla każdego widma określa pozycję 0 na osi energii. W przypadku naszych badań interesuje nas porównanie odległości E_V-E_F między tlenkiem glinu o różnych stechiometriach, a nie ich wartości bezwzględne. Podejście to jest zgodne z konwencją stosowaną w badaniach fotoemisyjnych, w których E_F wynosi 0, a obserwuje się przesunięcia E_V . [Rys. 5.4](#) pokazuje, że zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze zmniejszaniem się ilości tlenu w strukturze ($\text{Al}_2\text{O}_{1,5}$) wartość E_F-E_V maleje, ponieważ materiał staje się bardziej przewodzący poprzez wprowadzenie stanów defektowych w przerwie energetycznej i następuje przesunięcie pozycji krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa. Dodatkowe stany defektowe obejmują prawie cały zakres przerwy energetycznej dla stechiometrii $\text{Al}_2\text{O}_{1,5}$, co sugeruje przejście w kierunku zachowania metalicznego. W związku z tym nie brano pod uwagę dalszego wzrostu liczby wakansów tlenowych. Z drugiej strony, stosunek Al/O niższy niż 0,8, czyli prowadzący do tlenku stechiometrycznego prowadzi do izolacyjnego tlenku glinu.



Rys. 5.4 Obliczone widma DOS dla struktur tlenku glinu o różnych stosunkach Al/O. Struktury w panelach przedstawiają komórki okresowe dla odpowiednich układów (stosunków Al/O zastosowanych do obliczeń DOS (kolorem szarym oznaczono atomy Al, natomiast czerwonym atomy tlenu)).

5.2. PVD – próbka referencyjna

Jako materiał referencyjny wykorzystano natywny tlenek glinu, który powstaje w sposób naturalny jako warstwa ochronna na powierzchni metalicznego glinu. Glin jest metalem reaktywnym i w kontakcie z powietrzem ulega utlenieniu. Utworzona warstwa tlenku glinu chroni metal przed dalszym utlenianiem – tzw. warstwa pasywna. Warstwę referencyjną otrzymano poprzez naparowanie glinu metodą PVD na podłożu krzemowym. Proces realizowano w komorze metalizacji w warunkach wysokiej próżni, wykorzystując termiczne odparowanie metalicznego glinu w komórce efuzyjnej. Powstałe pary gazu osadzały się równomiernie na powierzchni podłoża, tworząc cienką warstwę metalu. Po wyciągnięciu próbki z komory, powierzchnia glinu utleniła się.

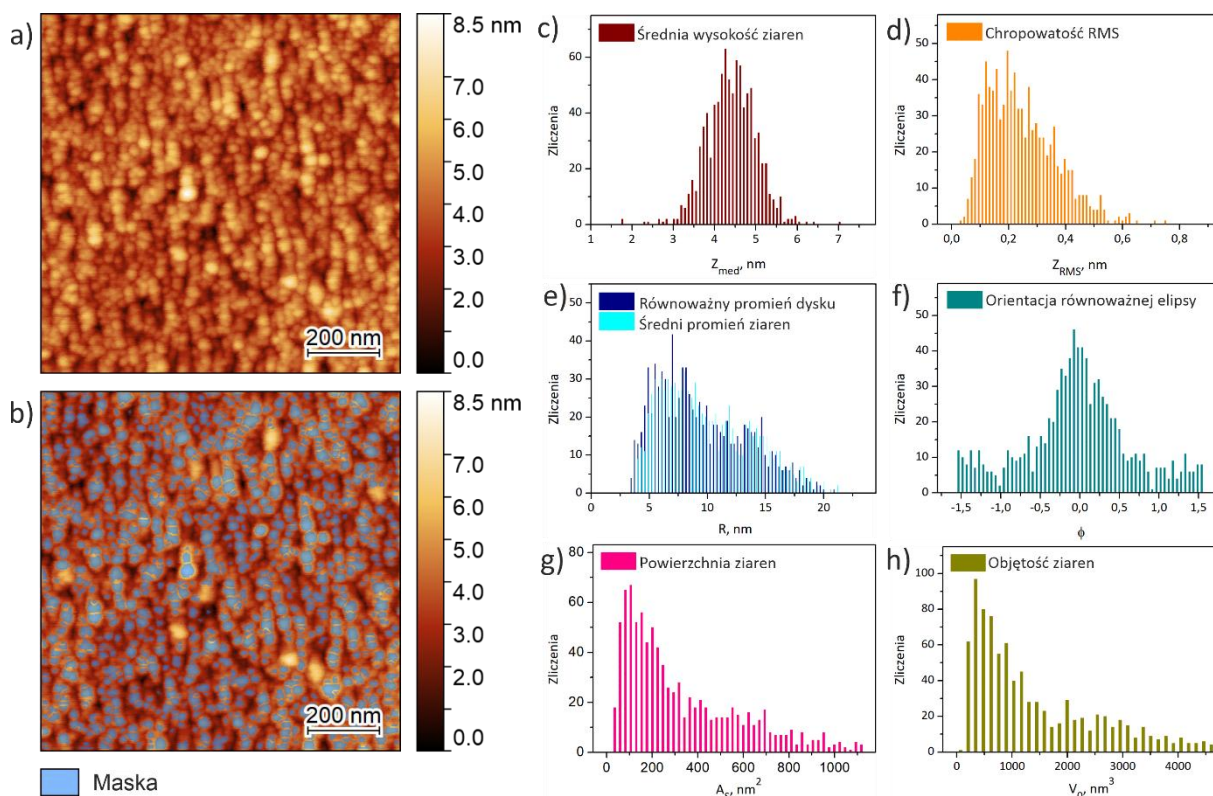
Warstwa referencyjna, jako materiał stabilny chemicznie i dobrze scharakteryzowany, posłuży do porównań właściwości fizykochemicznych oraz oceny procesów wytwarzania warstw zolowo-żelowych. W tym celu próbkę referencyjną przebadano pod kątem morfologii powierzchni, a także właściwości chemicznych i elektronowych. W badaniach topografii powierzchni analizowano ziarnistość powierzchni. Spektroskopia fotoelektronowa pozwoliła wyznaczyć skład chemiczny, nie tylko na powierzchni, ale także w funkcji głębokości. Właściwości elektronowe, m.in. przesunięcie chemiczne, E_F-E_V , praca wyjścia, czy energia jonizacji również były analizowane powierzchniowo, a także na granicy faz tlenek natywny / metal.

5.2.1. Badania z użyciem mikroskopii sił atomowych

Do analizy topografii powierzchni wykorzystano obrazy NC-AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Próbką referencyjną charakteryzuje się jednolitą topografią powierzchni ze średnią wysokością struktur na powierzchni (*mean value of the height* [¹⁷⁸]) wynoszącą około 8,5 nm. Na jej powierzchni widoczne są jednorodne ziarna – pokazane na [Rys. 5.5 a](#)). Szczegółowa analiza statystyczna została przeprowadzona z wykorzystaniem algorytmu watershed (metoda segmentacji obrazu topograficznego, w której lokalne maksima, są traktowane jak wgłębienia powierzchni wypełnione wodą, co pozwala wydzielić ziarna lub inne obiekty na podstawie granic wyznaczanych przez linie działów wodnych [¹⁷⁴]). Wyzdzielone ziarna zostały pokazane na [Rys. 5.5 b](#)). Rozkłady poszczególnych parametrów ziaren są widoczne na histogramach

Rys. 5.5 c)-h). Średnia wysokość ziaren (c)) (z ang. *mean value of the height*) wynosi około 4,5 nm i mieści się w wąskim przedziale pomiędzy 3 - 6 nm. Chropowatość ziaren (d)), wyrażona jako średnia kwadratowa odchyłeń wysokości punktów powierzchni od średniej wysokości (RMS) [178] waha się nieznacznie osiągając wartość około 0,2 nm. Natomiast histogramy charakteryzujące rozmiar ziaren (e)) tj. średni promień ziaren (*mean radius*) oraz równoważny promień dysku (*equivalent disc radius* – promień dysku o tej samej rzutowej powierzchni co ziarno) przedstawiają podobny przebieg z maksimum przy wartości około 7 nm. Kształt ziaren (f)) został określony na pomocą parametru orientacji równoważnej elipsy (*orientation of equivalent ellipse*), którego wartość wynosząca zero wskazuje, że ziarna mają kształt zbliżony do kulistego. Histogramy przedstawiające pole powierzchni ziaren (g)) (*surface area*) oraz objętości ziaren (h)) (*zero-basis volume*), wskazują, że szacowane średnie wartości wynoszą odpowiednio 150 nm² i 500 nm³.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że powierzchnia próbki charakteryzuje się wysoką jednorodnością oraz ziarnistą strukturą. Ziarna są gładkie, symetryczne o niemal kulistym kształcie.



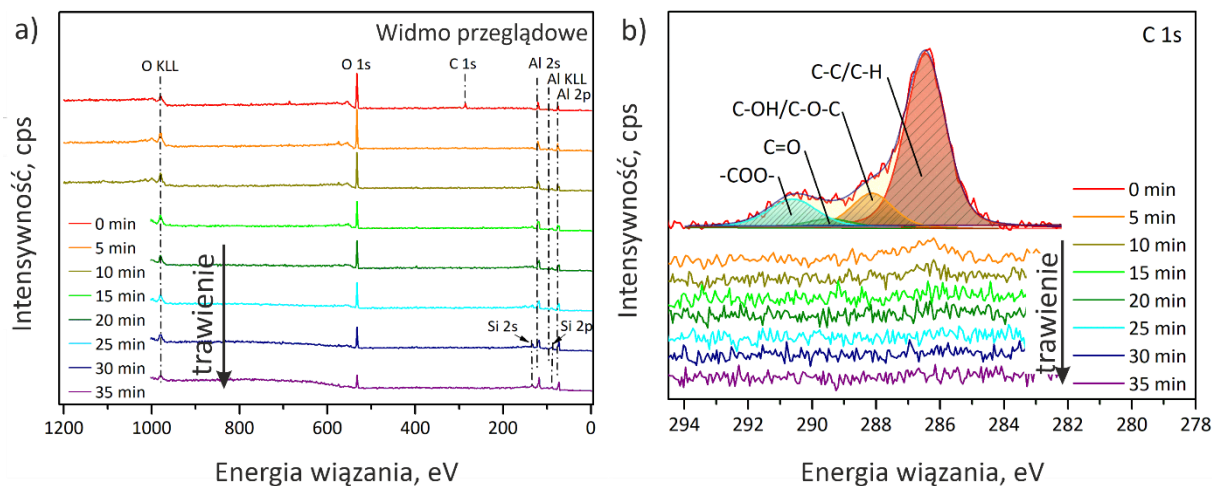
Rys. 5.5 a) 1x1 μm² obraz NC-AFM, b) maska algorytmu watershed oraz histogramy parametrów ziaren c)-h).

5.2.2. Badania z użyciem spektroskopii fotoelektronowej

Właściwości cienkiej warstwy natywnego tlenku na powierzchni metalu mogą zmieniać się wraz z głębokością. W celu uchwycenia zmian parametrów na granicy fazy tlenkowej i metalicznej, zbadano właściwości fizykochemiczne materiału w funkcji głębokości. W tym celu zastosowano trawienie jonowe, które umożliwia stopniowe usuwanie kolejnych warstw materiału.

Rys. 5.6 a) ilustruje etapy trawienia pokazane dla widma przeglądowego. Pierwszy pomiar (czerwona linia) wskazuje na obecność zanieczyszczeń węglowych na powierzchni – widoczne jest pasmo C 1s oraz pasma rdzeniowe glinu i tlenu. Na kolejnych widmach (od pomarańczowej do fioletowej linii) obserwujemy zanik sygnału z regionu C 1s, wzrost intensywności pików regionu Al 2p oraz obniżenie intensywności dla regionu O 1s. Świadczy to o stopniowym zaniku informacji pochodzącej z warstwy natywnego tlenku i narastającym udziale sygnału z metalu. Po 30 minutach trawienia zaczyna pojawiać się sygnał pochodzący z podłoża – region Si 2p oraz Si 2s widoczne odpowiednio przy 100 eV oraz 150 eV energii wiązania (BE) [¹⁷⁹].

Rys. 5.6 b) przedstawia region C 1s w funkcji trawienia. Pierwsze trawienie (5 min) redukuje zanieczyszczenia węglowe w 88%, a kolejny etap (10 min) prowadzi do ich niemal całkowitego usunięcia. Do obliczeń użyto powierzchni pod pikami wszystkich komponentów C 1s. Brak sygnału pochodzącego od węgla po 10 minutach trawienia wskazuje, że był jako zanieczyszczenie związany jedynie powierzchniowo. Oznacza to, że informacje otrzymane z głębszych poziomów będą odnosić się więc wyłącznie do wiązań glin–tlen. Obszar C 1s został dopasowany czterema komponentami, tylko dla pomiarów przed trawieniem jonowym. Najbardziej prawdopodobne zanieczyszczenia węglowe odpowiadają wiązaniom: C-C/C-H, C-OH/C-O-C, C=O i COO dopasowanym odpowiednio w pozycjach 284,8; 286,0; 287,8 i 289,3 eV BE [¹⁸⁰].

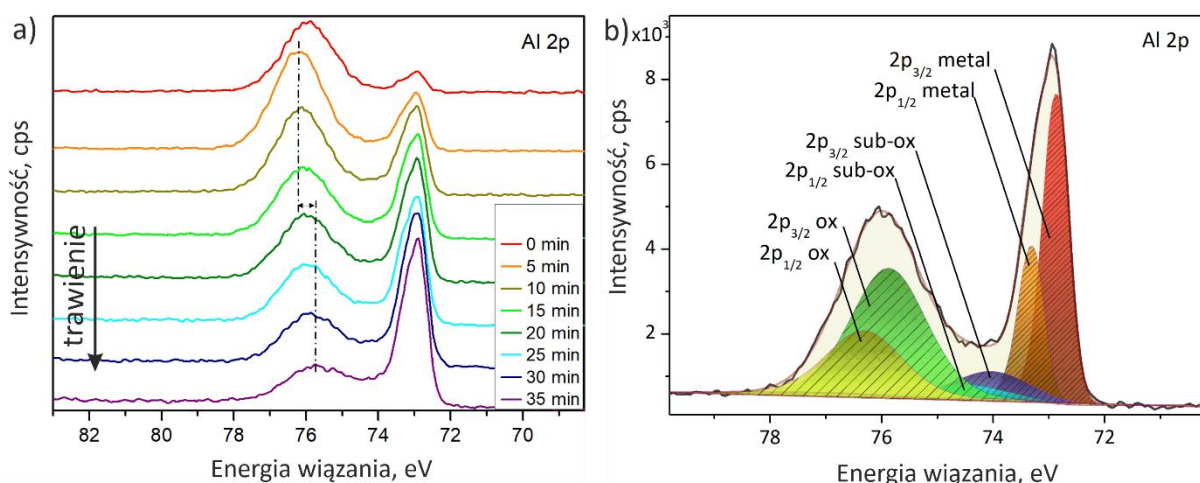


Rys. 5.6 Etapy trawienia jonowego dla a) przeglądowego widma XPS b) wysokorozdzielczego widma XPS regionu C 1s.

Szczegółowa analiza struktury chemicznej została przeprowadzona na głównych poziomach rdzeniowych natywnej warstwy tlenkowej – Al 2p i O 1s. Jakościowa i ilościowa analiza tych regionów pozwoliła na szczegółowe określenie składu chemicznego oraz wpływu na zmianę otoczenia chemicznego w funkcji głębokości. Dopasowanie komponentów uwidocznilo obecność pośredniego, mniejszego niż by to wynikało ze stechiometrii, stopnia utlenienia glinu. Ponadto, pozycje energetyczne komponentów, szczególnie tych związanych ze stanami tlenkowymi, przesuwają się nieznacznie wraz głębokością trawienia – opisane dalej jako względne przesunięcie poziomu rdzeniowego – RCLS (z ang. *relative core level shift*). Na Rys. 5.7 a) zaznaczono RCLS, natomiast bardziej szczegółowo zostanie omówiony poniżej.

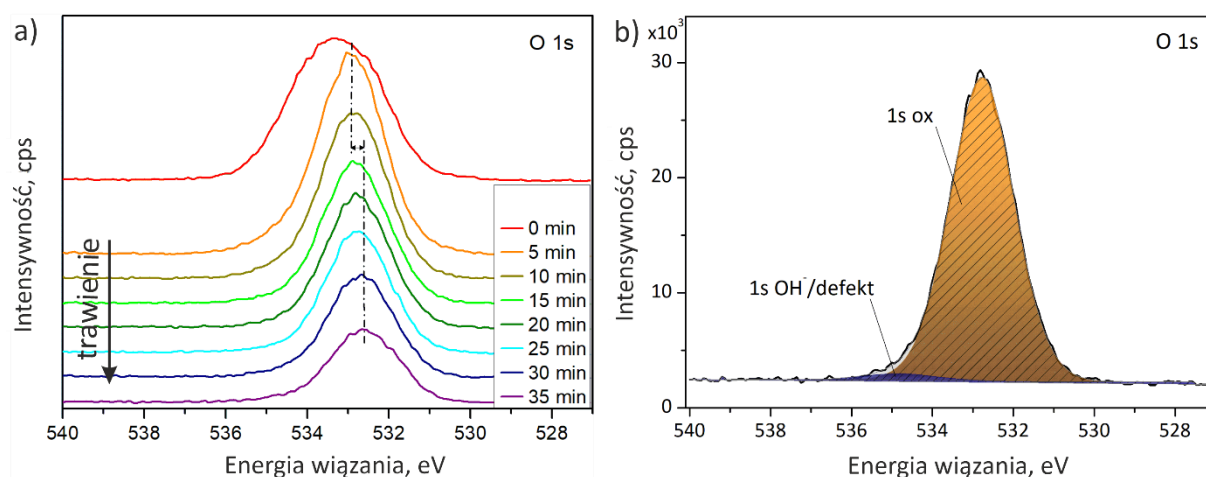
Na Rys. 5.7 a) obserwujemy widma głównego poziomu rdzeniowego Al 2p w funkcji trawienia jonowego, natomiast Rys. 5.7 b) przedstawia przykładowe dopasowanie komponentów dla warstwy otrzymanej po 20 minutach trawienia. Obszar Al 2p został dopasowany trzema parami komponentów (rozszerzenie spinowo-orbitalne $3/2$ i $1/2$ z krokiem 0,44 eV) [181]. Poszczególne komponenty reprezentują różne wiązania chemiczne, zatem różne stopnie utlenienia glinu. Pierwsza para składowych (Al 2p metal), znajdująca się przy około 72,9 eV w BE, odpowiada wiązaniom w metalu, w którym stopień utlenienia jest równy zero (Al^0). Druga para – Al 2p sub-ox związana jest z niestechiometrycznym stanem utlenienia, odpowiadającym prawdopodobnie Al^{2+} lub Al^+ , obserwowanym przy BE ok. 74 eV. Natomiast para komponentów Al 2p ox odnosi się do glinu w sieci natywnego tlenku, gdzie stopień utlenienia wynosi Al^{3+} , obserwowana przy BE ok. 76 eV (patrz Rys. 5.7 b)).

Zgodnie z oczekiwaniami, składowe związane z tlenem na powierzchni są początkowo dobrze widoczne, jednak ich intensywność stopniowo zmniejsza się wraz z głębokością. Odwrotną tendencję wykazuje komponent odpowiadający stanowi metalicznemu, którego intensywność rośnie w miarę zwiększającego się udziału metalu w trawionej warstwie. Udział tlenu w trawionych warstwach zmniejsza się o około 60% (obliczono jako stosunek powierzchni pod pikiem komponentów tlenkowych do komponentu metalicznego) jednak tlenu nie udaje się w pełni usunąć podczas procesu trawienia. Może to być związane z obecnością natywnego tlenku krzemu (SiO_2) na powierzchni podłoża przed naparowaniem [182]. Inną możliwą przyczyną jest wysoka reaktywność glinu i jego skłonność do utleniania, gdzie pomimo warunków próżniowych mogło nastąpić częściowe utlenienie podczas procesu osadzania glinu na powierzchni krzemu.



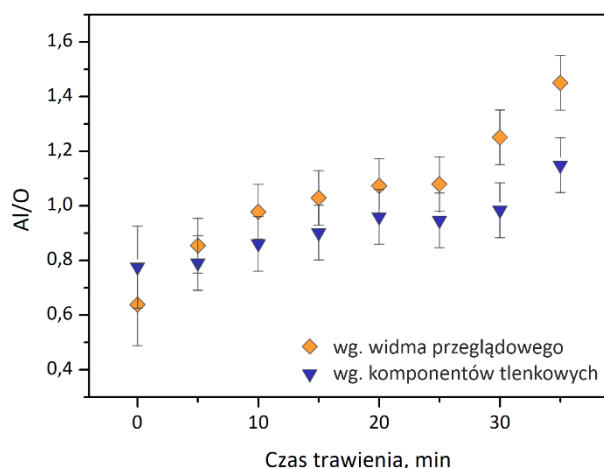
Rys. 5.7 a) Profil głębokościowy wysokorozdzielczego widma XPS poziomu Al 2p oraz b) przykładowe dopasowanie komponentów (po 20 minutach trawienia).

Podobnie jak dla regionu Al 2p, Rys. 5.8 przedstawia główny poziom rdzeniowy tlenu – O 1s dla wszystkich etapów trawienia, z widocznym również przesunięciem chemicznym – a), oraz b) przykładowe wysokorozdzielcze widmo wraz z dopasowaniem komponentów. Region O 1s został dopasowany dwoma komponentami. Główny komponent (O 1s ox) odpowiada wiązaniom tlenu w sieci natywnego tlenku, widocznym przy ok. 532 eV BE. Drugi komponent, przesunięty o ~ 2 eV w kierunku wyższych wartości BE, jest związany z obecnością defektów i/lub grupą hydroksylową OH^- [183]. Dla regionu O 1s również obserwujemy spadek intensywności podczas trawienia, co związane jest z mniejszym udziałem tlenu w trawionych warstwach.



Rys. 5.8 a) Profil głębokościowy wysokorozdzielczego widma XPS poziomu O 1s oraz b) przykładowe dopasowanie komponentów (po 20 minutach trawienia).

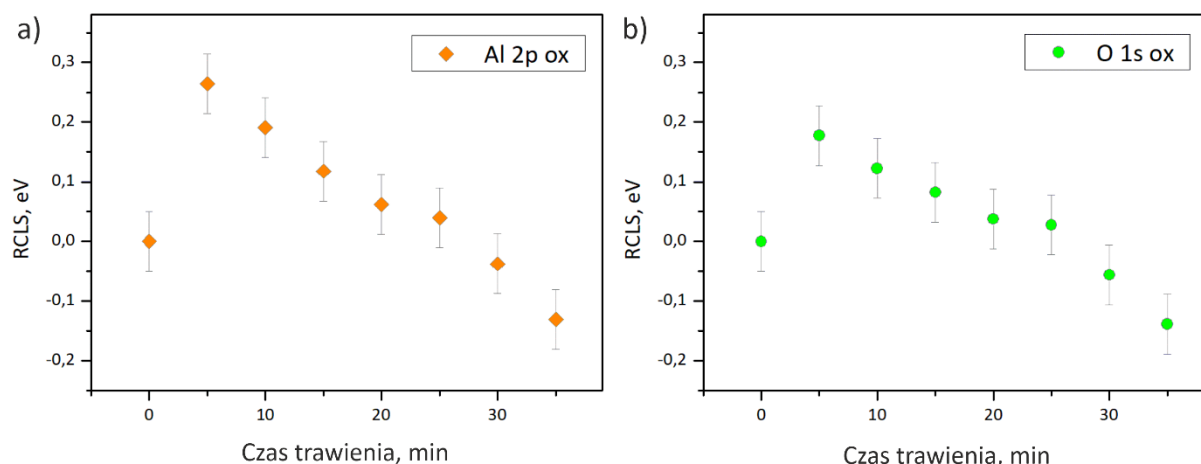
Analiza ilościowa pozwoliła nam wyznaczyć skład chemiczny jako stosunek atomowy Al/O w funkcji czasu trawienia. Skład ilościowy Al/O został obliczony na dwa sposoby – zgrubnie z widma przeglądowego oraz precyzyjnie korzystając z wysokorozdzielczych widm głównych poziomów rdzeniowych. Ze względu na przenikanie się stanów metalicznych i tlenkowych trawionych warstw, został uwzględniony udział tych dwóch stanów energetycznych. Do zgrubnego wyznaczenia Al/O wykorzystano piki pochodzące z widma przeglądowego (pomarańczowe romby). Natomiast w drugim dokładniejszym sposobie obliczania składu chemicznego użyto komponentów tlenkowych (z wyłączeniem tych związanych z fazą metaliczną - fioletowe trójkąty). Skład chemiczny został przedstawiony na Rys. 5.9. Al/O wynosi około 0,85-0,90, z wyjątkiem ostatniej warstwy, gdzie stosunek atomowy wynosi 1,1. Stosunek pierwiastków w stechiometrycznym tlenku powinien wynosić 0,67, odstępstwa od tego wyniku spowodowane są najprawdopodobniej przeszacowaniem komponentu metalicznego w stosunku do komponentów tlenkowych w trawionych warstwach. Składowe widm metali są asymetryczne i wydłużają się w kierunku wyższych wartości energii wiązania, co może wpływać na uzyskany wynik. Innym czynnikiem może być tworzenie się wakansów tlenowych lub dodatkowych atomów glinu w sieci krystalicznej, wynikające z bliskości warstwy metalicznej i możliwości dyfuzji.



Rys. 5.9 Stosunek ilościowy glinu do tlenu w funkcji trawienia.

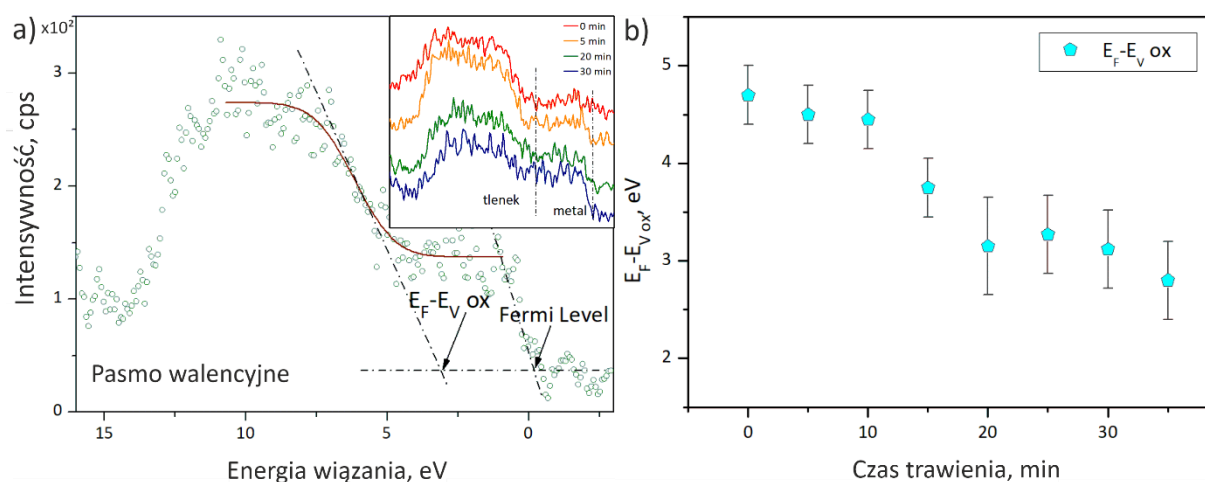
Właściwości elektronowe były wyznaczone zarówno w pomiarach XPS, jak i UPS. Wpływ otoczenia elektronowego obserwowany na Rys. 5.7 a) oraz Rys. 5.8 a) i określony jako względne przesunięcie poziomu rdzeniowego – RCLS został przedstawiony na Rys. 5.10 dla głównych komponentów, tj. komponentów związanych z wiązaniami w sieci natywnego tlenku w funkcji trawienia.

Z wyjątkiem warstwy przed wytrawieniem (0 min), gdzie zanieczyszczenia węglowe zniekształciły analizę wpływu właściwości elektronowych warstwy, RCLS przesunął się w kierunku niższych wartości energii wiązania, co związane jest ze zmianą udziału rodzaju wiązania w warstwie. RCLS jest wrażliwy na otoczenie chemiczne, zatem obserwujemy przesunięcie, ponieważ wraz z usuwaniem warstw natywnego tlenku, przesuwamy się w kierunku wiązania metalicznego, a jest to materiał przewodzący. RCLS może również wynikać z powierzchniowego ugięcia pasm na granicy faz metal / tlenek metalu. Zważywszy, że tlenek glinu jest izolatorem, może dochodzić do akumulacji ładunku na powierzchni, powstawania pułapek elektronowych oraz lokalnych różnic potencjału, które wpływają na obserwowane pozycje wiązań w widmach [184, 185, 186].



Rys. 5.10 Względne przesunięcie poziomu rdzenia – RCLS dla a) Al 2p ox oraz b) O 1s ox.

Kolejnym ważnym parametrem jest krawędź pasma walencyjnego, (z ang. *valence band onset*) wyznaczony poprzez wskazanie różnicy między poziomem Fermiego a krawędzią pasma walencyjnego, na Rys. 5.11 oznaczone jako $E_F - E_V$. Ponieważ Poziom Fermiego dla metali przyjmuje wartość zerową (w energii wiązania), zdecydowano się w przybliżeniu określić $E_F - E_V$ dla stanu tlenkowego. Na Rys. 5.11 a) w ramce przedstawiono cztery widma pasma walencyjnego, zarejestrowane po różnych czasach trawienia (odpowiednio 0, 5, 20 i 30 minut). Szczególnie widoczny jest wzrost intensywności sygnału przy niskich wartościach energii wiązania. Wraz z usuwaniem kolejnych warstw tlenku i zbliżaniem się do metalu rośnie jego udział, obserwowany na widmach od około 4 eV, aż do poziomu Fermiego. Natomiast od około 5 eV w kierunku wyższych wartości, obserwujemy nieznaczne obniżanie się intensywności sygnału – obszar widma (ramka na Rys. 5.11), w której będą znajdować się poziomy energetyczne pochodzące od tlenku tj. O 2p, Al 3s oraz Al 3p (również zhybrydyzowane). Analizując widma zastosowano dopasowanie liniowe, aby wyznaczyć $E_F - E_V$ dla tlenku natywnego, zdając sobie sprawę, że im cieńsza warstwa tlenku, tym niepewność większa. Przykładowe dopasowanie pokazano na Rys. 5.11 a) dla warstwy otrzymanej po 20 min trawienia. Rys. 5.11 b) ilustruje zależność $E_F - E_V$ dla tlenku w funkcji trawienia, gdzie widoczne jest przesuwanie się krawędzi pasma w kierunku poziomu Fermiego, a tym samym zmniejszania się przerwy energetycznej.



Rys. 5.11 a) Przykładowy region pasma walencyjnego (w 20 min trawienia) wraz z wybranymi widmami pasma walencyjnego oraz b) $E_F - E_V$ dla tlenku natywnego w funkcji trawienia jonowego.

Analiza widm UPS pozwoliła wyznaczyć właściwości elektronowe, takie jak praca wyjścia ϕ , energia jonizacji Φ oraz – podobnie jak w przypadku XPS – krawędź pasma walencyjnego, $E_F - E_V$.

Rys. 5.12 a) przedstawia przykładowe widmo UPS (warstwa po 20 minutach). Wstawione okna pokazują, w powiększeniu, $E_{cut-off}$, czyli najniższą zmierzoną energię kinetyczną emitowanych fotoelektronów oraz $E_F - E_V$ wraz z dopasowaniem liniowym.

Praca wyjścia ϕ jest zdefiniowana jako:

$$\phi = h\nu - E_{cut-off} \quad (5.1)$$

gdzie $h\nu$ to energia wzbudzenia linii He I – 21,22 eV.

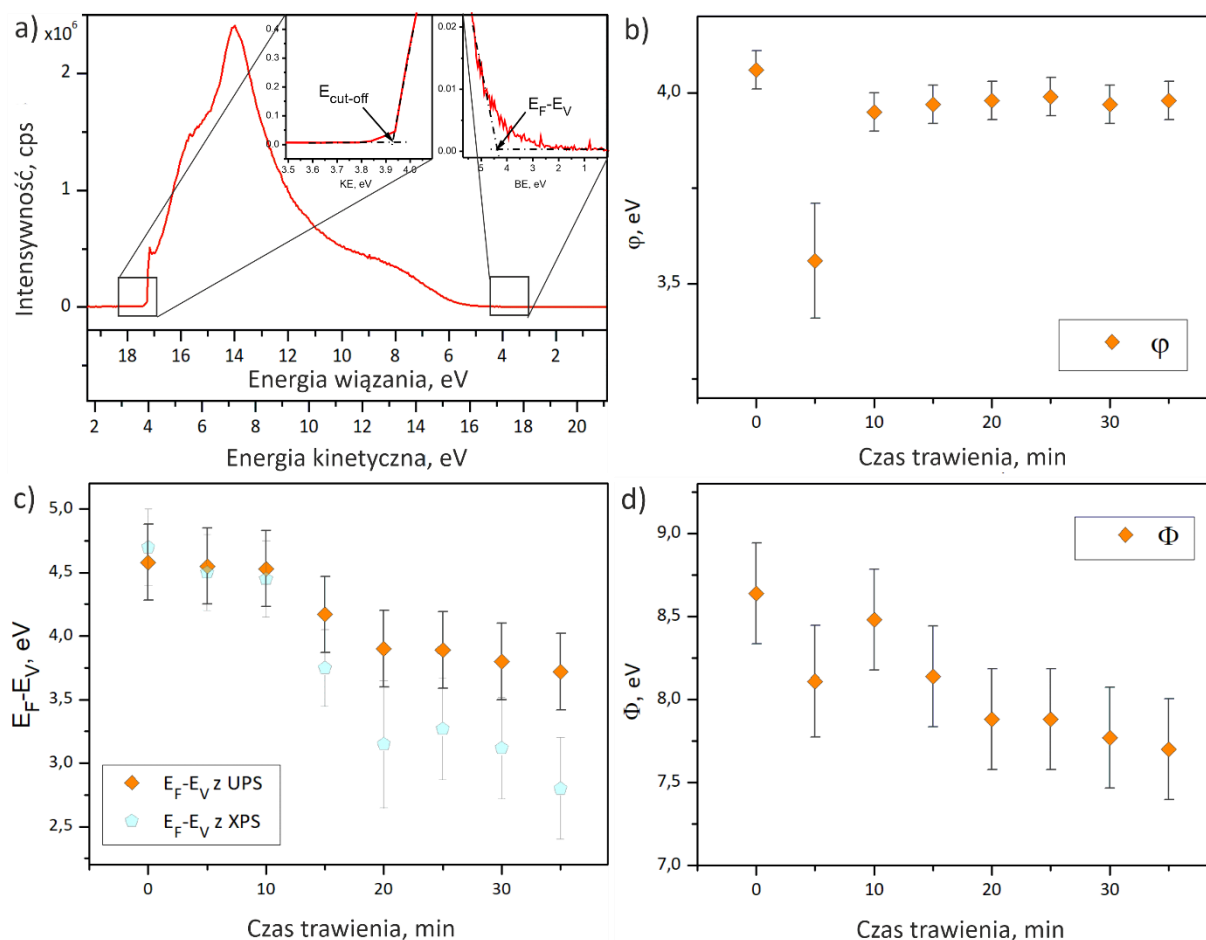
Rys. 5.12 b) ilustruje pracę wyjścia w funkcji trawienia. Znacząca redukcja zanieczyszczeń węglowych w 5 minucie trawienia uwidacznia nieprzewodzące właściwościami natywnego tlenku w porównaniu z fazą metaliczną, gdzie ϕ wynosi 3,55 eV. Natomiast przed trawieniem, znacznie wyższa wartość ϕ , wynosząca 4,05 eV wynika z wyższych właściwości przewodzących pochodzących od węgla na powierzchni w stosunku do natywnego tlenku. Po 10 minutach trawienia praca wyjścia się stabilizuje i osiąga wartość ok 4,0 eV.

Rys. 5.12 c) przedstawia krawędź pasma walencyjnego wyznaczony z widm UPS. Dla porównania na wykresie zaznaczono również wartości $E_F - E_V$ uzyskane z widm XPS (przezroczyste, niebieskie pięciokąty). Analiza uwidacznia, że otrzymano taki sam trend oraz podobne wartości szczególnie dla warstw bogatych w natywny tlenek. Jednak od 15 minuty trawienia przesuwanie krawędzi pasma walencyjnego jest mniejsze. Rozbieżności z tych dwóch metod wynikają z różnicy z głębokości pochodzenia informacji, która dla UPS jest bardziej powierzchniowa.

Energia jonizacji Φ jest definiowana jako suma φ oraz $E_F - E_V$:

$$\Phi = \varphi + (E_F - E_V) \quad (5.2)$$

Na Rys. 5.12 d) pokazano zmianę energii jonizacji wraz z głębokością. Wartości Φ mieszczą się w zakresie 8,6-7,7 eV, z wyjątkiem warstwy po usunięciu zanieczyszczeń (5 minut) obserwujemy stały trend malejący. Obniżenie wartości Φ dla warstwy z usuniętym powierzchniowo węglem wynika z niższej wartości pracy wyjścia, w porównaniu do innych warstw. Malejące wartości energii jonizacji w funkcji trawienia są rezultatem zwiększającego się przewodnictwa materiału, zmniejszania się przerwy energetycznej, zatem elektrony potrzebują mniej energii do ucieczki z powierzchni ciała stałego.



Rys. 5.12 a) Przykładowe widmo UPS wraz z $E_{cut-off}$ i $E_F - E_V$ (próbka po 20 min trawienia), b) praca wyjścia, c) krawędź pasma walencyjnego oraz d) energia jonizacji w funkcji trawienia.

Szczegółowa analiza materiału referencyjnego pozwoliła na charakterystykę szeregu jego właściwości. Badania mikroskopowe uwidoczniły niewielką ziarnistość oraz chropowatość powierzchni. Powierzchnia tlenku natywnego jest jednorodna, a ziarna sferyczne. Badania fotoemisyjne pozwoliły wyznaczyć szereg właściwości fizykochemicznych wraz z ujęciem zmian na granicy fazy tlenku natywnego oraz glinu, m.in skład chemiczny, RCLS związany z otoczeniem chemicznym, krawędź pasma walencyjnego, pracę wyjścia, czy energię jonizacji. Powyższe dane zostaną odniesione do cienkich warstw tlenku glinu otrzymanych metodą zolowo-żelową.

5.3. Zol-żel

5.3.1. Wstęp – część wspólna badań

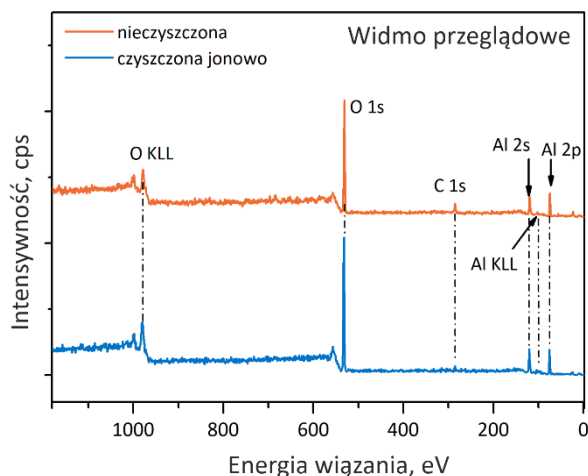
Do analizy właściwości chemicznych i elektronowych użyto spektroskopii fotoelektronowych, zarówno XPS oraz UPS. Analiza widm oraz dopasowanie komponentów dla wszystkich serii przebiegało analogicznie. Z tego powodu, ta część wyników zostanie przedstawiona jako część wspólna. Wobec tego, w tym podrozdziale przedstawiono analizę widma przeglądowego oraz wysokorozdzielczych widm głównych regionów rdzeniowych glinu (Al 2p), tlenu (O 1s), węgla C 1s oraz regionu pasma walencyjnego (VB), a także analizę widma UPS. Natomiast w kolejnych podrozdziałach skupiono się na omówieniu wpływu technologii na zmianę właściwości chemicznych i elektronowych cienkich warstw tlenku glinu.

☒ Widmo przeglądowe (z ang. *survey spectra*)

Każdą otrzymaną próbkę mierzono dwukrotnie, ponieważ nawet niewielka ilość węgla na powierzchni mogła wpływać na analizę danych. Usuwanie zanieczyszczeń w celu zbadania rzeczywistych właściwości warstw bez wpływu lub przy znacznym ograniczeniu wpływu zanieczyszczeń było kluczowe przy szukaniu często subtelnych zmian we właściwościach. Dodatkowo, czyszczenie jonowe pozwoliło na zbadanie, czy i w jakim stopniu węgiel z powierzchni pochodzi od zanieczyszczeń, czy od rozpuszczalników organicznych, które są podstawą metody zolowo-żelowej. Pierwszy pomiar dotyczył próbki bezpośrednio po depozycji i wygrzaniu, w celu sprawdzenia rzeczywistej ilości węgla (zanieczyszczeń), następnie przeprowadzano czyszczenie jonowe w warunkach próżniowych i bezzwłocznie powtarzano pomiar, w celu uniknięcia ponownej adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni.

Rys. 5.13 przedstawia przykładowe widma przeglądowe warstwy zolowo-żelowej tlenku glinu, zarówno przed (czerwona linia) jak i po czyszczeniu (niebieska linia). Na widmach obserwujemy sygnały pochodzące od warstwy tj. regiony związane z obecnością tlenu – główny region O 1s oraz linia Augera O KLL; następnie regiony pochodzące od glinu – główny region Al 2p oraz region Al 2s a także Al KLL. Region pochodzący od węgla – C 1s jest widoczny na górnym widmie i praktycznie niedostrzegalny na dolnym widmie, ponieważ po czyszczeniu

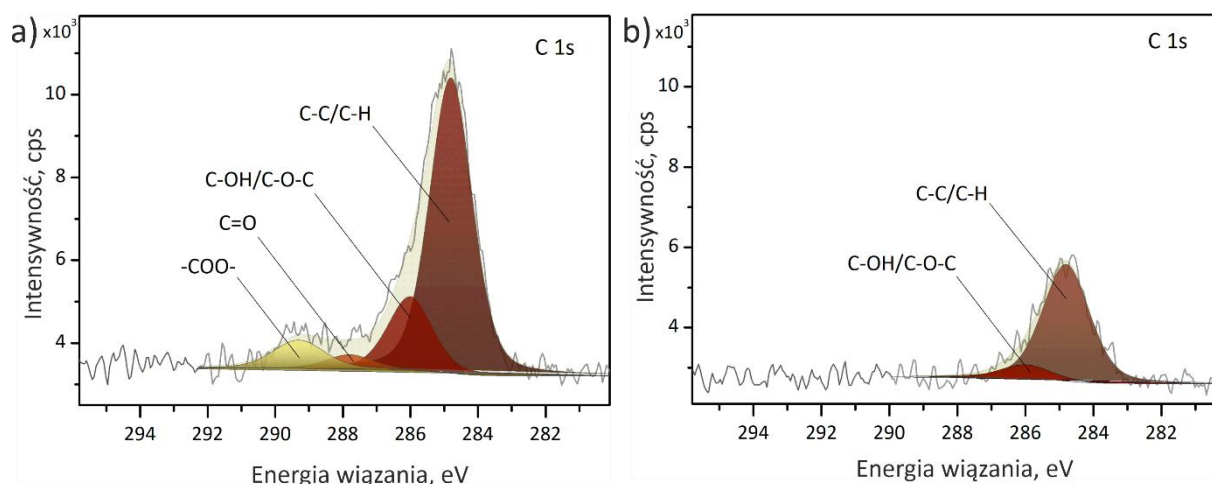
jonowym większość zanieczyszczeń jest usuwana z powierzchni. Na obydwóch widmach nie obserwujemy sygnału pochodzącego od podłoża tj. Si 2p oraz Si 2s, które znajdowałyby się odpowiednio przy ok 100 eV oraz 150 eV. Oznacza to, że otrzymane warstwy są jednolite i całkowicie pokrywają podłoże.



Rys. 5.13 Przykładowe widmo przeglądowe dla próbki przed i po czyszczeniu jonowym.

☒ Wysokorozdzielcze widma regionów rdzeniowych

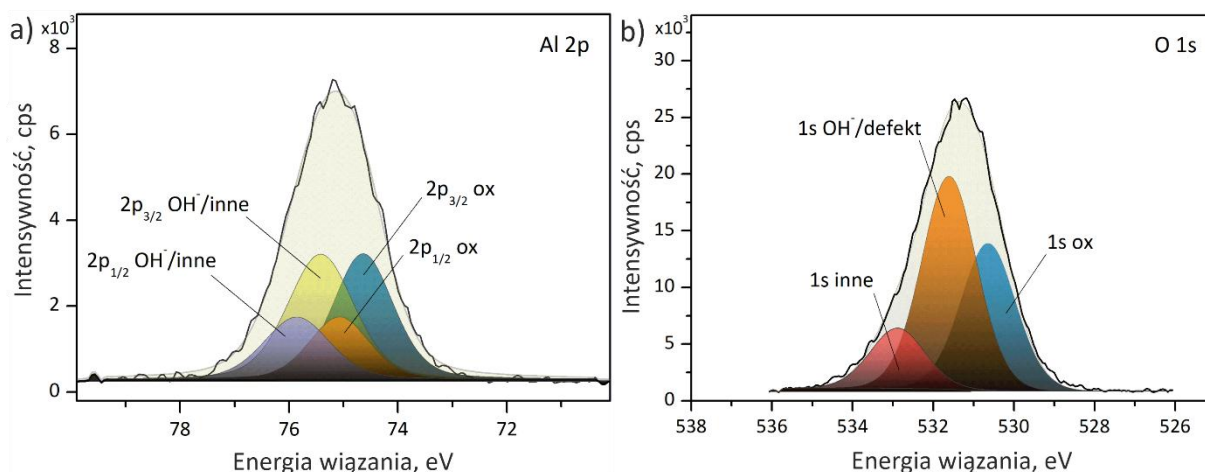
Na Rys. 5.14 przedstawiono region C 1s wraz z dopasowanymi komponentami. Dla pików C 1s przed czyszczeniem – Rys. 5.14 a), podobnie jak w przypadku próbki referencyjnej, dopasowano cztery komponenty, które odpowiadają najbardziej prawdopodobnym zanieczyszczeniom węgla [¹⁸⁰]. Dopasowania odpowiadają wiązaniom węgla z wodorem lub grupami funkcyjnymi – odpowiednio: C-C/C-H, C-OH/C-O-C, C=O i COO przypisanymi w pozycjach 284,8; 286,0; 287,8 i 289,3 eV energii wiązania. Natomiast po czyszczeniu jonowym intensywność sygnału węglowego znacząco maleje, obserwowany jest sygnał pochodzący tylko od związków zawierających wiązania C-C/C-H oraz C-OH/C-O-C (patrz Rys. 5.14 b)).



Rys. 5.14 Przykładowe wysokorozdzielcze widma regionu C 1s a) przed czyszczeniem oraz b) po czyszczeniu jonami Ar^+ .

Dopasowanie komponentów dla regionu Al 2p pokazane jest na Rys. 5.15 a). Ze względu na rozszczepienie spinowo-orbitalne pary komponentów zostały dopasowane Al 2p $3/2$ oraz Al 2p $1/2$ z przesunięciem 0,44 eV [181]. Pierwsza para (Al ox) odpowiada wiązaniom Al-O w sieci obecna w pozycji ok. 74 eV, kolejna, odpowiada innym wiązaniom m.in. grupie hydroksylowej i jest przypisana przy ok. 75 eV [179]. Pozycje komponentów nieznacznie przesuwają się w zależności od otoczenia chemicznego wynikającego z technologii depozycji czy chemii zolu i podobnie jak dla próbki referencyjnej są obiektem analizy przedstawionej poniżej jako RCLS.

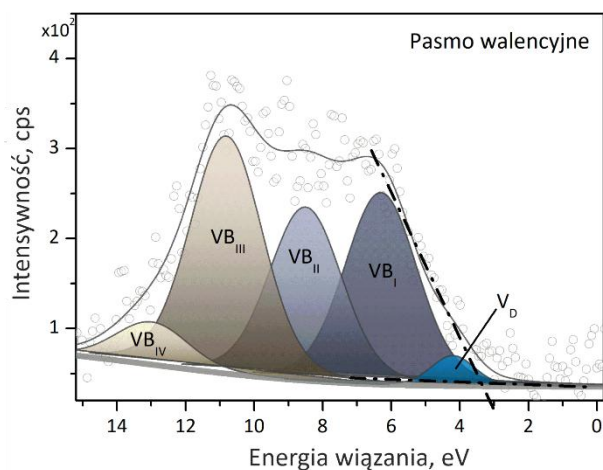
Główny region tlenu – O 1s jest pokazany na Rys. 5.15 b), któremu przypisano trzy komponenty: pierwszy komponent (O 1s ox) odpowiada wiązaniom Al-O w sieci, środkowy odnosi się do wiązań z grupami OH^- lub defektami sieci, natomiast ostatni komponent odpowiada innym wiązaniom tlenu m.in. z węglem. Komponenty tlenu widoczne są odpowiednio przy ok. 531 eV, 532 eV oraz 533,5 eV energii wiązania. Również w tlenie pozycje komponentów nieznacznie przesuwają się i będą przedstawione poniżej.



Rys. 5.15 Przykładowe wysokorozdzielcze widma regionów a) Al 2p oraz b) O 1s.

Dopasowanie regionu pasma walencyjnego (VB) stanowiło wyzwanie i pewną trudność przy interpretacji wyników, ze względu na obecność kilku poziomów energetycznych, często zhybrydyzowanych, dlatego przy analizie danych eksperymentalnych wspomagano się modelowaniem komputerowym. Wyznaczono PDOS regionów O 2p, Al 3s oraz Al 3p pokazane na Rys. 5.3 b) w celu określenia najbardziej prawdopodobnych pozycji dla tych regionów w energii wiązania. W regionie VB dopasowano cztery podstawowe komponenty – odpowiednio VB_I, VB_{II}, VB_{III}, VB_{IV}. Najbardziej prawdopodobne przypisanie komponentów odpowiada orbitalom O 2p (VB_I), C 2p (VB_{II}) Al 3s (VB_{III}) oraz hybrydyzacji O 2p-Al 3p/3s (częściowo VB_{II} i VB_{IV}) [187]. Na Rys. 5.16 zostało pokazane dopasowanie komponentów pasma walencyjnego. Poza podstawowymi komponentami dopasowano również dodatkowy komponent V_D odpowiadający poziomowi defektowemu w sieci, który znajduje się bliżej krawędzi pasma walencyjnego. Precyzyjne dopasowanie pozycji dla komponentu V_D zostało dodatkowo wyznaczone symulując wakanse tlenowe jako najbardziej prawdopodobne stany defektowe. Na Rys. 5.3 a) przedstawiono obliczone modele widm dla trzech różnych stechiometrii. Modele z niedoborem tlenu Al₂O₂ i Al₂O_{2,5} ujawniły obecność dodatkowych poziomów defektowych w przerwie energetycznej. Pomimo tego, że wakanse tlenowe są najbardziej prawdopodobnym i dominującym stanem defektowym w przerwie energetycznej, nie można wykluczyć innych defektów jako bardziej prawdopodobnych [68]. Poza wakansami tlenowymi możliwe są wakanse glinu lub atomy międzywęzłowe, zarówno glinu oraz tlenu [63, 65, 79]. Trudności w interpretacji dodaje fakt, że każdy z tych defektów może mieć różny stan naładowania oraz różną liczbę koordynacyjną [65]. W badaniach spektroskopowych nie

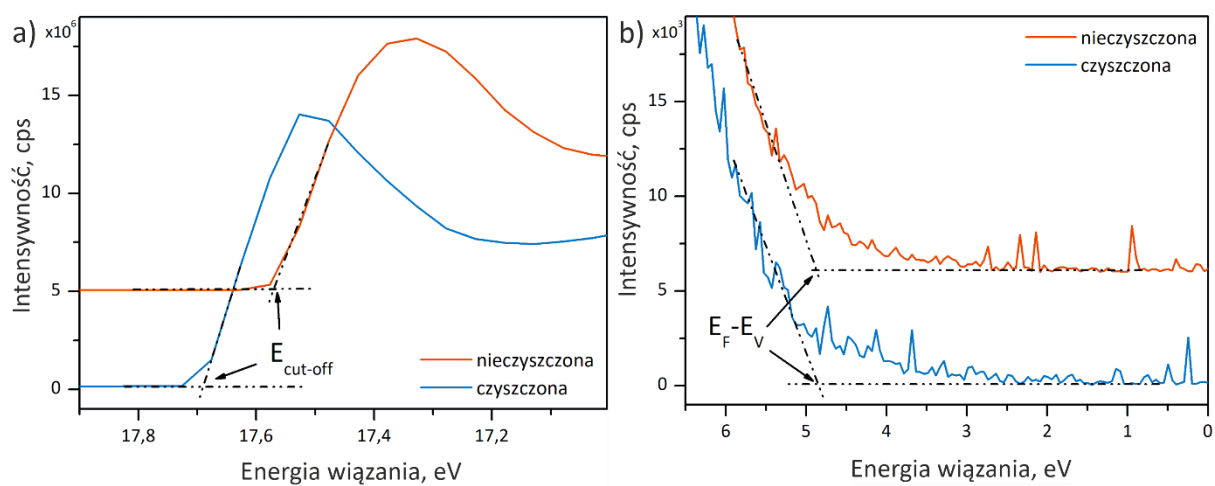
możemy jednoznacznie rozróżnić typów defektów, a ich przyporządkowanie opiera się jedynie na obliczeniach kwantowych. Dlatego w analizie i na wykresach używam bardziej ogólnego oznaczenia V_D jako oznaczenia komponentu związanego z poziomem defektowym.



Rys. 5.16 Przykładowe wysokorozdzielcze widmo regionu pasma walencyjnego.

☑ Wyniki UPS

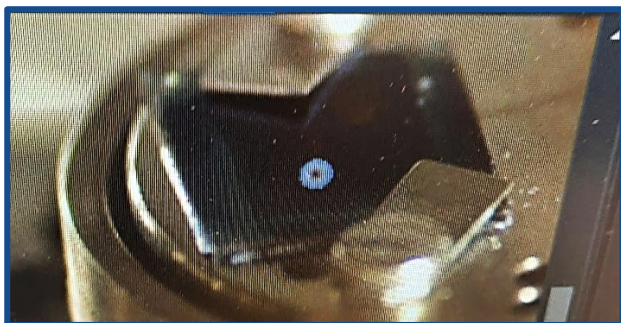
Badania UPS, podobnie jak w przypadku próbki referencyjnej, pozwoliły wyznaczyć właściwości elektronowe cienkiej warstwy tj. pracę wyjścia (ϕ), energię jonizacji (Φ) oraz krawędź pasma walencyjnego, $E_F - E_V$. Wartości parametrów $E_{\text{cut-off}}$ oraz $E_F - E_V$ otrzymane z widm UPS, wyznaczono poprzez dopasowanie liniowe, pokazane na Rys. 5.17. Następnie ϕ oraz Φ wyznaczono odpowiednio ze wzorów (5.1) oraz (5.2). Ze względu przeważająco niską intensywność sygnału, szczególnie blisko krawędzi pasma walencyjnego, pomiary widm UPS przebiegały również przy przyłożonym napięciu -5V, w celu zwiększenia intensywności sygnału. Dla niektórych warstw zostaną również przedstawione.



Rys. 5.17 Przykładowe $E_{\text{cut-off}}$ oraz $E_F - E_V$ widma UPS wraz z dopasowaniem.

5.3.2. Wpływ temperatury wygrzewania na tworzenie defektów

Poniżej przedstawiono charakterystykę cienkich warstw tlenku glinu analizowanych pod kątem wpływu temperatury wygrzewania na zmianę właściwości chemicznych i elektronowych. W tym celu przebadano serię jednowarstwowych próbek, które zostały wygrzane w temperaturach od 300 °C do 1050 °C. Prędkość wygrzewania wynosiła 1 °/min do zadanej temperatury, następnie uzyskana temperatura była utrzymywana jeszcze przez 1 godzinę w celu stabilizacji. Warstwy były osadzane na waflach krzemowych (Si (100) typ p) metodą spin-coatingu z częstotliwością wynoszącą 1500 rpm przez 30 s. Na zdjęciu ([Rys. 5.18](#)) przykładowa próbka (zdjęcie z kamery z komory analitycznej).

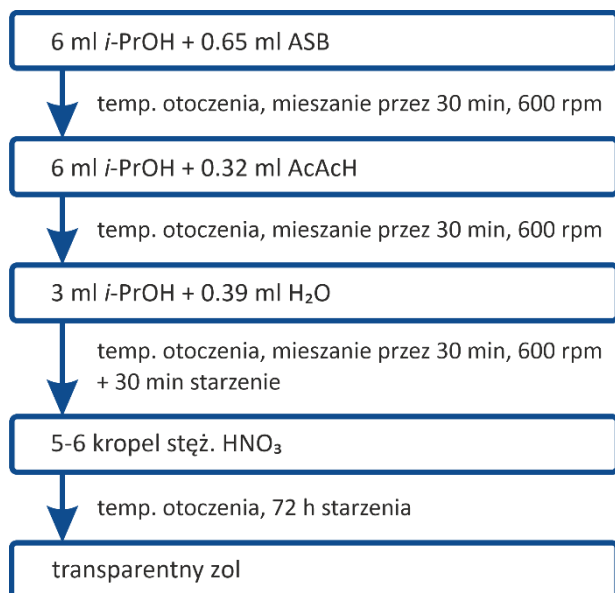


Rys. 5.18 Przykładowe zdjęcie cienkiej warstwy tlenku glinu na podłożu krzemowym, próbka zamocowana na standardowym uchwycie PTS.

5.3.2.1. Receptura zolu

Zol został przygotowany zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą zaproponowaną przez Özera i in [18]. Jako prekursora użyto *sec*-butoksyłanu glinu (ASB), pentano-2,4-dionu (acetyloacetonu, AcAcH) jako środka chelatującego, stężonego kwasu azotowego (HNO₃), rozpuszczalnika – propan-2-olu (*i*-PrOH) oraz dejonizowanej wody (H₂O). ASB rozcieńczono w *i*-PrOH i mieszano przez 30 minut, a następnie dodano AcAcH zmieszany z *i*-PrOH i mieszano przez kolejne 30 minut. Następnie dodano mieszaninę H₂O oraz *i*-PrOH. Wszystkie odczynniki połączono w ilościach niezbędnych do uzyskania stosunków molowych 1/1,2/7/~120 ASB/AcAcH/H₂O/*i*-PrOH. Otrzymany nieprzezroczysty zol mieszano przez 30 min i pozostawiono na kolejne 30 min (starzenie). Na koniec dodawano kroplami stężony HNO₃ (aż do uzyskania transparentnego zolu). Następnie zol starzono przez 72 godziny w celu jego

stabilizacji. Wszystkie etapy przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Rys. 5.19 zawiera wszystkie etapy przygotowania zolu w ujęciu ilościowym.

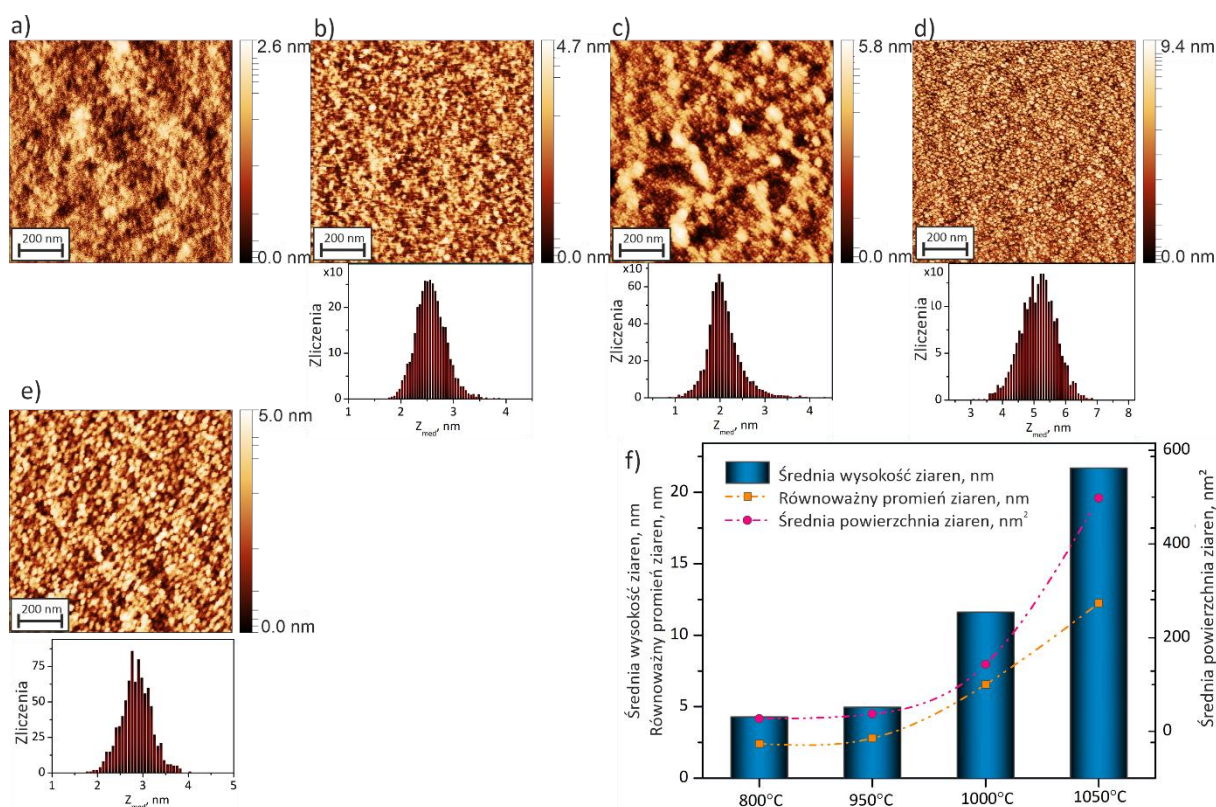


Rys. 5.19 Schemat receptury.

5.3.2.2. Badanie topografii powierzchni

Pomiary NC-AFM wykazały, że wszystkie badane próbki miały jednolitą i gładką powierzchnię, bez pęknięć lub zniekształceń lub widocznych wtrąceń na powierzchni. Próbki wygrzewane w niższych temperaturach (tj. do 700 °C) nie przedstawiały budowy ziarnistej, a średnie wartości wysokości struktur na powierzchni dla próbek wygrzanych pomiędzy 300 a 700 °C wahały się w zakresie od 0,9 do 1,4 nm. W przypadku wyższych temperatur, 800 °C i powyżej, pojawiają się drobne kuliste ziarna, a średnie wartości wysokości struktur na powierzchni mieszczą się w zakresie od 1,9 nm do 4,5 nm. Jak można zaobserwować, temperatura około 800°C jest wartością graniczną determinującą wyższy stopień ziarnistości, dlatego dla tych powierzchni została przeprowadzona analiza statystyczna ziaren. Na Rys. 5.20 a) przedstawiono przykładową próbkę bez widocznej struktury ziarnistej – 300 °C, natomiast Rys. 5.20 b)-e) prezentują próbki o strukturze ziarnistej wygrzane odpowiednio w 800, 950, 1000 oraz 1050 °C wraz z histogramami średniej wysokości ziaren. Można stwierdzić, że w przypadku próbek wygrzewanych w temperaturze 800 °C i 950 °C (Rys. 5.20 b) i c) rozkład

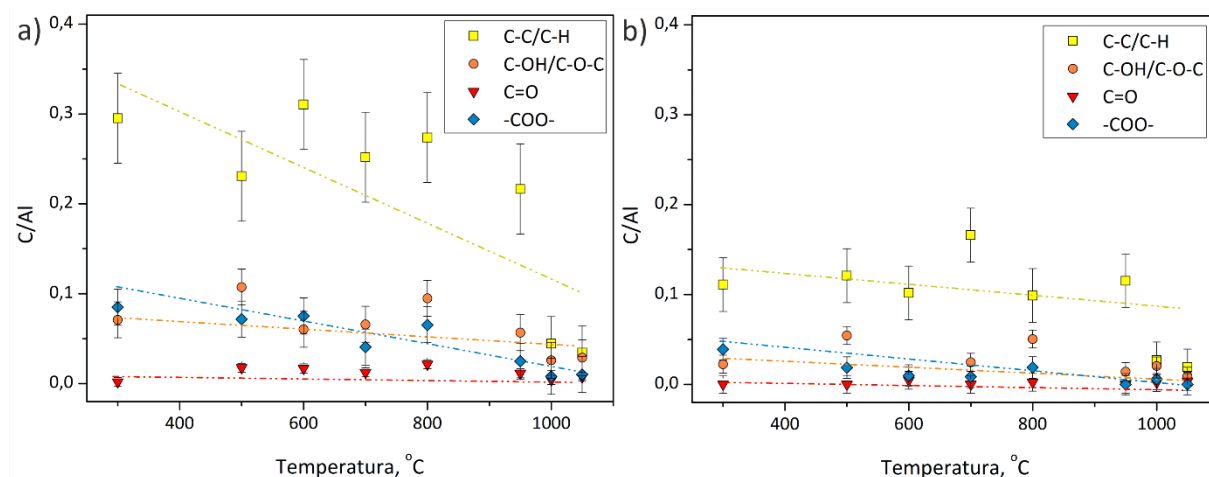
wysokości ziaren jest jednolity, z maksimum odpowiednio około 2,5 nm i 2 nm. Dwie pozostałe próbki, wygrzewane w temperaturze 1000 °C i 1050 °C (Rys. 5.20 d) i e)), wykazują mniej jednorodny rozkład wysokości ziaren, z maksimum odpowiednio około 5 nm i 3 nm. Najwyższe ziarna uzyskano zatem dla próbki wygrzewanej w temperaturze 1000 °C. Wyznaczono również trzy parametry charakteryzujące wielkość ziaren w płaszczyźnie: średnią wielkość ziaren (*mean grain size*), równoważny promień dysku (tj. promień dysku o tej samej powierzchni rzutowanej co ziarno z ang. *equivalent disc radius*) oraz średnią powierzchnię ziaren (*mean grain area*), pokazane na wykresie Rys. 5.20 f). Analiza pokazuje trend wzrostowy wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania dla wszystkich trzech analizowanych parametrów.



Rys. 5.20 a) Przykładowy obraz AFM $1\mu\text{m}^2 \times 1\mu\text{m}^2$ próbki o strukturze amorficznej oraz próbek wygrzanych w b) 800 °C, c) 950 °C, d) 1000 °C and e) 1050 °C wraz z histogramami wysokości ziaren, f) analiza ziaren próbek wygrzanych w temp. 800-1050 °C.

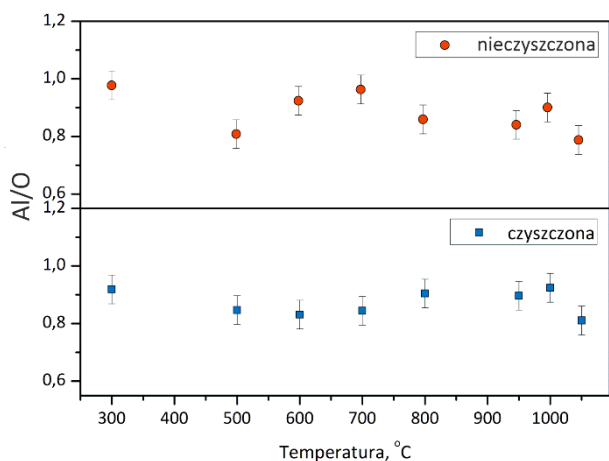
5.3.2.3. Badanie właściwości chemicznych i elektronowych

Badania spektroskopii fotoelektronowej (XPS oraz UPS) umożliwiły zbadanie składu chemicznego, właściwości elektronowych a także wpływu temperatury wygrzewania na zmianę tych właściwości. Na podstawie wstępnej analizy widm przeglądowych (Rys. 5.13) stwierdzono obecność węgla na powierzchni, co uzasadniało wykonanie pomiarów przed i po czyszczeniu jonowym. Szczegółowa analiza regionu węgla przed i po czyszczeniu (patrz Rys. 5.14) pozwoliła wyznaczyć ilościowo skład węgla na powierzchni cienkiej warstwy. Węgiel w próbkach pochodzi z zanieczyszczeń oraz z pozostałości po reagentach organicznych tj. rozpuszczalniku, prekursorze, czy związku chelatującym i jest widoczny we wszystkich mierzonych próbkach, obserwowanych w regionie C 1s. Rys. 5.21 przedstawia stosunek komponentów węglowych odniesiony do pików glinu Al 2p przed oraz po czyszczeniu. W zależności od próbki 5 minutowe czyszczenie jonowe usuwa od 33 do 66 % węgla z powierzchni. Usuwany węgiel z powierzchni pochodzi głównie z zanieczyszczeń ale również od reagentów organicznych, natomiast nieusunięty czyszczeniem węgiel pochodzi już tylko od reagentów chemicznych. Związki organiczne zawierające grupę karbonylową (C=O) pochodzą praktycznie wyłącznie od zanieczyszczeń, ponieważ grupa ta jest równomiernie usuwana, niezależnie od temperatury, a usuwanie jej wynikało tylko od czasu czyszczenia. Również składowa C-OH/C-O-C jest w niewielkim stopniu zależna od temperatury wygrzewania. Natomiast wysokie temperatury wygrzewania sprzyjały lepszemu usunięciu węgla również z większej głębokości w stosunku do warstw wygrzanych w niższych temperaturach, gdzie szczególnie wrażliwe na temperaturę są wiązania pojedyncze C-C/C-H, a także w mniejszym stopniu -COO-. Można to tłumaczyć słabym wiązaniem węgla na powierzchni z warstwą. Na Rys. 5.21 a) oraz b) została zachowana ta sama skala, aby pokazać zmianę intensywności sygnału poszczególnych komponentów przed oraz po czyszczeniu jonowym.



Rys. 5.21 Komponenty węglowe odniesione do Al 2p a) przed oraz b) po czyszczeniu jonowym.

Analiza ilościowa wykazała, że badane warstwy, niezależnie od temperatury wygrzewania, uwiarydociły niestechiometryczny skład chemiczny. We wszystkich próbkach obserwujemy niedobór tlenu, co może sugerować obecność wakansów tlenowych w sieci. Skład ilościowy Al/O został przedstawiony na Rys. 5.22 w funkcji temperatury wygrzewania, gdzie wartości Al/O wahają się od 0,79 do 0,98, przy czym stechiometryczny stosunek Al/O powinien wynosić 0,67. Do obliczeń wykorzystano powierzchnie wszystkich składowych regionu Al 2p oraz powierzchnie dwóch składowych regionu O 1s (jeden związany z siecią krystaliczną, a drugi z wakansami tlenowymi, V_O oraz grupą OH^- – Rys. 5.15).

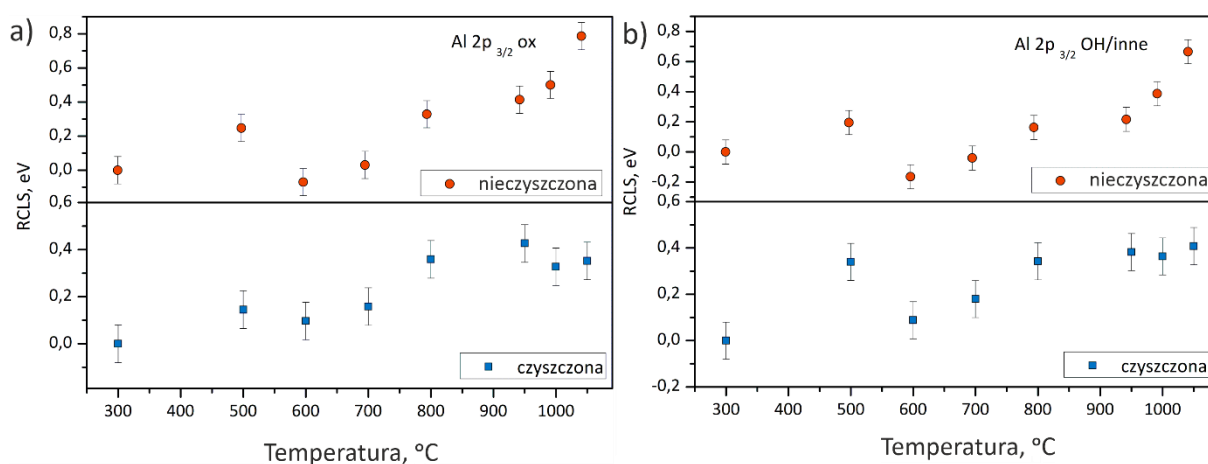


Rys. 5.22 Stosunek ilościowy glinu do tlenu w funkcji temperatury.

Właściwości elektronowe (RCLS, E_F-E_V , praca wyjścia oraz energia jonizacji) powierzchni zostały wyznaczone zarówno metodą XPS oraz UPS. Przesunięcie chemiczne (RCLS) zostało pokazane dla poszczególnych komponentów, uzyskanych z wysokorozdzielczych widm XPS.

Natomiast określenie zmiany/przesunięcia wywołanej temperaturą wygrzewania na pracę wyjścia czy odległość między poziomem Fermiego a krawędzią pasma walencyjnego E_F-E_V wyznaczono za pomocą metody UPS.

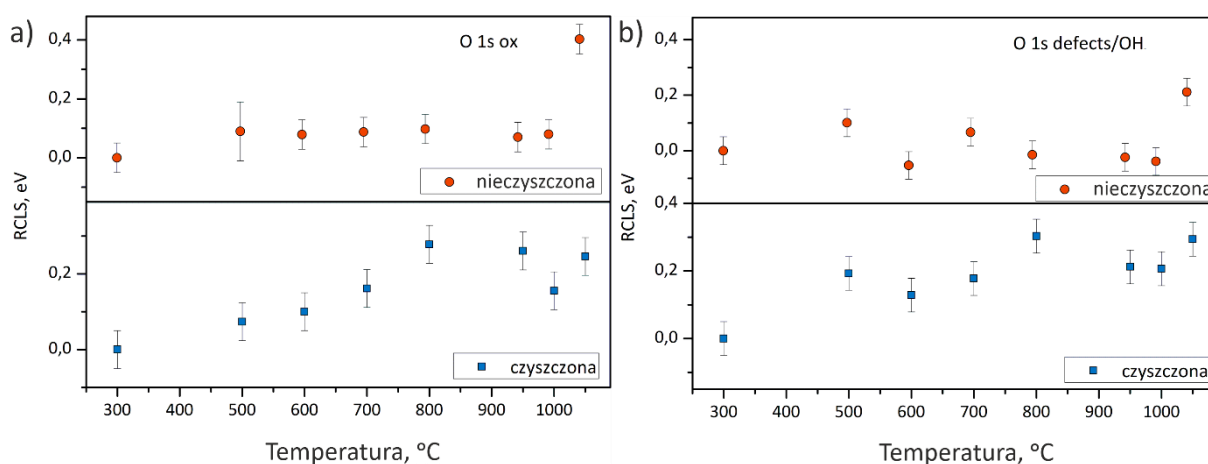
Rys. 5.23 oraz Rys. 5.24 przedstawiają przesunięcie energii wiązania zarówno przed oraz po czyszczeniu jonowym pokazując dodatkowo wpływ węgla na właściwości elektronowe. Rys. 5.23 a) oraz b) przedstawia składowe glinu ($\text{Al } 2p_{3/2} \text{ ox}$ oraz $\text{Al } 2p_{3/2} \text{ OH/inne}$), gdzie możemy zaobserwować, że dla pomiarów przed czyszczeniem jonowym RCLS jest bardziej rozproszony w niższych temperaturach wygrzewania. Dla wyższych temperatur obserwujemy stopniowy wzrost przesunięcia osiągający wartość 0,7 eV dla próbek wygrzanych w 1050 °C. Natomiast próbki czyszczone jonowo pokazują trend wzrostowy do 800 °C, a następnie do 1050 °C RCLS jest na stałym poziomie ok. 0,3 eV w odniesieniu do próbek początkowych. Zmiana ta jest najprawdopodobniej związana z obecnością defektów, które zmieniają gęstość obsadzenia stanów energetycznych [188]. Jako potwierdzenie można przywołać wyniki modelowania obliczeniowego, w którym zaobserwowano podobny efekt (patrz Rys. 5.2), tj. przesunięcie poziomu rdzenia $\text{Al } 2p$ w kierunku wyższej energii wiązania w wyniku rosnącej liczby wakansów tlenowych. Dodatkowo, w próbce referencyjnej obserwujemy trend malejący dla RCLS w funkcji trawienia jonowego, gdyż związane jest to z usuwaniem warstw natywnego tlenku i przesuwaniem się w kierunku metalicznego glinu.



Rys. 5.23 RCLS dla próbek nieczyszczonych (czerwone kółka) oraz czyszczonych (niebieskie kwadraty) dla a) wiązań glinu w sieci oraz b) dla pozostałych wiązań z glinem.

Analogicznie do komponentów glinu, Rys. 5.24 a) oraz b) przedstawia składowe tlenu ($O\ 1s\ ox$ oraz $O\ 1s\ defekt/OH^-$). Przesunięcie chemiczne dla próbek nieoczyszczonych jest pomijalne w granicach niepewności eksperymentalnej aż do $1000\ ^\circ C$, po czym następuje skok RCLS o ok. $0,3\ eV$ dla najbardziej wygrzanej próbki. Natomiast dla próbek czyszczonych obserwujemy trend wzrostowy wraz ze wzrostem temperatury (podobnie jak dla komponentów glinu).

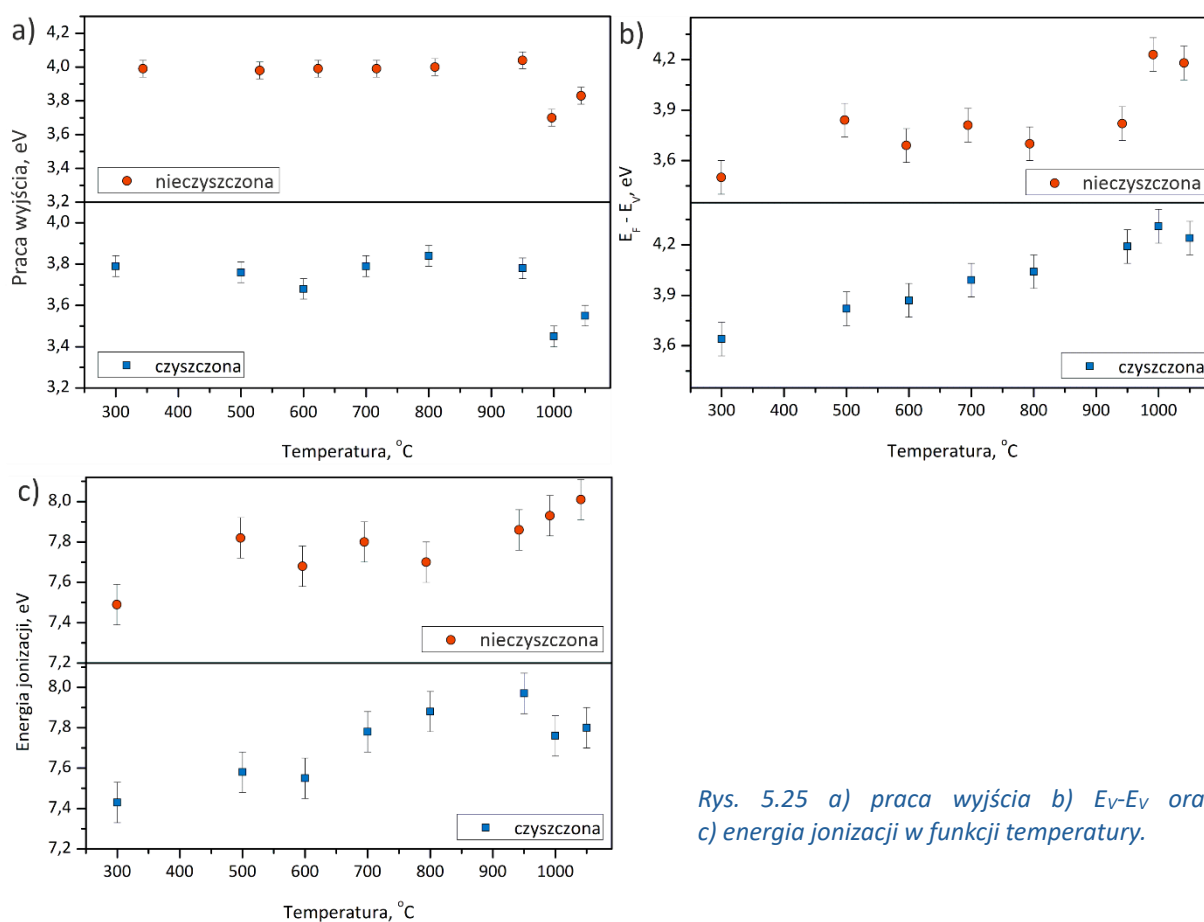
Zarówno na Rys. 5.23 i Rys. 5.24 możemy zaobserwować wpływ węgla na powierzchni, gdyż zanieczyszczenia powierzchniowe osłabiają efekt przesunięcia chemicznego, trend zmian jest lepiej widoczny dla próbek czyszczonych, a zarazem mniej rozproszony.



Rys. 5.24 RCLS dla próbek nieczyszczonych (czerwone kółka) oraz czyszczonych (niebieskie kwadraty) dla a) wiązań tlenu w sieci oraz b) dla komponentu tlenu związanego z obecnością grup hydroksylowych lub wakansów.

Metodą UPS wyznaczono pracę wyjścia ϕ , $E_F - E_V$, oraz energię jonizacji Φ , pokazane na Rys. 5.25. ϕ , która została wyznaczona ze wzoru (5.1), utrzymuje wartość do $950\ ^\circ C$, wynoszącą odpowiednio ok $4,0$ oraz ok $3,8\ eV$, dla próbek nieczyszczonych oraz czyszczonych jonowo. Widoczne przesunięcie obserwuje się tylko w próbkach o najwyższym stopniu uziarnienia, gdzie ϕ osiąga odpowiednio do wartości ok $3,6$ oraz $3,4\ eV$. Φ , pokazana na Rys. 5.25 c) i wyznaczona ze wzoru (5.2), przedstawia trend wzrostowy szczególnie dla oczyszczonych powierzchni, jedynie dla dwóch najwyższych temperatur ten wynik odstaje. Dla warstw nieczyszczonych jonowo widoczny wzrost wartości Φ jest bardziej rozproszony. Rys. 5.25 b) przedstawia zależność krawędzi pasma walencyjnego ($E_F - E_V$) w funkcji temperatury wygrzewania. Wraz ze wzrostem temperatury obserwujemy tendencję wzrostową w kierunku wyższych energii wiązania. Wyraźnie widoczny jest również wpływ zanieczyszczeń węglowych

na właściwości elektronowe. W przypadku próbek czyszczonych jonowo, można zaobserwować trend liniowy, a jednocześnie dla warstw nieczyszczonych, niemal płaski przebieg do temperatury 950 °C, po czym następuje znaczny skok powyżej tej temperatury. Obliczenia teoretyczne potwierdziły również przesunięcie E_F-E_V , które pozostaje pod wyraźnym wpływem obecności poziomów defektowych. Zamodelowane przesunięcie E_F-E_V zostało pokazane na Rys. 5.4.

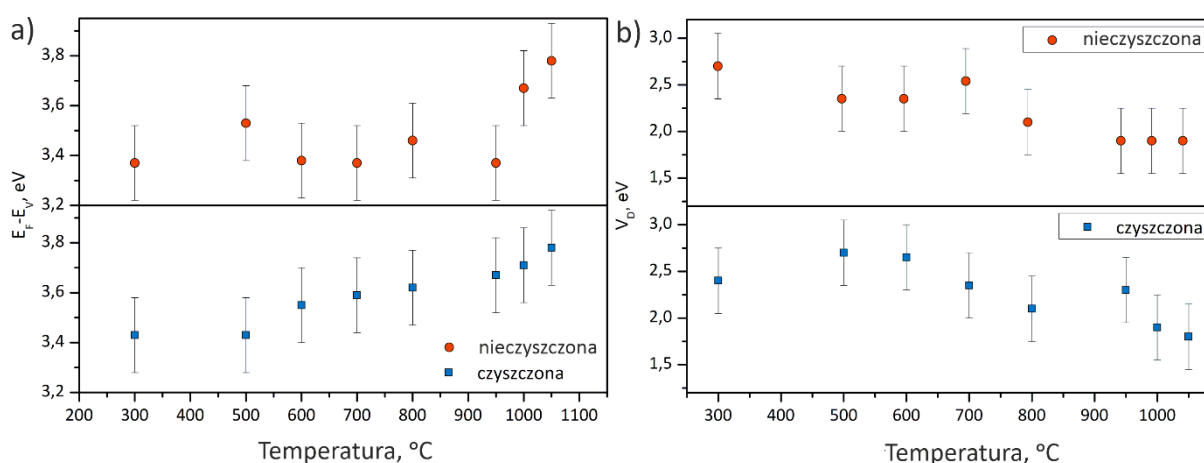


Rys. 5.25 a) praca wyjścia b) E_F-E_V oraz c) energia jonizacji w funkcji temperatury.

Rys. 5.26 a) przedstawia wpływ temperatury wygrzewania na krawędź pasma walencyjnego (E_F-E_V) uzyskany z widm XPS. Wraz ze wzrostem temperatury E_F-E_V rośnie w funkcji energii wiązania (bardziej liniowo dla próbek po usunięciu zanieczyszczeń węglowych). Jest to ten sam trend, który możemy zaobserwować dla E_F-E_V uzyskanego z metody UPS (Rys. 5.25 b)), mimo że informacje te pochodzą z różnych głębokości (UPS jest bardziej powierzchniowy dla tych dwóch metod). Ponadto obserwujemy ten sam wpływ zanieczyszczeń węglowych na właściwości elektronowe oraz tę samą korelację z danymi

modelowanymi obliczeniowo (wartość krawędzi VB dla warstw o najwyższej temperaturze wygrzewania jest bliższa wartości uzyskanej dla struktury Al_2O_3). Pokazuje to ponownie wysoką korelację między wynikami teoretycznymi i eksperymentalnymi, ponieważ Al_2O_3 jest strukturą o stechiometrii najbardziej zbliżonej do eksperymentalnej.

Analizując widma regionu pasma walencyjnego zauważono obecność dodatkowego komponentu o niewielkiej intensywności, oznaczonego jako V_D i pokazanego na Rys. 5.16. Natomiast badania teoretyczne potwierdziły obecność dodatkowych poziomów defektowych w przerwie energetycznej w wyniku istnienia wakansów tlenowych, co zostało pokazane na Rys. 5.3 a). Analiza dodatkowego komponentu defektowego V_D , pokazała, że jego położenie w energii wiązania jest wrażliwe na temperaturę wygrzewania. Na Rys. 5.26 b) przedstawiono pozycję komponentu V_D w skali energii wiązania. Pozycja V_D w odniesieniu do E_F dla próbek wygrzewanych do 700 °C waha się pomiędzy 2,8 a 2,4 eV, następnie zaczyna spadać do wartości 1,9 eV, co jest zgodne z modelowaną wartością dla stechiometrii Al_2O_3 (Rys. 5.3 a)). Najdokładniejsze dopasowanie otrzymujemy tylko dla próbek wygrzanych w 1000 °C lub więcej. Dla próbek wygrzanych w niższych temperaturach otrzymujemy udział V_D zbliżony bardziej do stechiometrii $\text{Al}_2\text{O}_{2,5}$. Ze względu na gorszy stosunek sygnału do szumu dla V_D niepewność położenia wynosi 0,35 eV.



Rys. 5.26 a) $E_F - E_F$ uzyskany z XPS w funkcji temperatury oraz b) pozycja energii wiązania V_D w funkcji temperatury wygrzewania.

Analiza powyższej serii próbek pozwoliła zbadać wpływ temperatury wygrzewania na właściwości chemiczne i elektronowe cienkowarstwowych próbek tlenku glinu. Otrzymane

warstwy charakteryzowały się ciągłą, gładką strukturą, charakteryzującą się prostą zależnością między temperaturą wygrzewania a topografią powierzchni. Struktura ziarnista pojawia się przy około 800 °C. Ważnym aspektem jest możliwość bezpośredniej kontroli struktury chemicznej i elektronowej za pomocą procesu wygrzewania. Temperatura wpływa na liczbę defektów chemicznych, powodując przesunięcia poziomów rdzeniowych oraz krawędź pasma walencyjnego. Dobra zgodność pomiędzy teoretycznym DOS struktury Al_2O_3 a wynikami XPS dla krystalicznego tlenku glinu potwierdza, że otrzymana warstwa wykazuje niedobór tlenu, wpływający na strukturę elektronową w przewidywany sposób.

Szczególnie istotnym wynikiem jest obecność poziomów defektowych na krawędzi pasma walencyjnego oraz w przerwie energetycznej, co umożliwia kontrolowanie energii jonizacji poprzez regulację temperatury. Z kolei modyfikacja pracy wyjścia jest możliwa jedynie w warstwach o wysokim stopniu krystalizacji. Badania wykazały ponadto, że zanieczyszczenia węglowe istotnie wpływają na właściwości elektronowe cienkiej warstwy, jednakże w wysokich temperaturach wygrzewania tj. >900 °C, są znacząco redukowane i wykazują w większości charakter powierzchniowy. W badaniach zauważono, że zanieczyszczenia można usunąć lub znacznie zredukować poprzez proces wygrzewania bądź prostą obróbkę powierzchni.

Badania struktury energetycznej, wspierane symulacjami metodami chemii kwantowej, pozwoliły przewidzieć wpływ wakansów tlenowych na strukturę elektronową oraz wykazały możliwość dostrajania jej parametrów poprzez zwiększanie liczby tych defektów.

5.3.3. Rola rozmiaru ziaren w generowaniu defektów w warunkach zmiennej częstotliwości obrotowej (spin-rate)

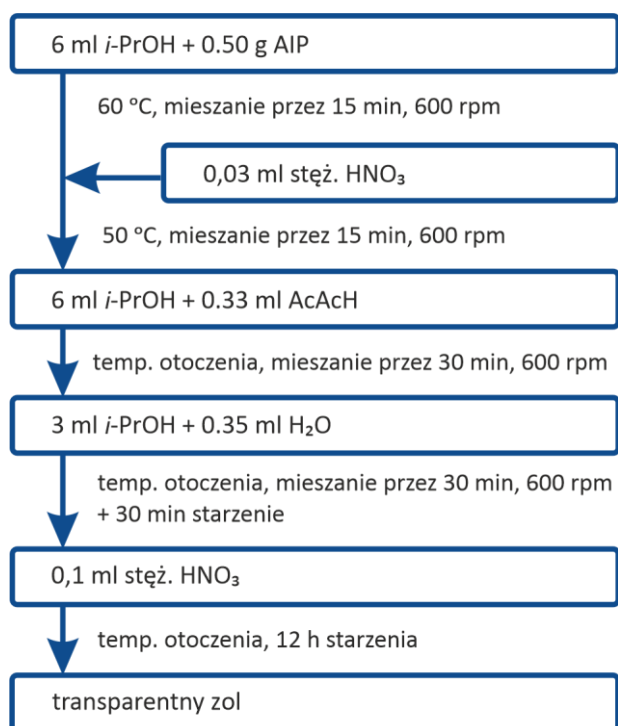
Poniżej przedstawiono wyniki cienkich warstw tlenku glinu badanych pod kątem wpływu częstotliwości obrotów (spin-rate) na zmianę właściwości morfologicznych, chemicznych i elektronowych. W szczególności analizowano wynikający z technologii wpływ rozmiaru ziaren na zmianę właściwości chemicznych i elektronowych. W tym celu przebadano serię jednowarstwowych próbek osadzonych metodą spin-coatingu z częstotliwością pomiędzy 750, a 1800 rpm. Warstwy były osadzane na waflach krzemowych (Si (111) typ p) i wygrzane w piecu w temperaturze 1050 °C (5 °/min + 1 godz. w temperaturze 1050 °C).

5.3.3.1. Receptura zolu

Receptura zolu została opracowana w oparciu o przybliżony stosunek molowy Al^{3+} (prekursor)/związek chelatujący/woda oraz sekwencję rozpuszczania zaproponowaną przez Özera i in [18], ale wykorzystuje inny prekursor organiczny oraz inne warunki syntezy.

Do wytworzenia zolu użyto odczynników o wysokiej czystości zakupionych od Sigma-Aldrich, tj. izopropoksyłanu glinu (AIP) – prekursor, pentano-2,4-dionu (acetyloaceton, AcAcH) – związek chelatujący, stężonego kwasu azotowego (HNO_3), propan-2-olu (*i*-PrOH) oraz woda dejonizowanej (H_2O). Stosunek molowy AIP/AcAcH/ H_2O wynosi 1/1/8.

AIP rozpuszczono w *i*-PrOH w temperaturze 60 °C intensywnie mieszając pod przykryciem. Po 15 minutach dodano kroplami stężony kwas azotowy, a po kolejnych 15 minutach w temperaturze 50 °C wprowadzono środek chelatujący (AcAcH rozpuszczony w *i*-PrOH). Ogrzewanie przerwano utrzymując mieszanie przez kolejne 30 minut. Następnie dodano wodę z *i*-PrOH, mieszano przez 30 min i pozostawiono na kolejne 30 min. Dodano drugą porcję stężonego kwasu azotowego. Ze względu na niepełną przezroczystość, zol pozostawiono do mieszania przez kolejne 12 godzin, co pozwoliło uzyskać stabilny transparentny jasnożółty zol. Schemat w ujęciu ilościowym został przedstawiony graficznie na Rys. 5.27.

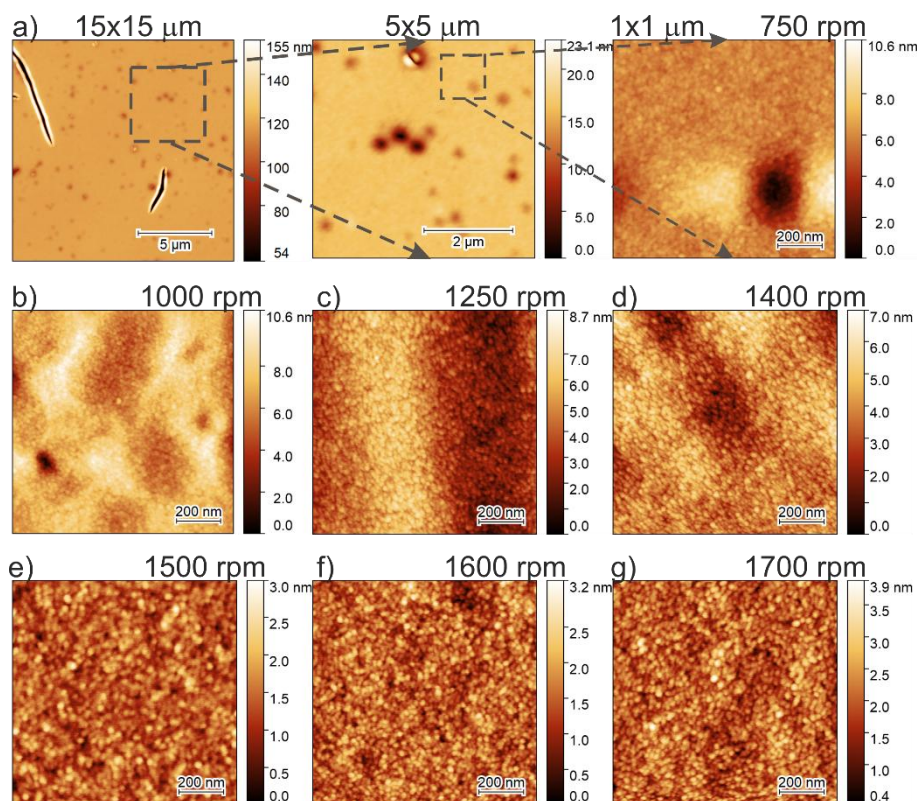


Rys. 5.27 Schemat receptury.

5.3.3.2. Badanie topografii powierzchni

Badania topografii powierzchni przeprowadzono za pomocą mikroskopii AFM w trybie bezkontaktowym NC-AFM. Rys. 5.28 a) przedstawia obrazy kolejnych skanów z obszarów o wielkości od $15\ \mu\text{m}^2 \times 15\ \mu\text{m}^2$ przez $5\ \mu\text{m}^2 \times 5\ \mu\text{m}^2$ do $1\ \mu\text{m}^2 \times 1\ \mu\text{m}^2$ dla próbki 750 rpm. Kolejne panele pokazane na Rys. 5.28 od b) do g) przedstawiają skany o powierzchni $1\ \mu\text{m}^2 \times 1\ \mu\text{m}^2$ wykonane dla próbek od 1000 rpm do 1700 rpm. Na przedstawionych wynikach możemy zauważyć, że próbka otrzymana przy najniższej częstotliwości – 750 rpm wykazuje nieciągłość w skali mikro. Tylko dla tej częstotliwości pojawiały się podłużne pęknięcia. Częstotliwość obrotów od 1000 do 1400 rpm, również wpływały na pojawiające się niewielkie pęknięcia i wgłębienia. Natomiast, wraz ze wzrostem częstotliwości warstwy mają coraz płytsze nierówności, które całkowicie znikają przy częstotliwości do 1600 rpm. Próbkę osadzoną przy wyższych częstotliwościach, tj. 1600 rpm i wyższych, są całkowicie jednolite, bez pęknięć i nierówności. We wszystkich badanych próbkach można zaobserwować drobne kuliste ziarna

wskazujące na budowę krystaliczną. Struktura powierzchni próbek uzyskanych przy częstotliwościach 1500 rpm i wyższych wydaje się nie różnić znacząco.



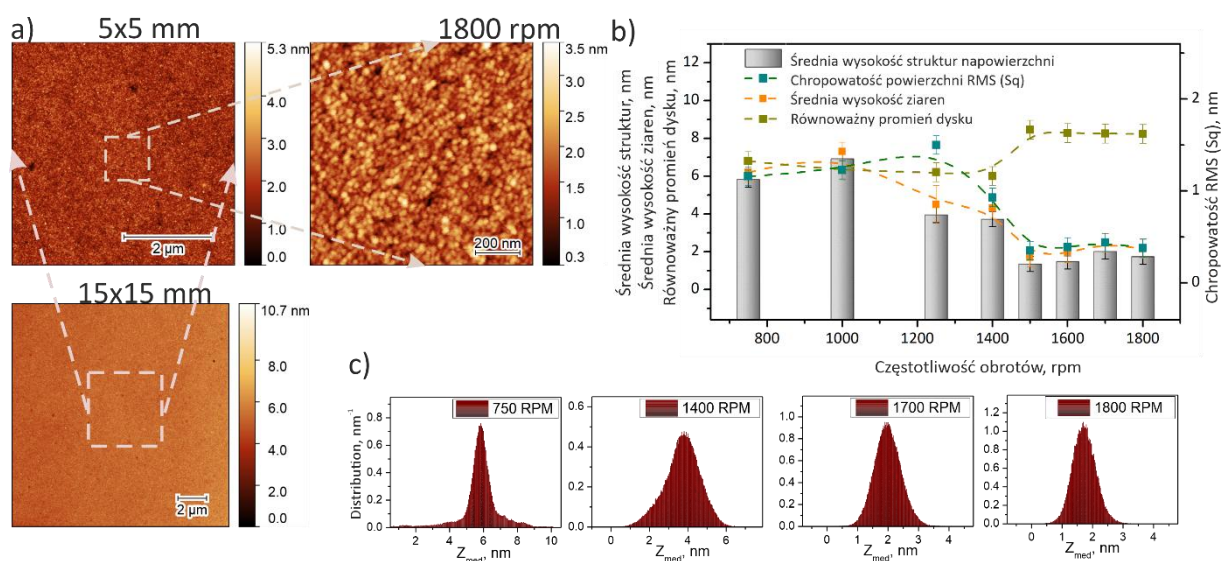
Rys. 5.28 a) Obrazy NC_AFM próbki osadzonej z częstotliwością 750 rpm w powiększeniach $15\mu\text{m}^2 \times 15\mu\text{m}^2$, $5\mu\text{m}^2 \times 5\mu\text{m}^2$ i $1\mu\text{m}^2 \times 1\mu\text{m}^2$ oraz obrazy $1\mu\text{m}^2 \times 1\mu\text{m}^2$ próbek osadzonych z częstotliwością b) 1000 rpm, c) 1250 rpm oraz d) 1400 rpm, e) 1500 rpm, f) 1600 rpm oraz g) 1700 rpm.

W celu pokazania, że dzięki wyższym częstotliwościom uzyskujemy jednolite próbki bez pęknięć i nierówności, na Rys. 5.29 a) przedstawiono skan próbki (1800 rpm) w trzech różnych powiększeniach, odpowiednio: $15\mu\text{m}^2 \times 15\mu\text{m}^2$, $5\mu\text{m}^2 \times 5\mu\text{m}^2$ oraz $1\mu\text{m}^2 \times 1\mu\text{m}^2$. Przeprowadzono również szczegółową analizę statystyczną powierzchni oraz ziaren badanych próbek.

Średnia wysokość ziaren, (pokazana na Rys. 5.29 b)) wraz z rozkładami dla czterech wybranych częstotliwości – Rys. 5.29 c)) waha się od 6,5 nm do ok. 2,0 nm dla badanego zakresu częstotliwości. Podobną tendencję obserwuje się w przypadku innych parametrów topografii powierzchni, takich jak średnia wartość wysokość struktur na powierzchni (*mean value of the height*) i średnia chropowatość (*RMS roughness*). Odwrotną tendencję obserwuje

się jednak w przypadku równoważnego promienia dysku (*equivalent disc radius*) – patrz Rys. 5.29 b). Z analizy wynika, że wyższe częstotliwości sprzyjają spłaszczeniu ziaren, dzięki czemu powierzchnia staje się gładzsza.

Analizując powierzchnie próbek pokazanych Rys. 5.28 oraz Rys. 5.29 możemy zauważyć, że częstotliwość 1500 rpm wydaje się być granicą stabilizacji topografii powierzchni. Pod względem topograficznym nie ma znaczącej różnicy między próbkami osadzonymi przy częstotliwości 1600 rpm, czy 1800 rpm.



Rys. 5.29 Obrazy NC_AFM próbki osadzonej z częstotliwością 1800 rpm, przedstawione w powiększeniu $15\mu\text{m}^2 \times 15\mu\text{m}^2$, $5\mu\text{m}^2 \times 5\mu\text{m}^2$ i $1\mu\text{m}^2 \times 1\mu\text{m}^2$; b) wykres przedstawiający uśrednione parametry powierzchni i ziarna obliczone dla wszystkich warstw; c) przykładowe histogramy średnich wysokości struktur na powierzchni pików.

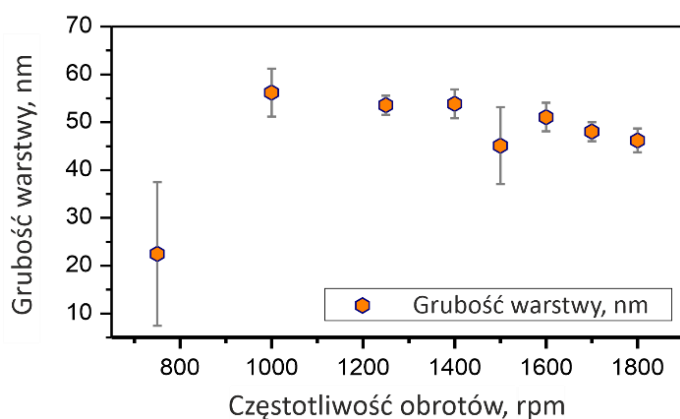
5.3.3.3. Badanie grubości warstwy – elipsometria

Kontrolę grubości przeprowadzono w oparciu o pomiary elipsometryczne. Analiza grubości została wykonana dla jednej serii próbek, w której skupiono się na wyznaczeniu wpływu częstotliwości na właściwości fizykochemiczne cienkich warstw tlenku glinu.

Ze względu na zbliżone parametry optyczne Al_2O_3 i SiO_2 , szczegółowo scharakteryzowano próbkę podłoża w celu precyzyjnego określenia grubości naturalnej warstwy SiO_2 podłoża. Podłoże krzemowe poddano identycznym procesom przygotowania

i wygrzewania jak badane warstwy zolowo-żelowe tlenku glinu. Można zatem bezpiecznie założyć, że natywna warstwa SiO_2 pod badanymi próbkami ma bardzo zbliżoną grubość. Średnia grubość warstwy SiO_2 wyniosła 101,6 nm i wartość tę przyjęto dla pozostałych próbek. Jest to zgodne z dostępną literaturą dotyczącą grubości warstwy tlenku SiO_2 , która została wygrzana w warunkach utleniających w zakresie temperatur stosowanym w naszym eksperymencie.

Przyjęty model dopasowania obejmował: podłoże krzemowe (Si) (o nieskończonej grubości), cienka warstwa SiO_2 (o grubości 101,6 nm) oraz badaną warstwę tlenku glinu. Wewnętrzny standard dla warstw Al_2O_3 wykazał raczej słabą zgodność podczas procesu dopasowania. Zastosowano stosunkowo proste prawo empiryczne Cauchy'ego dotyczące dyspersji. Najlepiej nadaje się ono do materiałów bez widocznej absorpcji w zakresie widma widzialnego, takich jak Al_2O_3 . Prawo Cauchy'ego ma do 6 parametrów dopasowania; w naszym przypadku tylko trzy (B, C i D) były niezerowe. Ponieważ parametry te nie mają bezpośredniego znaczenia fizycznego, ich szczegółowe przedstawienie nie jest szczególnie interesujące w naszej pracy. Warto jednak wspomnieć, że model ten sprawdził się szczególnie dobrze, dając R^2 nie mniejsze niż 0,993. Uzyskane grubości zostały uśrednione dla 5 różnych pozycji na każdej próbce i przedstawiono je na [Rys. 5.30](#).



Rys. 5.30 Grubość warstwy w funkcji częstotliwości obrotów.

Wyniki pokazują, że z wyjątkiem próbki osadzonej przy częstotliwości 750 rpm, grubość warstwy wynosiła około 50 nm i nieznacznie zmniejszała się wraz ze wzrostem częstotliwości. Jest to zgodne z naszymi przewidywaniami, jednak tempo spadku było raczej niewielkie. Na przykład, zwiększając częstotliwość obrotów z 1000 do 1800 rpm, czyli prawie dwukrotnie,

zaobserwowano jedynie spadek grubości warstwy o około 20%. Odchyleniem jest próbka 750 rpm, która wykazała niezwykle małą grubość. Należy jednak podkreślić, że przy tak małej częstotliwości powstała próbka była raczej niejednorodna i zawierała dużą liczbę pustych przestrzeni. Obecność pustych przestrzeni mogła znacząco zaniżać średnią grubość mierzoną elipsometrem (średnica plamki pomiarowej wynosiła 1 mm²). Dużą ilość pęknięć potwierdziły również badania topografii powierzchni (Rys. 5.28). Podobny mechanizm – związany z niejednorodnością i zwiększoną szorstkością powierzchni wyjaśnia również relatywnie duży rozrzut wartości grubości dla próbki wytworzonej przy częstotliwości 1000 rpm.

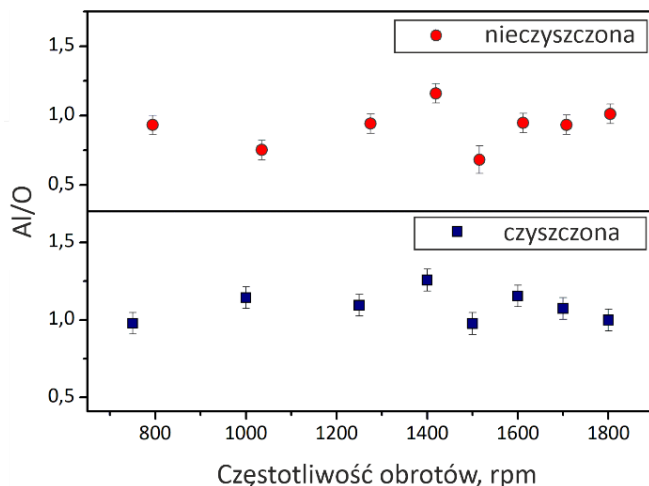
Również w badaniach grubości warstwy możemy zauważyć, że częstotliwość obrotów jest skutecznym parametrem regulacyjnym. Częstotliwość obrotów pozwala również kontrolować grubości warstwy, a jej wpływ jest istotny głównie w zakresie niskich częstotliwości, gdzie różnice w jakości i jednorodności powłoki stają się szczególnie wyraźne.

5.3.3.4. Badanie właściwości chemicznych i elektronowych

Również dla tego zestawu próbek wyznaczano właściwości chemiczne i elektronowe z wykorzystaniem metod spektroskopii fotoelektronowej. Dokładnie jak dla wcześniejszej serii, zastosowano to samo podejście, a mianowicie, obecność zanieczyszczeń węglowych na powierzchni zmotywowała nas do usunięcia powierzchniowego węgla i przeprowadzenia badań przed oraz po czyszczeniu jonowym (zastosowano te same warunki czyszczenia). Czyszczenie jonowe usuwa około 90% zanieczyszczeń węglowych.

Analiza ilościowa pozwoliła wyznaczyć skład chemiczny powierzchni cienkiej warstwy, czyli stosunek atomowy Al/O. We wszystkich badanych próbkach tlenku glinu na powierzchni skład jest niestechiometryczny i wykazuje znaczny niedobór tlenu. Rys. 5.31 przedstawia wartości składu ilościowego Al/O oscylujące w pobliżu 1,0, nie zależące monotonicznie od częstotliwości obrotów. Można jednak zauważyć zbieżność z wynikami topografii: próbki osadzone w niższych częstotliwościach pokazują wartości raczej rozproszone, podczas gdy próbki osadzone powyżej 1500 rpm wykazują stabilną tendencję

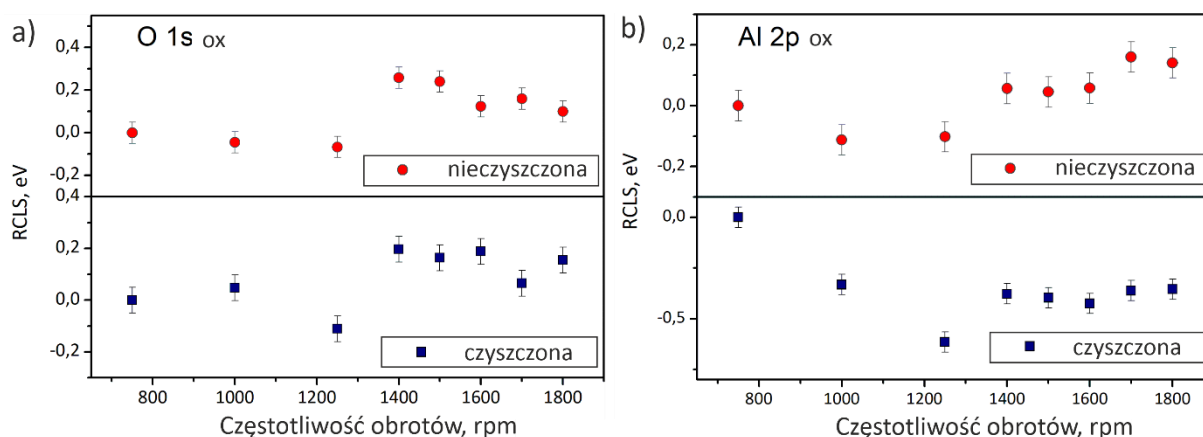
w zakresie od 1,15 do 1,05 stosunku Al/O. Efekt ten pokazuje ogólnie związek między wielkością ziarna a tendencją do spontanicznego utleniania w procesie wygrzewania.



Rys. 5.31 Stosunek ilościowy glinu do tlenu cienkiej warstwy.

Właściwości elektronowe określono na podstawie względnego przesunięcia chemicznego poziomów rdzeniowych (RCLS) dla Al 2p oraz O 1s, analizy obszaru pasma walencyjnego oraz za pomocą metody UPS.

Na Rys. 5.32 pokazano RCLS dla składowych związanych z siecią krystaliczną, czyli przesunięcie chemiczne komponentów głównych regionów rdzeniowych odpowiadających wiązaniom Al-O w sieci (opisane jako Al 2p_{3/2} ox oraz O 1s ox). Na podstawie przedstawionych wyników możemy zaobserwować dwie grupy próbek – do 1250 rpm i powyżej 1400 rpm. Szczególnie w przypadku Al 2p, RCLS są rozproszone przy niskich częstotliwościach i bardzo stabilne przy wysokich częstotliwościach (1400 rpm i więcej) i po usunięciu zanieczyszczeń węglowych z powierzchni – patrz Rys. 5.32 b). Jednakże wielkość zmian jest dość niewielka ok. 0,2 eV dla całego zestawu próbek.

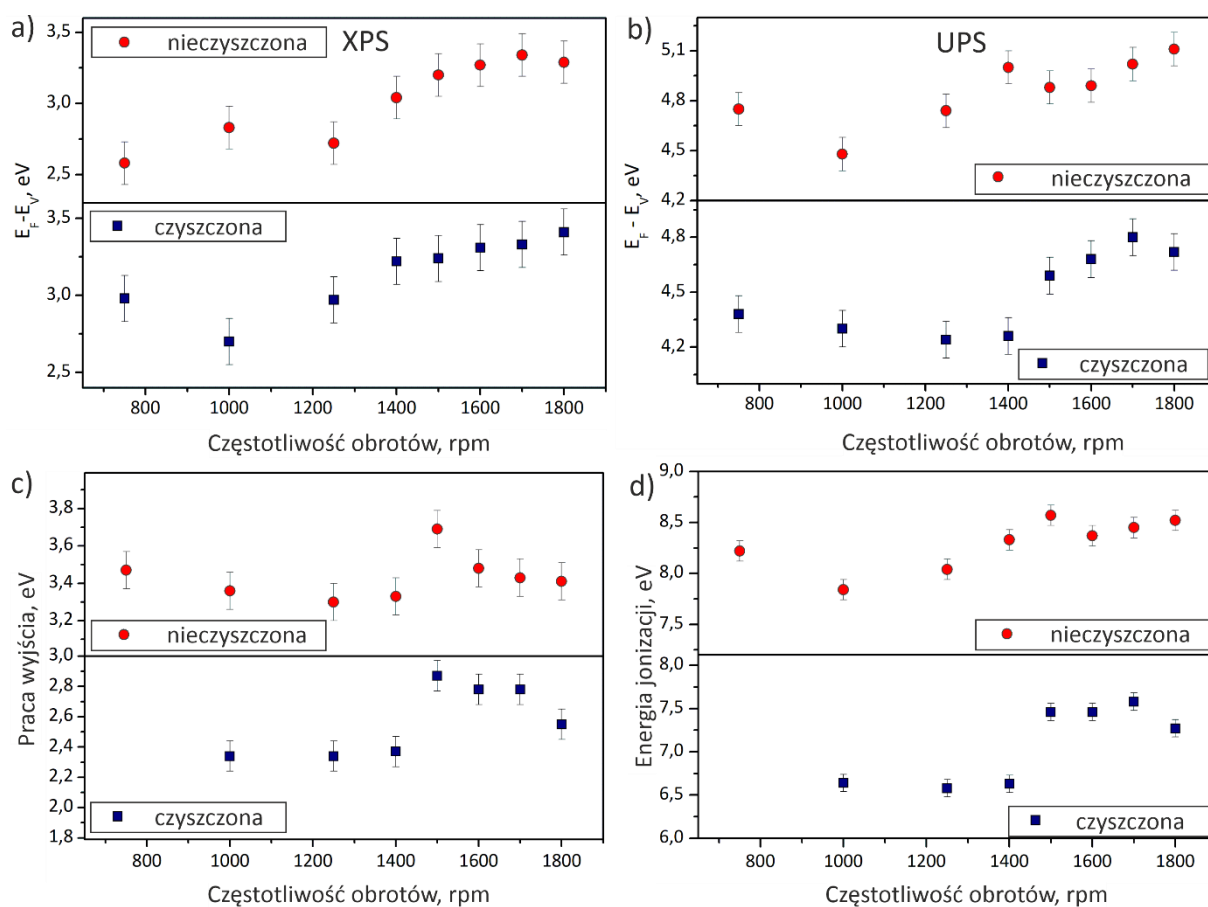


Rys. 5.32 RCLS dla próbek nieczyszczonych (czerwone kółka) i czyszczonych jonowo (granatowe kwadraty): a) składowa O 1s ox i b) składowa Al 2p_{3/2} ox.

Szczegółowa analiza pasma walencyjnego, otrzymanego z wysokorozdzielczego widma XPS, pozwoliła przypisać komponenty (Rys. 5.16) oraz wyznaczyć krawędź pasma walencyjnego ($E_F - E_V$), pokazanego na Rys. 5.33 a) w funkcji częstotliwości obrotów.

Dla próbek o niskich częstotliwościach, do 1250 rpm, wartości $E_F - E_V$ są bardziej rozproszone, w granicach niepewności eksperymentalnej, podczas gdy, przy wyższych częstotliwościach całkowite przesunięcie osiąga ponad 0,60 eV dla próbek nieczyszczonych i ok. 0,4 eV dla próbek czyszczonych jonowo, a zmiana jest bardzo stabilna.

Dodatkowo wyznaczono $E_F - E_V$ za pomocą metody UPS – Rys. 5.33 b). Porównując $E_F - E_V$ z obu metod możemy zaobserwować tę samą tendencję, co w przypadku $E_F - E_V$ uzyskanego z XPS, mimo że dane pochodzą z różnych głębokości informacji. Obliczenia teoretyczne również wykazały przesunięcie $E_F - E_V$, które jest silnie zależne od obecności poziomów defektowych, pokazane na Rys. 5.4. Praca wyjścia i energia jonizacji (odpowiednio Rys. 5.33 c) i d)) uwiadamiają dwie odrębne grupy: rozproszoną przy niższych częstotliwościach oraz bardziej uporządkowaną przy wyższych częstotliwościach obrotów. Podobnie jak w badaniach topograficznych, wartość 1500 rpm wydaje się być wartością graniczną dającą wiarygodne wyniki. Jest to szczególnie widoczne w przypadku próbek czyszczonych jonowo, gdzie zanieczyszczenie węglem nie wpływa na właściwości warstwy. Nie było możliwe wiarygodne określenie pracy wyjścia dla próbki 750 rpm, ponieważ widmo UV jest uśredniane z dużo większego obszaru niż w przypadku XPS, w konsekwencji również brak możliwości określenia energii jonizacji.



Rys. 5.33 a) $E_F - E_V$ otrzymany metodą XPS b) $E_F - E_V$ otrzymany metodą UPS c) praca wyjścia oraz d) energia jonizacji w funkcji częstotliwości.

Analiza wpływu częstotliwości obrotów wykazała, że jednolite warstwy o drobnoziarnistej strukturze oraz stabilnym składzie chemicznym można uzyskać nawet przy stosunkowo niskich wartościach tego parametru. Najniższa częstotliwość dająca wiarygodne wyniki wynosi jednak 1500 rpm. Poniżej tej wartości warstwy są niejednorodne i nie mają stabilnej struktury chemicznej i elektronowej. Wyższe częstotliwości wykazały, że można kontrolować m.in. wielkość ziaren (2 nm), a ostatecznie właściwości elektronowe warstw reprezentowane m.in. przez wartości $E_F - E_V$ (4,7 do 4,9 eV). Odchylenie od stechiometrii, w której stosunek Al/O wynosi około 1,0, spowodowane niedoborem tlenu, sprawia, że przedstawione warstwy są obiecującymi półprzewodnikami o szerokiej przerwie energetycznej w elektronice.

Z ekonomicznego punktu widzenia różnice między 1600 a 1800 rpm nie są tak wyraźne, dlatego przy braku potrzeby precyzyjnej kontroli struktury elektronowej można stosować niższe częstotliwości, oszczędzając energię, zachowując jednak możliwość kształtowania topografii. Wyższe prędkości zaleca się do pełnej kontroli właściwości elektronowych.

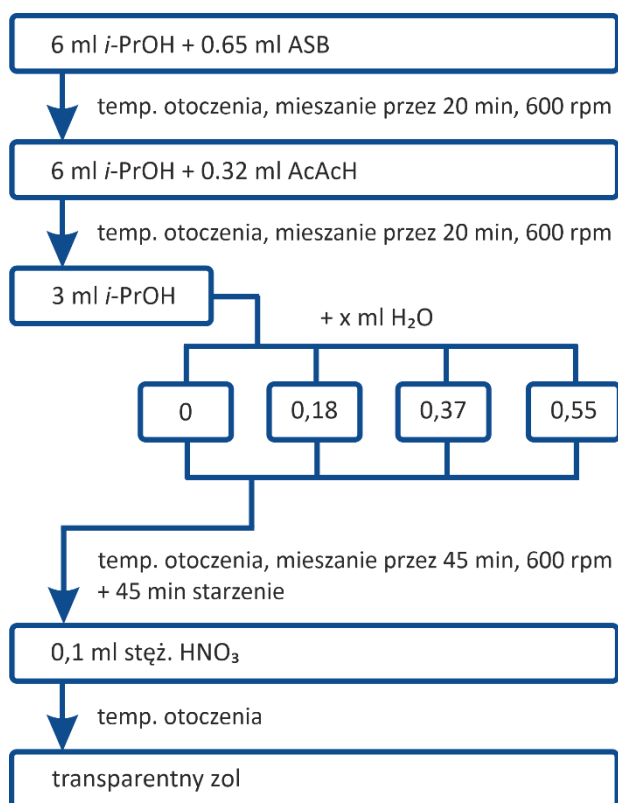
Również dla tych warstw zauważono, że zanieczyszczenia węglem są powierzchniowe i łatwe do usunięcia, a technologia jest powtarzalna i efektywna, przy zachowaniu niskich kosztów wytwarzania.

5.3.4. Wpływ zawartości wody w zolu na powstawanie defektów

W niniejszym rozdziale przedstawiono wpływ wody na modyfikację właściwości chemicznych i elektronowych otrzymanych warstw. W tym celu przygotowano cztery innowacyjne zole, różniące się ilością wody w stosunku molowym do prekursora (n_{H_2O}/n_{ASB}): 0/1, 4/1, 8/1 oraz 12/1. Otrzymane warstwy osadzano przy użyciu spin-coatera z częstotliwością 1600 rpm, a następnie wygrzewano w temperaturach od 300 do 1050 °C. Prędkość wygrzewania wynosiła 5 °/min do osiągnięcia zadanej temperatury, którą następnie utrzymywano przez 1 godzinę.

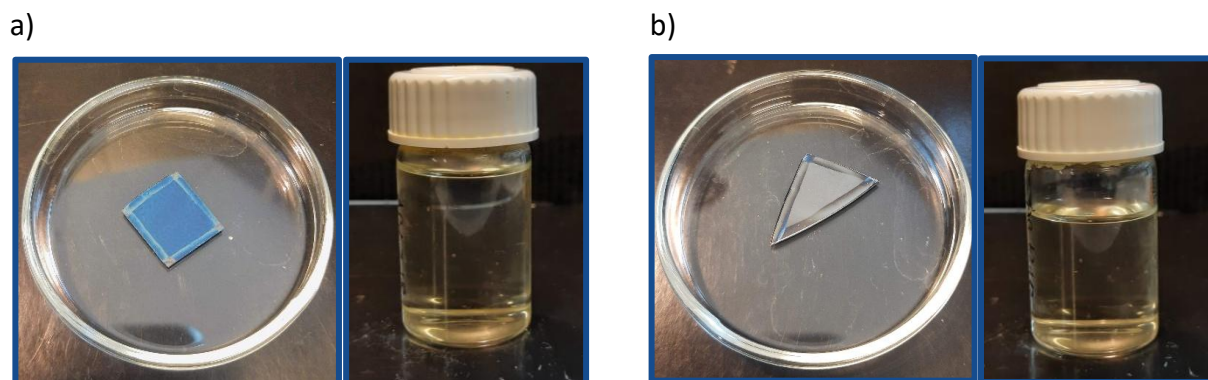
5.3.4.1. Receptura zoli

Zole zostały przygotowane zgodnie ze zmodyfikowaną i rozwiniętą procedurą zaproponowaną przez Özera i in [18] i szczegółowo opisaną w (rozdziale 5.3.2.1). Modyfikacja polegała na skróceniu czasu mieszania na pierwszych dwóch etapach oraz wydłużeniu w etapie dodawania wody jako mieszaniny z *i*-PrOH (patrz Rys. 5.19). Ze względu na wysoką stabilność i klarowność otrzymanego wcześniej zolu o dobrej adhezji do podłoża oraz możliwość porównania danych, zdecydowano się na zbadanie wpływu wody w oparciu o recepturę podobną do badanego wcześniej zolu, stąd rozpatrywane stosunki molowe prekursor/woda. Przyjęte stosunki molowe prekursor/woda umożliwiły zachowanie stabilności procesu, natomiast dalsze zwiększanie ilości wody powodowało trudności w równomiernym nakładaniu powłok na podłoże. Rys. 5.34 przedstawia wszystkie etapy przygotowania zoli w ujęciu ilościowym. W pierwszym zolu nie zastosowano dodatku wody, w kolejnych odpowiednio 0,18; 0,37 oraz 0,55 ml. Wszystkie otrzymane zole utrzymały przeźroczystość po dodaniu stężonego kwasu azotowego (V), natomiast w celu stabilizacji układu zostały pozostawione na 72h przed pierwszym użyciem.



Rys. 5.34 Schemat receptury.

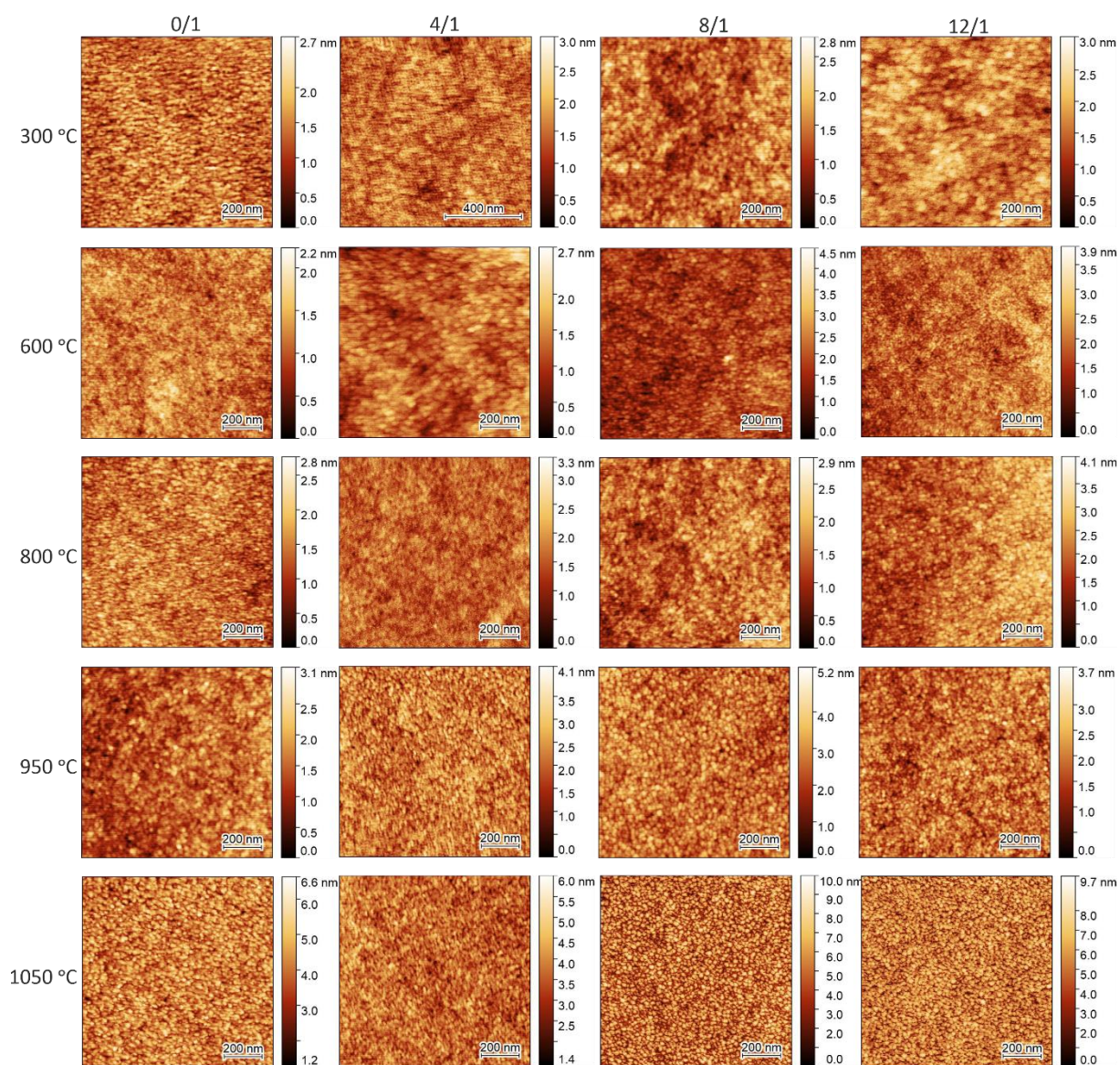
Na Rys. 5.35 a) oraz b) przedstawiono przykładowe próbki otrzymane w serii. Na wszystkich otrzymanych próbkach jest obecny charakterystyczny efekt krawędziowy, który powstaje podczas spin-coatingu. Rys. 5.35 a) ilustruje próbkę otrzymaną z zolu, w którym stosunek molowy wynosi 4:1, wygrzaną w 1050 °C, natomiast Rys. 5.35 b) pokazuje warstwę powstałą z zolu 12/1 i wygrzaną w 600 °C. Na Rys. 5.35 przedstawiono również zole z których przygotowano warstwy, odpowiednio zol (4/1) oraz (12/1).



Rys. 5.35 Przykładowe próbki w serii a) zol 4/1 wygrzany w 1050 °C, b) zol 12/1 wygrzany w 600 °C.

5.3.4.2. Badanie topografii powierzchni

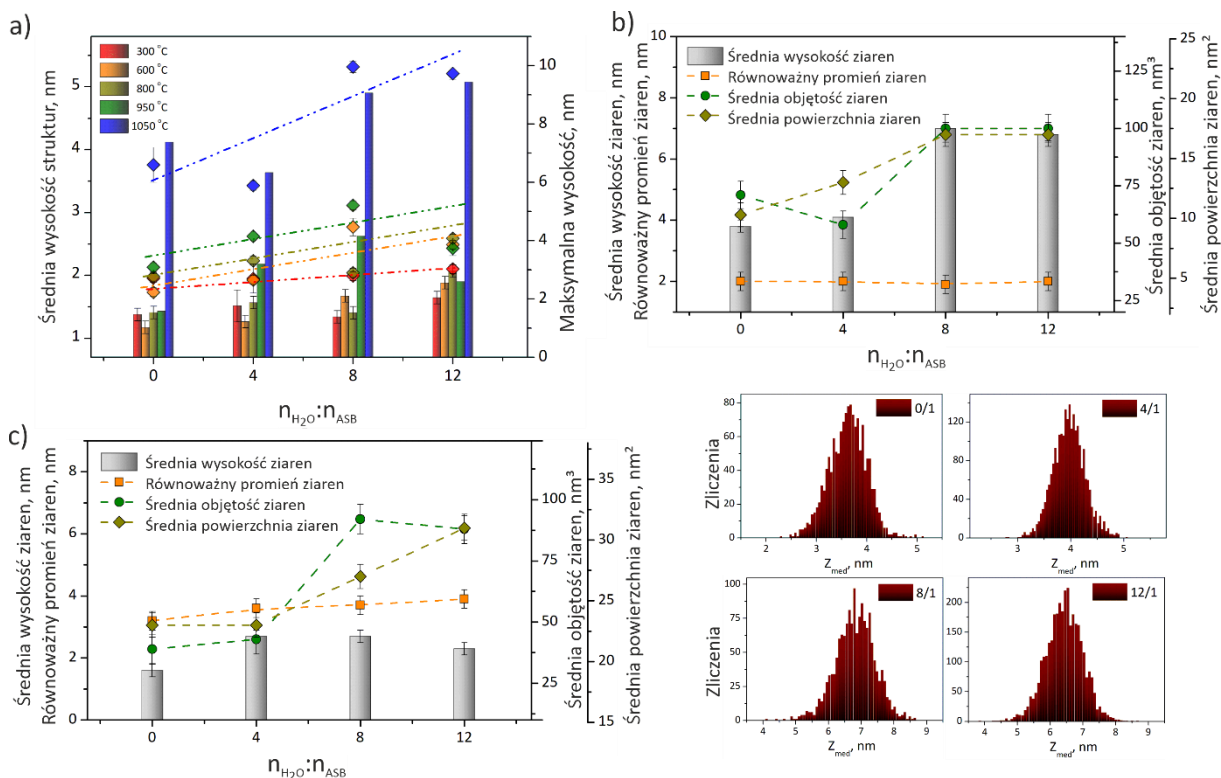
Badania z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych wykazały, że wszystkie próbki charakteryzują się wysoce jednolitą i gładką powierzchnią, bez pęknięć czy nierówności. Na [Rys. 5.36](#) przedstawiono obrazy skanów obszarów $1\ \mu\text{m}^2 \times 1\ \mu\text{m}^2$ warstw otrzymanych z zoli o różnej zawartości wody (kolumny) i wygrzanych w temperaturach od 300 do 1050 °C (wiersze). Średnie wartości wysokości struktur na powierzchni rosną zarówno wraz ze wzrostem zawartości wody, jak i ze wzrostem temperatury wygrzewania. Na [Rys. 5.37 a\)](#) przedstawiono średnie wartości wysokości struktur (słupki) oraz maksymalne wysokości struktur na powierzchni (romby) w funkcji stosunku molowego woda:prekursor ($\text{n}_{\text{H}_2\text{O}}:\text{n}_{\text{ASB}}$), natomiast kolorami zaznaczono w jakich temperaturach dana próbka została wygrzana. Analiza powierzchni wykazała, że średnie wartości wysokości struktur mieszczą się w zakresie od 1,2 do 2,6 nm, a maksymalne od 2,7 do 4,1 nm dla próbek wygrzanych do 950 °C. W przypadku najwyższej temperatury (1050 °C) obserwujemy gwałtowny wzrost wysokości struktur na powierzchni. Średnie wartości wysokości struktur dla warstw otrzymanych z zoli bez użycia wody lub jej małej zawartości (0/1 oraz 4/1) wynoszą ~3,9 nm, natomiast dla zoli o większej zawartością wody (8/1 oraz 12/1) osiągają około 5nm.



Rys. 5.36 Obrazy NC-AFM warstw otrzymanych z zoli o zmiennej zawartości wody w zakresach temperatur od 300 do 1050 °C.

Próbki wygrzane w 950 oraz 1050 °C wykazują budowę ziarnistą. Od 950 °C na powierzchni pojawiają się drobne kuliste ziarna, dlatego dla tych powierzchni została przeprowadzona również analiza statystyczna ziaren. Na Rys. 5.37 b) przedstawiono analizę ziaren dla próbek wygrzanych w 1050 °C wraz z histogramami średniej wysokości ziaren dla zoli o różnej zawartości wody, natomiast Rys. 5.37 c) przedstawia analizę ziaren dla warstw wygrzanych w 950 °C. Stopień ziarnistości dla próbek wygrzanych w 1050 °C jest najwyższy, dla tych próbek szczególnie dobrze jest widoczny wzrost średniej wysokości ziaren wraz ze wzrastającą zawartością wody w zolu. W obydwu grupach (950 oraz 1050 °C) rośnie również średnia powierzchnia ziaren (*mean grain area*) oraz objętość ziaren (*mean grain volume*).

Natomiast równoważny promień dysku (*equivalent disc radius*) nie zmienia się (1050 °C) lub nieznacznie rośnie (950 °C).



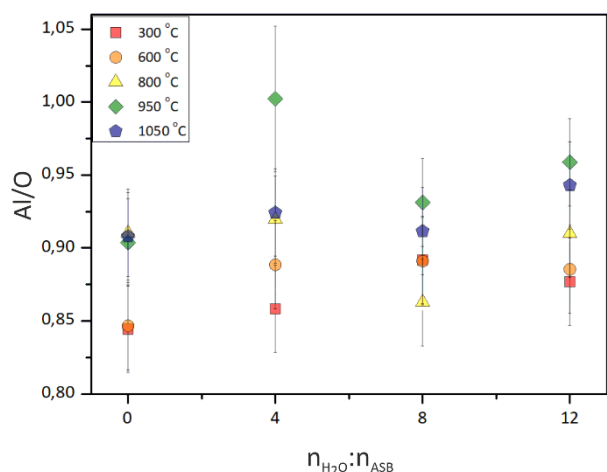
Rys. 5.37 a) Analiza powierzchni warstw, b) analiza ziaren próbek wygrzanych w 1050 °C wraz z histogramami średniej wysokości ziaren oraz c) analiza ziaren próbek wygrzanych w 950 °C.

5.3.4.3. Badanie właściwości chemicznych i elektronowych

Do badania właściwości chemicznych i elektronowych wykorzystano – analogicznie jak we wcześniejszych etapach pracy – spektroskopię fotoelektronową. Zestawione dane jednoznacznie pokazują wpływ zawartości wody na zmianę właściwości fizykochemicznych, również po wygrzewaniu w zakresie temperatur 300 - 1050 °C. Ze względu na dużą liczbę wyników w serii, na wykresach pokazano już jedynie dane dla warstw oczyszczonych, dla których przeprowadzono czyszczenie jonowe, redukując zanieczyszczenia z powierzchni próbek.

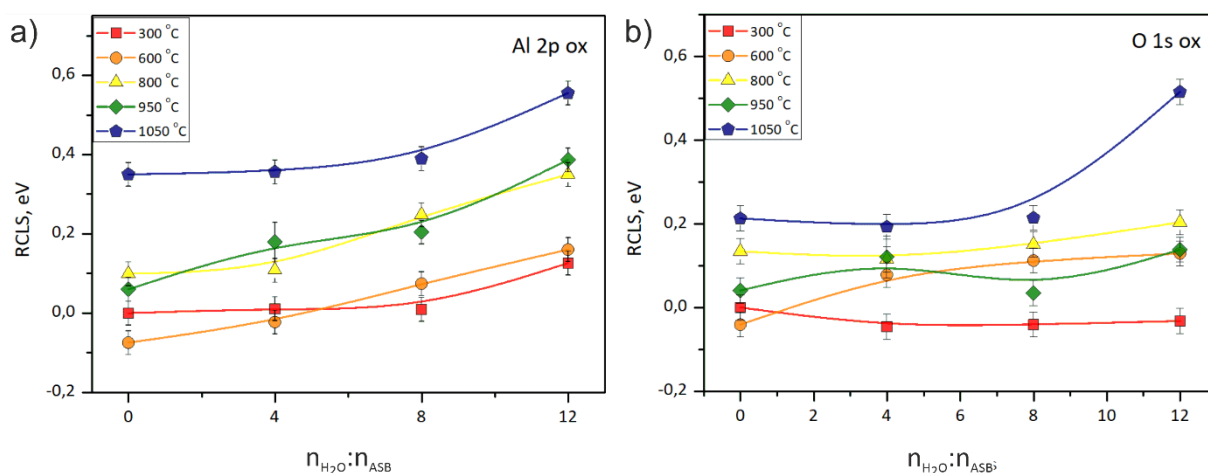
Analiza ilościowa wykazała, że niezależnie od zastosowanego zolu warstwy charakteryzują się niestechiometrycznym składem chemicznym. We wszystkich badanych warstwach stwierdzono deficyt tlenu, co może sugerować – podobnie jak we wcześniejszych

badaniach – obecność wakansów tlenowych. Systematyczne badania w funkcji temperatury wygrzewania uwidoczniły ponadto, że wzrost obecności wody w zolu wpływa na zwiększenie stosunku Al/O, a więc do intensyfikacji niedoboru tlenu w sieci krystalicznej. Jednocześnie wykazano, że sama temperatura wygrzewania dodatkowo zwiększa wartość stosunku Al/O, czego nie udało się zaobserwować we wcześniejszych pomiarach. Na Rys. 5.38 został przedstawiony skład chemiczny w funkcji stosunków molowych wody do prekursora ($n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{ASB}}$) dla próbek wygrzewanych w temperaturach pomiędzy 300, a 1050 °C. Zaobserwowano, że wartości Al/O mieszczą się w przedziale 0,84 - 0,88 dla próbek wygrzanych w 300 oraz 600 °C, natomiast rosną do zakresu 0,90 - 1,1 dla próbek wygrzanych w najwyższych temperaturach (950 oraz 1050 °C).



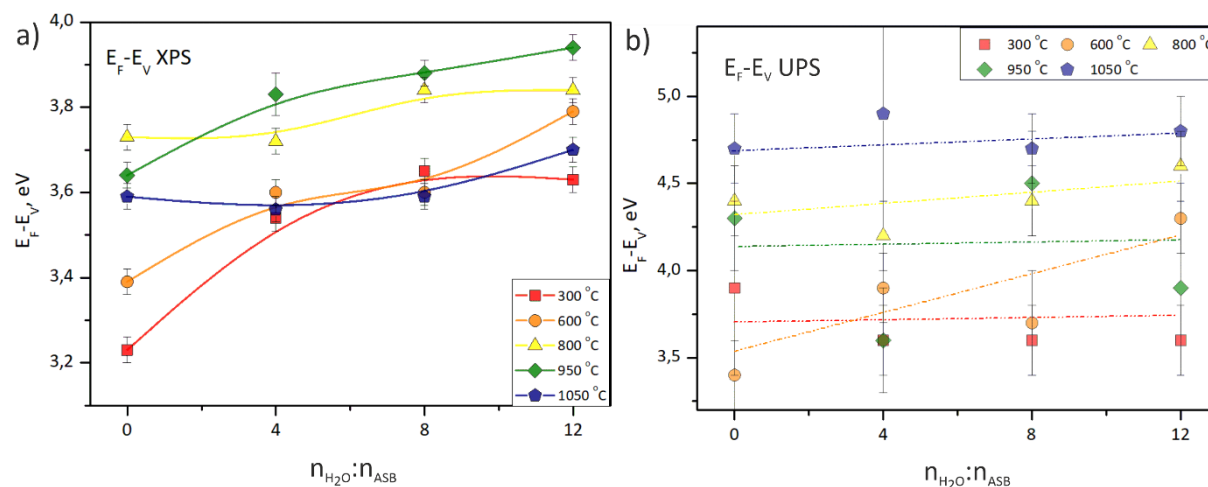
Rys. 5.38 Stosunek ilościowy glinu do tlenu dla próbek otrzymanych z zoli o różnej zawartości wody i wygrzanych w różnych temperaturach.

Przesunięcie chemiczne (RCLS) zostało określone na podstawie wysokorozdzielczych widm regionów Al 2p oraz O 1s. Na Rys. 5.39 przedstawiono RCLS dla komponentów sieci krystalicznej (Al 2p_{3/2} ox oraz O 1s ox). Wraz ze wzrostem zawartości wody w zolu obserwujemy systematyczny wzrost przesunięcia chemicznego we wszystkich temperaturach wygrzewania dla komponentu w regionie Al 2p (Rys. 5.39 a)). W obliczeniach teoretycznych zaobserwowano podobny efekt (patrz Rys. 5.2), czyli przesunięcie poziomu rdzeniowego Al 2p w stronę wyższej energii wiązania. W regionie O 1s, nie obserwujemy przesunięcia tylko dla próbek wygrzanych w 300 °C. Dla pozostałych temperatur trend jest rosnący, jednak mniej wyraźny niż odpowiednio w regionie Al 2p, jedynie dla zolu z największą ilością wody w 1050 °C obserwujemy znaczny wzrost RCLS, (Rys. 5.39 b)).



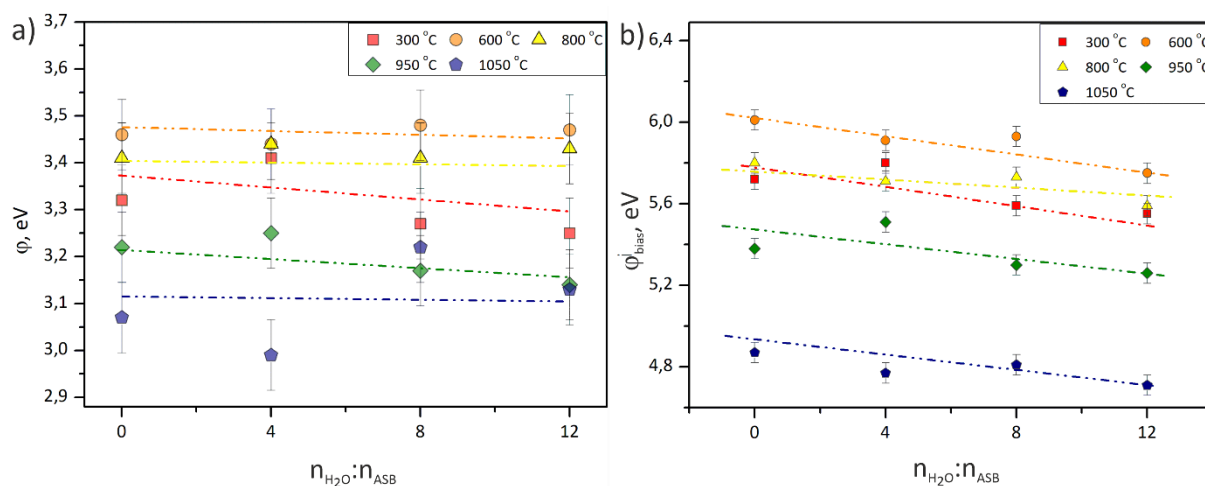
Rys. 5.39 RCLS dla wiązań a) glinu w sieci oraz b) dla tlenu w sieci.

Analiza wysokorozdzielczych widm XPS w obszarze pasma walencyjnego oraz widm UPS umożliwiła wyznaczenie krawędzi pasma walencyjnego (E_F-E_V). Na Rys. 5.40 a) przedstawiono E_F-E_V otrzymany metodą XPS, natomiast na Rys. 5.40 b) E_F-E_V uzyskany metodą UPS w funkcji składu molowego. Dla próbek bez dodatku wody E_F-E_V ma niższe wartości, niż odpowiednio dla próbek otrzymanych z zoli zawierających większe ilości wody. Przesunięcie E_F-E_V rośnie wraz ze zwiększającą się ilością wody, trend jest szczególnie dobrze widoczny w analizie widm XPS (Rys. 5.40 a)). Porównanie z wynikami uzyskanymi z analizy widm UPS ujawnia zbieżną tendencję, zgodną z obserwacjami z metody XPS. Obliczenia teoretyczne także wykazały przesunięcie E_F-E_V , które zależy od obecności poziomów defektowych (patrz Rys. 5.4).



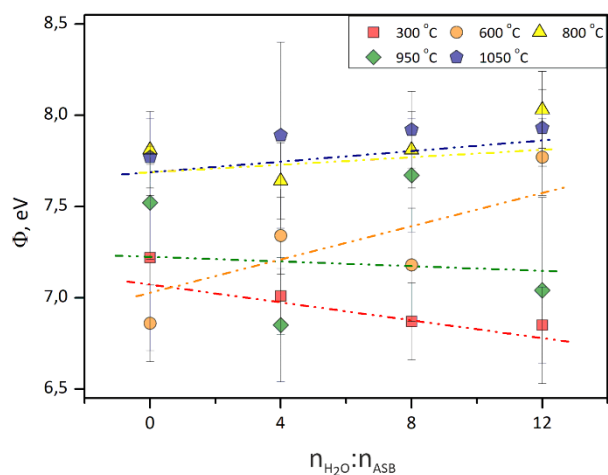
Rys. 5.40 a) E_F-E_V otrzymany metodą XPS oraz b) E_F-E_V otrzymany metodą UPS.

Praca wyjścia ϕ dla badanych próbek została przedstawiona na Rys. 5.41 a). W zakresie danej serii temperaturowej wartość ϕ nie zmienia się lub nieznacznie maleje. Jednocześnie, dla każdego zolu widoczny jest wpływ temperatury na wartość ϕ , przy czym największą niepewność obserwujemy dla warstw wygrzanych w 1050 °C. Ze względu na niską intensywność sygnału, pomiary widm UPS zostały również zarejestrowane przy przyłożonym napięciu -5 V. Na Rys. 5.41 b) przedstawiono pracę wyjścia zmierzoną przy przyłożonym napięciu ϕ_{bias} . Zwiększona intensywność sygnału pozwoliła zauważyć, że wartości ϕ_{bias} maleją wraz ze zwiększającą się ilością wody w zolu, średnio o ~0,3 eV, niezależnie od temperatury wygrzewania.



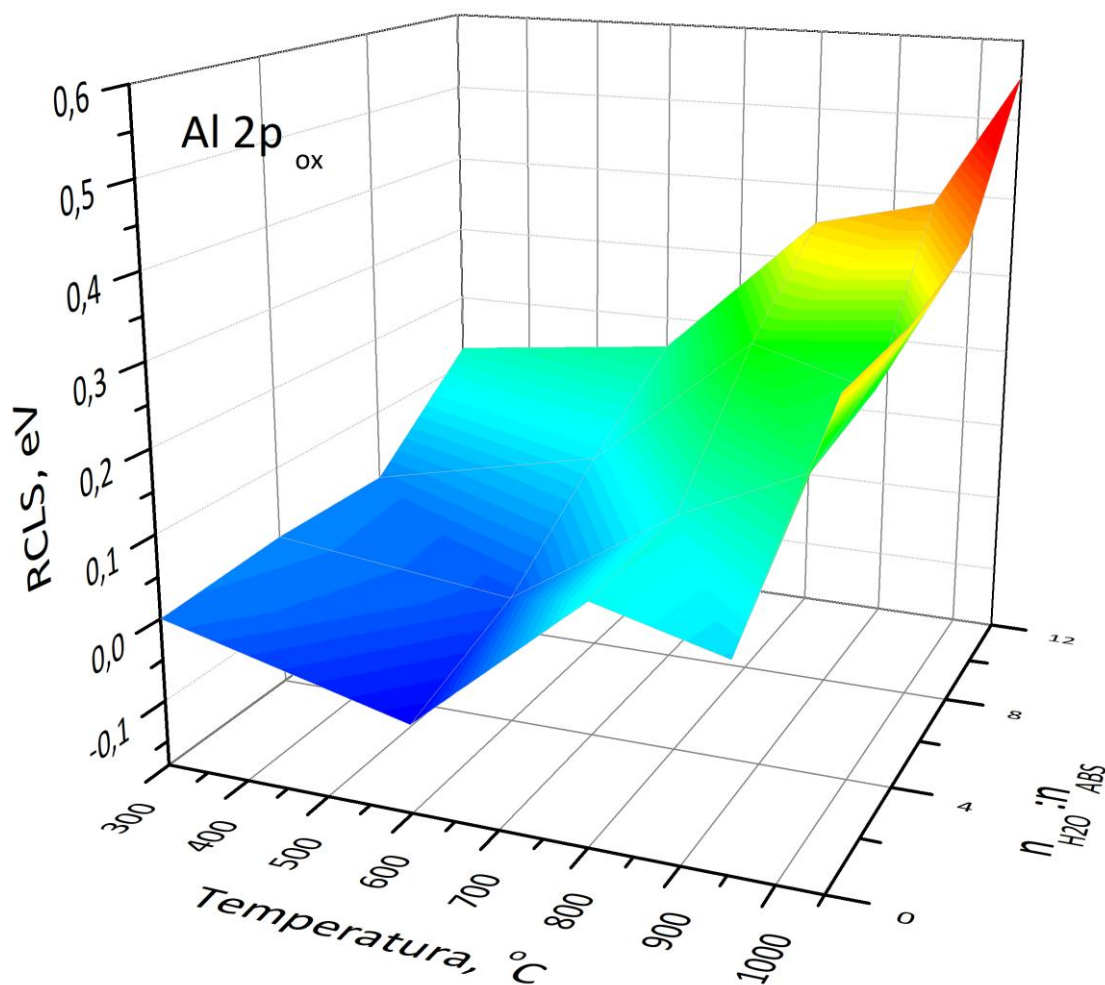
Rys. 5.41 a) Praca wyjścia oraz b) praca wyjścia pod wpływem przyłożonego napięcia -5V.

Na Rys. 5.42 przedstawiono wartości energii jonizacji Φ dla analizowanych warstw. Wyniki są stosunkowo rozproszone, szczególnie dla warstw wygrzanych w 600 oraz 950 °C. W najniższej temperaturze, tj. 300 °C obserwujemy niewielkie obniżenie wartości Φ wraz ze wzrostem ilości wody w zolu, natomiast w wyższych temperaturach (800 oraz 1050 °C) trend jest odwrotny i również bardzo subtelny. Nie można zatem precyzyjnie i jednoznacznie określić wpływu wody wchodzącej w recepturę zolu na energię jonizacji, co najprawdopodobniej wynika z niskiej intensywności sygnału oraz przeciwnych trendów pomiędzy ϕ , a $E_F - E_v$.



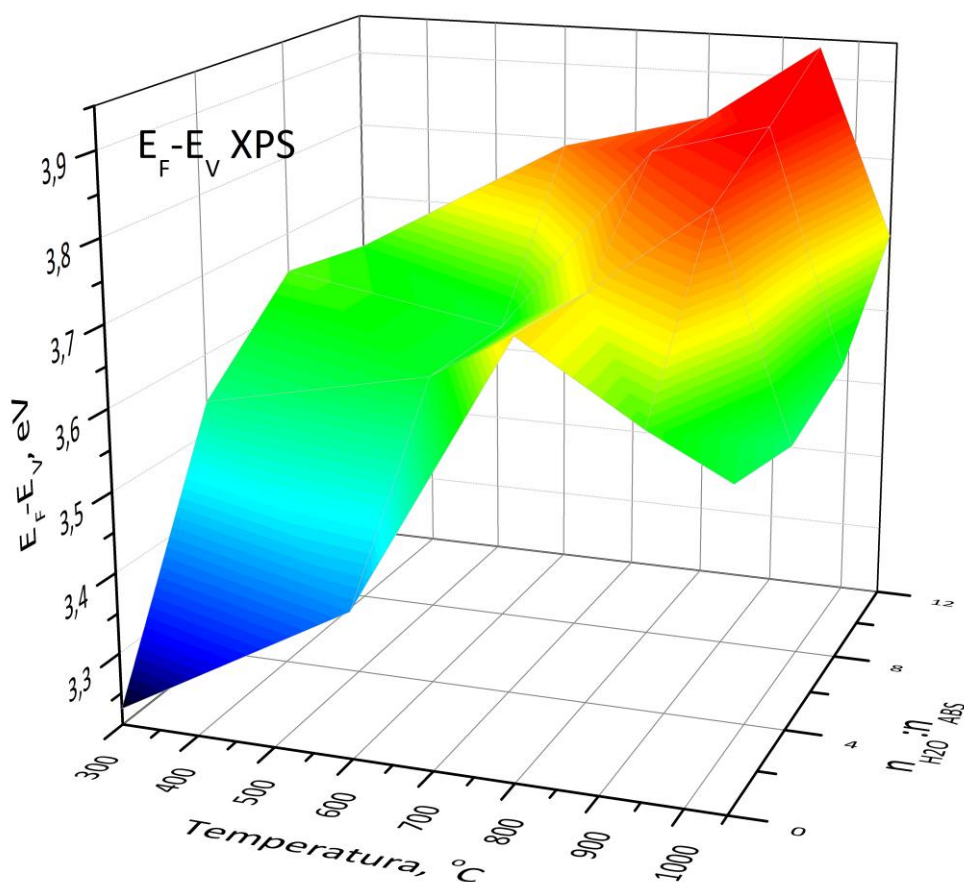
Rys. 5.42 Energia jonizacji dla próbek otrzymanych z zoli o różnej zawartości wody oraz wygrzanych w różnych temperaturach.

Analizując powyższe dane można przedstawić zmianę właściwości w formie mapy trójwymiarowej. Przykładowo, na Rys. 5.43 przedstawiono zmianę zależności przesunięcia chemicznego (RCLS) dla regionu Al 2p od temperatury wygrzewania oraz zawartości wody w zolu. Analiza wykazała systematyczny wzrost RCLS wraz ze zwiększaniem ilości wody we wszystkich badanych temperaturach. Jednocześnie zaobserwowano wpływ temperatury wygrzewania – w wyższych temperaturach wartości RCLS są bardziej nasilone, co wskazuje na synergiczny efekt oddziaływania obu czynników: składu molowego i warunków termicznych.



Rys. 5.43 Mapa 3D zależności RCLS od temperatury wygrzewania i składu molowego.

Natomiast, na Rys. 5.44 przedstawiono trójwymiarową mapę zależności krawędzi pasma walencyjnego (E_F-E_V) uzyskanych z analizy widm XPS od temperatury wygrzewania oraz zawartości wody w zolu. Widoczny jest wyraźny trend wzrostowy wartości E_F-E_V wraz ze zwiększaniem się ilości wody w zolu. Dodatkowo obserwuje się subtelny wpływ temperatury wygrzewania – w wyższych temperaturach wartości E_F-E_V są nieco wyższe, co sugeruje, że zarówno skład molowy, jak i warunki temperaturowe współdziałają na przesunięciu krawędzi pasma walencyjnego.



Rys. 5.44 Mapa 3D zależności $E_F - E_V$ od temperatury wygrzewania i składu molowego.

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość wody w zolu ma istotny wpływ na właściwości chemiczne, strukturalne i elektronowe otrzymywanych warstw. Analiza ilościowa potwierdziła, że wszystkie badane warstwy charakteryzują się niestechiometrycznym składem chemicznym, co sugeruje obecność wakansów tlenowych, a wzrost ilości wody w zolu prowadzi do zwiększenia stosunku Al/O. RCLS, szczególnie w regionie Al 2p, wzrastało wraz ze wzrostem zawartości wody w zolu w całym zakresie temperatur wygrzewania. Wpływ zawartości wody został zaobserwowany również dla pozostałych właściwości elektronowych tj. $E_F - E_V$ oraz ϕ . Zmiana $E_F - E_V$ jest wyraźniej obserwowana dla metody XPS. Otrzymane dane eksperymentalne były spójne z danymi teoretycznymi.

Podsumowując, zmienny skład wody w zolu jest znaczącym czynnikiem wpływającym na właściwości chemiczne i elektronowe oraz morfologiczne cienkich warstw, poprzez generowanie wakansów tlenowych.

6. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że proces wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu metodą zolowo-żelową i osadzane techniką rozwirowania (spin-coatingu) umożliwia precyzyjną i powtarzalną kontrolę zarówno struktury chemicznej, jak i właściwości elektronowych warstw. Analiza wpływu parametrów technologicznych, takich jak temperatura wygrzewania, częstotliwość obrotów czy zawartość wody pozwala określać optymalne warunki wytwarzania cienkich warstw oraz zrozumieć mechanizmy kształtowania właściwości fizykochemicznych materiału.

Kontrola struktury energetycznej jest możliwa poprzez warunki wytwarzania cienkiej warstwy tlenku glinu. Analiza badanych warstw pokazała wpływ technologii na zmianę właściwości elektronowych. Zarówno temperatura wygrzewania, częstotliwość obrotów, czy obecność wody uwidoczniły wpływ na przesunięcie krawędzi pasma walencyjnego, czy przesunięcie chemiczne. Regulacja pracy wyjścia jest możliwa w wysokich temperaturach wygrzewania, natomiast energia jonizacji rośnie wraz z temperaturą lub stabilizuje się przy częstotliwościach powyżej 1500 rpm.

Technologia wytwarzania cienkich warstw pozwala również na wprowadzania dodatkowych poziomów defektowych w przerwie energetycznej lub na krawędzi pasma wynikających z obecności wakansów tlenowych.

Badania wpływu temperatury wygrzewania uwidoczniły wpływ nie tylko na topografię i ziarnistość powierzchni (struktura ziarnista pojawia się powyżej 800 °C), ale także na liczbę defektów chemicznych i właściwości elektronowe, w tym pracę wyjścia i energię jonizacji. Wysokie temperatury (>950 °C) redukują powierzchniowe zanieczyszczenia węglowe, które w niższych temperaturach mogą znacząco wpływać na właściwości elektronowe, a jednocześnie pozostają łatwe do usunięcia prostymi metodami obróbki powierzchni.

Badania wykazały, że jednolite warstwy o drobnoziarnistej strukturze i niezmiennym składzie chemicznym można uzyskać już przy relatywnie niskich częstotliwościach, przy czym najniższa wiarygodna wartość wynosi 1500 rpm. Wyższe częstotliwości umożliwiają precyzyjne sterowanie wielkością ziaren (~2 nm) oraz właściwościami elektronowymi warstw,

reprezentowanymi m.in. przez wartość E_F-E_V . Z punktu widzenia efektywności energetycznej, niższe prędkości mogą być stosowane do kształtowania topografii przy ograniczonej kontroli parametrów elektronowych, natomiast pełna kontrola właściwości elektronowych wymaga wyższych częstotliwości obrotów.

Analiza wpływu zawartości wody w zolu pokazała, że właściwości elektronowe takie jak przesunięcie chemiczne, czy E_F-E_V systematycznie zwiększają się wraz ze wzrostem zawartości wody. Kluczową rolę odgrywa możliwość regulacji składu chemicznego powierzchni cienkiej warstwy, obserwowanej jako zmianę stosunku Al/O (w zakresie od 0,8 do nawet 1,1) poprzez wprowadzanie wakansów tlenowych. Zatem, regulując skład chemiczny powierzchni poprzez modyfikowanie ilości poziomów defektowych na krawędzi pasma walencyjnego i w przerwie energetycznej możliwe jest dostrajanie struktury elektronowej do precyzyjnych zastosowań.

Porównanie wyników eksperymentalnych z danymi teoretycznymi chemii kwantowej wykazało wysoką zgodność struktury elektronowej krystalicznego tlenku glinu, potwierdzając obecność dodatkowych poziomów defektowych. Obserwacje te wskazują, że proces jest wysoce sterowalny, umożliwiając projektowanie warstw o określonej wielkości ziaren, topografii, składzie chemicznym oraz zadanych parametrach elektronowych, co czyni technologię atrakcyjną zarówno z punktu widzenia badań naukowych, jak i zastosowań aplikacyjnych.

Podsumowując, opracowana metoda pozwala na kontrolowane wytwarzanie cienkich warstw tlenku glinu, w których właściwości elektronowe i chemiczne można dostosować poprzez modyfikację kluczowych parametrów technologicznych takich jak temperatura wygrzewania, częstotliwość obrotów, czy zawartość wody w zolu, przy jednoczesnym zachowaniu powtarzalności, niskich kosztów i wysokiej jakości.

Warstwy zolowo-żelowe stanowią wszechstronny technologicznie materiał o dużym potencjale aplikacyjnym. Przedstawiona w niniejszej pracy technologia znalazła już zastosowanie w projekcie Sonatina-6, do badań obejmujących analizę struktur wielowarstwowych oraz procesów zachodzących na powierzchni i w interfazie układu tlenek glinu – ftalocyjanina, dla perspektywicznych zastosowań w elektronice hybrydowej. Kolejne badania zorientowane na aplikację otrzymanych warstw jako powłok antykorozyjnych rozpoczynają się we współpracy z partnerami z NTNU w Trondheim. W badaniach tych

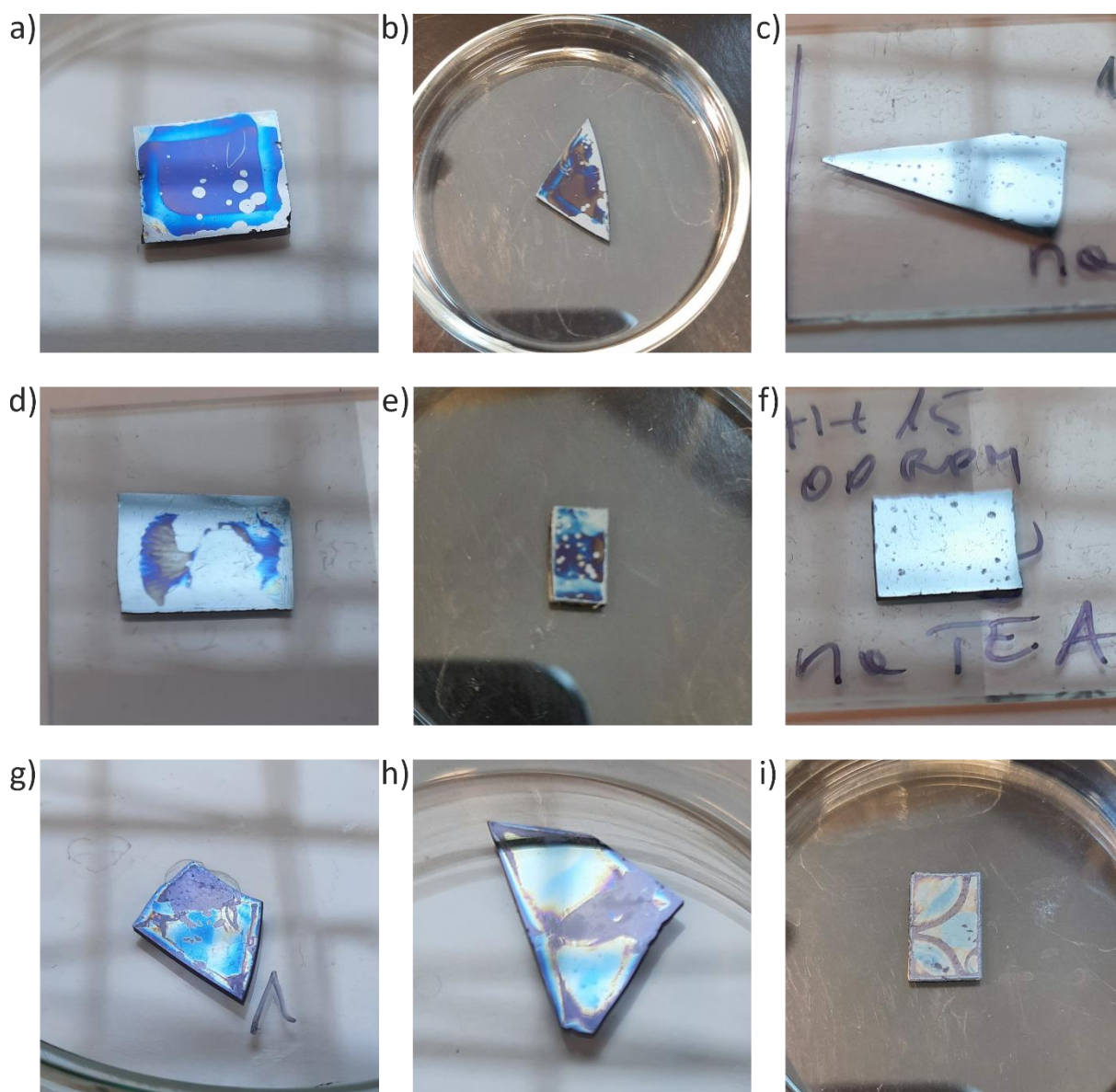
kluczowa będzie możliwość sterowania strukturą energetyczną powłoki w zależności od środowiska, przeciw któremu ma stanowić ochronę.

Wyniki pracy uwidoczniły również duży potencjał rozwojowy technologii. W dalszej przyszłości można w podobny sposób rozszerzyć możliwości kontroli właściwości warstw nie tylko wykorzystując defekty natywne ale również poprzez wprowadzenie tanich metod domieszkowania. W efekcie otworzy się całkowicie nowy trend badań, systematyzujący jak obecność domieszek wpływa na tworzenie się dodatkowych poziomów defektowych, a w efekcie na zmianę właściwości fizykochemicznych.

Dodatek A – Część badań wstępnych

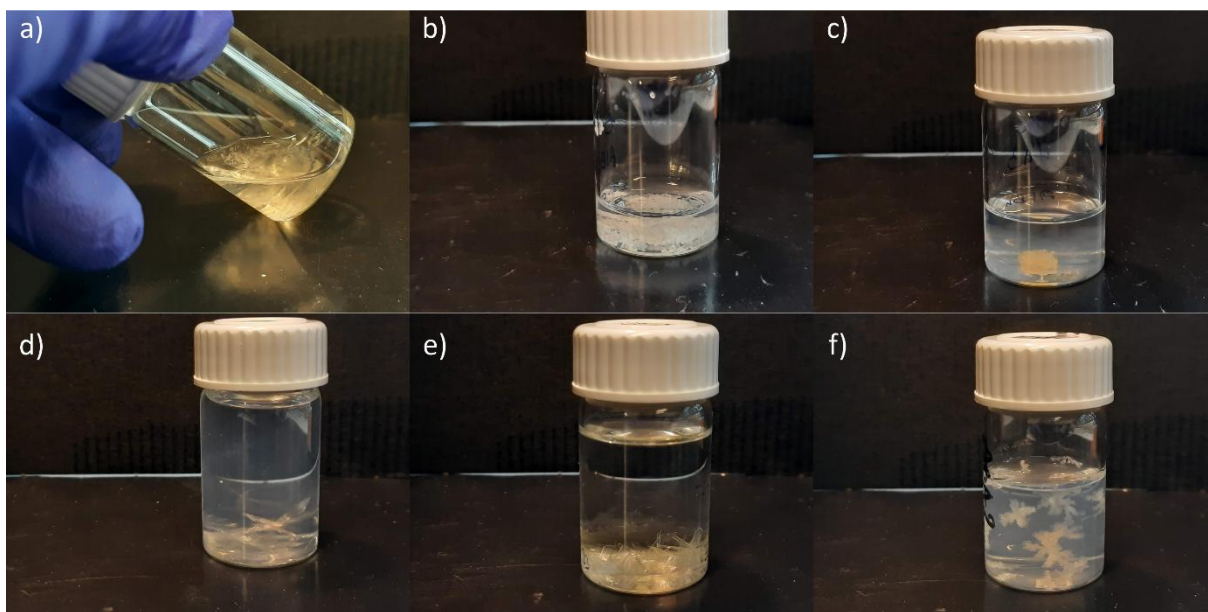
Proces optymalizacji funkcjonalizacji podłoża okazał się bardzo wymagający oraz bardzo czasochłonny.

Istotnym problemem okazała się funkcjonalizacja podłoża, czy uzyskanie odpowiedniej adhezji (przyczepności) zolu do podłoża. W literaturze trudno znaleźć informacje dotyczące niuansów technologicznych (tzw. know-how). Czasami zmiana temperatury podłoża o 20 °C w momencie depozycji decydowała o sukcesie. Było bardzo wiele zmiennych parametrów do sprawdzenia m.in. stężenie, temperatura i czas trzymania podłoży w roztworach (NaOH oraz HNO₃), stężenie, rozpuszczalnik oraz czas suszenia ETA (etanoloamina) lub TEA (trietyloamina) na podłożu i inne. Adhezja do podłoża była również inna dla każdego zolu. Udało się natomiast przygotować jedną procedurę spójną dla wszystkich użytych w tej pracy zoli, która została przedstawiona w 4. Metodyka badań. Warstwy wytwarzane na potrzeby tego doktoratu były pierwszymi produkowanymi w laboratorium ESpeFuM (Instytutu Fizyki – CND), gdyż technologia zolowo-żelowa była wtedy dopiero wdrażana. Na Rys. 6.1 pokazano kilka nieudanych prób osadzenia cienkiej warstwy na podłożu krzemowym. Przykładowo, adhezja powierzchni była niepełna i warstwa pękała a), b), d) i e) lub poprzez funkcjonalizację nie udawało się jej w ogóle wytworzyć i zamiast warstwy na powierzchni podłoża zostawały kropelki zolu c) i f). Natomiast zbyt długie traktowanie podłoża w kwasie lub zasadzie powodowało niszczenie (matowienie) podłoża g)-i).



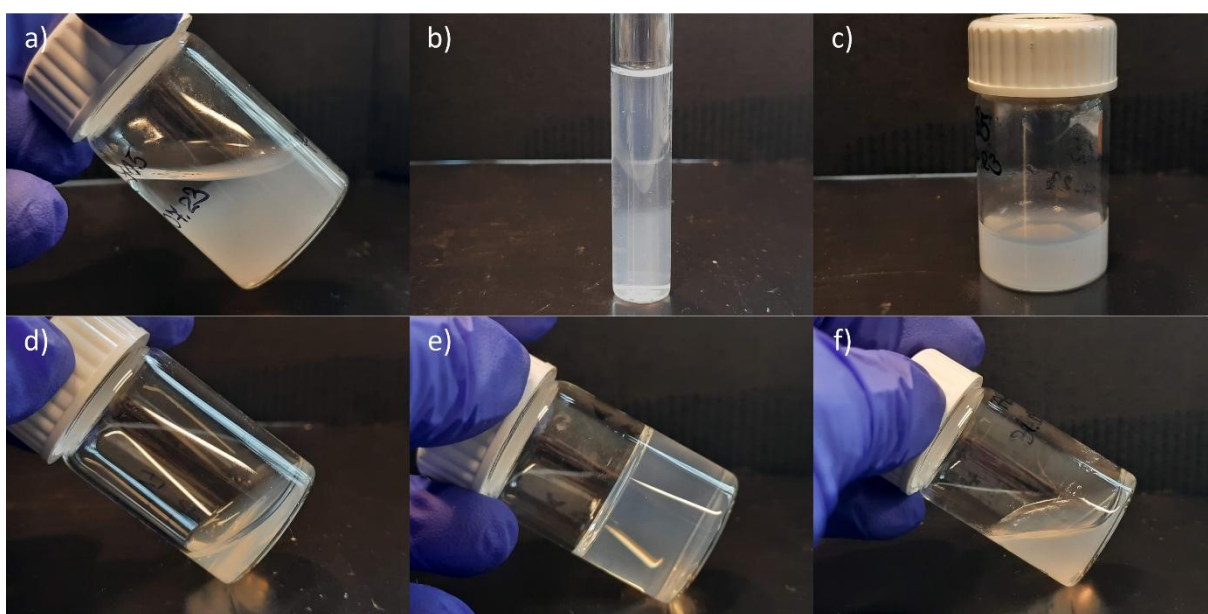
Rys. 6.1 Przykłady nieudanej depozycji próbek. Obraz wykonany w dniu depozycji.

Kolejnym kluczowym wyzwaniem okazało się wytwarzanie klarownych zoli. Na Rys. 6.2 pokazano kilka zoli, w których wytrąciły się kryształy (najczęściej po kilku dniach lub tygodniach).



Rys. 6.2 Przykłady nieudanych zoli. Zdjęcia wykonane od 2 do 12 miesięcy po syntezie.

Niestabilność zoli przejawiała się również poprzez wytrącanie osadu lub żelowanie. Wiele prób kończyło się niepowodzeniem już na etapie produkcji, gdzie nie udawało się uzyskać przeźroczystego zolu. Na Rys. 6.3 pokazano zole, w których wytrącił się osad a) i b), zol pozostawał nieprzeźroczysty od początku c) lub zżelował d), e) i f).



Rys. 6.3 Przykłady nieudanych zoli. Zdjęcia wykonane od 2 do 12 miesięcy po syntezie.

Dodatek B – Dorobek naukowy

Publikacje:

Badania przedstawione w rozdziałach 5.3.2 oraz 5.3.3 zostały opublikowane w dwóch wysoko punktowanych czasopismach:

- A1. A. Przybyła, P. Powroźnik, A. Tomaszowska, J. Juszczyk, M. Krzywiecki, Post-deposition annealing process as a defect-driven tool for tuning the chemical and electron properties of sol–gel spin-coated aluminium oxide thin layers, *Applied Surface Science*, **640**, 158293 (2023) doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158293
- A2. A. Przybyła, P. Powroźnik, M. Wojtyniak, M. Krzywiecki, Insight into structural and electronic properties of low cost oxygen-deficient alumina films, *Materials Research Bulletin*, **192**, 113605 (2025) doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113605

W przygotowaniu kolejne dwie publikacje.

Pozostałe publikacje:

- B1. T. K. Das, M. Jesionek, K. Mistewicz, M. Kępińska, A. Starczewska, M. Krzywiecki, A. Przybyła, M. Zubko, M. Kozioł, BiOI: Self-powered humidity sensor and breath monitor, *Adv. Mater. Technol.*, **10**, 2401988 (2025) doi.org/10.1002/admt.202401988
- B2. I. Gusev, M. Ferreira, M. Krzywiecki, A. Przybyła, S. Pluczyk-Małek, D. Nastula, A. Duda, K. Nastula, K. Erfurt, P. Data, A. Blacha-Grzechnik, Metal (tetraamino)phthalocyanine electrodeposited layers: The effect of central metal atom on chemical structure, morphology, optical and photochemical properties, *Dyes and Pigments*, **214**, 111217 (2023) doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111217
- B3. P. Moska, A. Bluszcz, G. Poręba, K. Tudyka, G. Adamiec, A. Szymak, and A. Przybyła, Luminescence Dating Procedures at the Gliwice Luminescence Dating Laboratory, *Geochronometria*, **48**, 1 (2021) doi.org/10.2478/geochr-2021-0001
- B4. W. Turek, R. Aleksiewicz, D. Kubiak-Nowak, A. Przybyła, M. Krzywiecki, K. Wilk, A. Orłowska, M. Basiaga, U. Borowska-Skarżyńska, J. Szewczenko, *Physical and chemical properties of the implant used for Double Pelvic Osteotomy/Triple Pelvic Osteotomy procedure in dogs* (2025), *Acta Mechanica et Automatica*, AMAS-25-00154 – w recenzji

Konferencje:

- ☑ A. Przybyła, P. Powroźnik, A. Tomaszowska, J. Juszczyk and M. Krzywiecki, *Temperature-induced tuning of chemical and electron properties in low-cost alumina thin layers* (ECOSS36, Łódź **2023**)
- ☑ A. Przybyła, P. Powroźnik, M. Krzywiecki, *Toward smart nanocoatings: subtle applicaton-driven tuning of fundamental alumina thin film properties*, (InterNanoPoland, Katowice **2023**)
- ☑ A. Przybyła, P. Powroźnik, M. Wojtyniak, A. Michalewicz and Maciej Krzywiecki, *A spin rate alteration as a tool for application-driven subtle tuning of sol-gel prepared alumina thin layer properties* (E-MRS fall meeting, Warszawa **2024**)
- ☑ A. Przybyła, P. Powroźnik, A. Domanowska and M. Krzywiecki, *Electron properties in nanoscale: a way for succesfull alumina ultra-thin film implementation in modern technology* (NANOMAT2024, Vienna **2024**)
- ☑ A. Przybyła, P. Powroźnik, Anna Kaźmierczak-Bałata, M. Krzywiecki, *Alumina native oxide as a natural aluminium surface passivant: revealing electronic and chemical properties* (CPPTA 25, Warszawa **2025**)
- ☑ M. Krzywiecki, P. Powroźnik, F. Mo, G. Agnesod, A. Przybyła, M. Graziano, G. Piccinini, *Towards effective hybrid – based electronics: a molecular scale insight into phthalocyanine / alumina interface formation* (NANOCON, Brno **2023**)
- ☑ P. Powroźnik, A. Przybyła, G. Agnesod, F. Mo, D. Trefon-Radziejewska, J. Juszczyk, M. Krzywiecki, *Control of sub-monolayer metallo-phtalocyanines adsorption mechanism as a tool for tailoring low-dimensional organic-based transistors' properties* (IEEE 24th International Conference on Nanotechnology (NANO 2024, Gijón, Spain **2024**)
- ☑ P. Powroźnik, A. Erbe, A. Przybyła, M. Krzywiecki, *Insight into zinc phthalocyanine/aluminum oxide interface formation from Density Functional Theory and experiment: sub-monolayer adsorption mechanism exploration* (ECOSS38, Braga, Portugal **2025**)

Staż naukowe i warsztaty:

- ☑ 1-30 kwietnia **2023** (30 dni) - Federal University of Santa Catherina (USCF), Florianopolis, Brazylia, Wydział Fizyki, prof. Ivan H. Bechtold, finansowany z Horyzont 2020, OCTA (Organic Charge Transfer Application) nr. grantu 778158
- ☑ 28 sierpnia - 1 września **2023** Łódź, Poland – Szkoła letnia – “European Doctorate in Physics and Chemistry of Advanced Materials PCAM” ; tytuł: Thin film materials - theory and applications
- ☑ maj **2024** (2 dni) University of Krakow (AGH), – warsztaty XRD (warsztaty i laboratoria)

Udział w projektach:

- ☑ Horyzont 2020, OCTA: Organic Charge Transfer Applications (grant agreement 778158, 2018–2023) kierownik PŚ: Agata Blacha-Grzechnik
- ☑ CANALETTO, Toward Excellence in Nanocharacterisation of single-molecule Sensors (TENS) (BPN/BIT/2024/1/00068/U/0000, 2025-2026) kierownik: M. Krzywiecki
- ☑ SONATINA-6, Design and characterization of aluminum oxide/phthalocyanine hybrid structures (UMO-2022/44/C/ST5/00083, 2022-2025) kierownik: P. Powroźnik
- ☑ Kierownik w Grantach dla Młodych Naukowców w latach **2021-2025** w Instytucie Fizyki – CND Politechniki Śląskiej

Nagrody:

- ☑ Stypendium dla najlepszych doktorantów w roku akademickim **2023/2024**
- ☑ Projakościowe finansowanie za publikacje wydane w wysoko punktowanych czasopismach (**TOP5**) w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB): **pierwszy autor, 2023** doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158293
- ☑ Projakościowe finansowanie za publikacje wydane w wysoko punktowanych czasopismach (**TOP10**) w ramach programu IDUB: **pierwszy autor, 2025** doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113605
- ☑ Projakościowe finansowanie za publikacje wydane w wysoko punktowanych czasopismach (**TOP10**) w ramach programu IDUB: **współautor, 2025** doi.org/10.1002/admt.202401988

Aktywności na rzecz nauki:

- ☒ **pomocniczy opiekun naukowy** w projekcie PBL realizowanym z uczniami szkół ponadpodstawowych, temat: Jak zmiana pozycji środka masy żeglarza wpływa na zmianę sił wprawiających łódkę w ruch
- ☒ **udział w konferencji** w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza projektów realizowanych na Politechnice Śląskiej z uczniami szkół ponadpodstawowych (wrzesień 2023)
- ☒ sprawdzanie prac uczestników Olimpiady Fizycznej (pierwszy etap) od 2022 roku
- ☒ członek Polskiego Towarzystwa Fizycznego (PTF) od 2023 roku
- ☒ aktywny udział w **Nocy Naukowców** Politechniki Śląskiej 2024
- ☒ aktywny udział w Dniu Otwartym Instytutu Fizyki od 2021 roku
- ☒ współprowadzenie zajęć edukacyjnych z uczniami Akademickiego Liceum Ogólnokształcącego (ALO) – warsztaty, demonstracje i laboratorium (marzec 2023)

Dodatek C – Wykaz skrótów

AcAcH - acetyloaceton

AFM – mikroskop sił atomowych (z ang. *Atomic Force Microscopy*)

C-AFM - tryb kontaktowy (z ang. *contact mode*)

IC-AFM – tryb przerywany (z ang. *tapping mode/intermittant contact mode*)

NC-AFM – tryb bezkontaktowy (z ang. *non-contact mode*)

AIP – izopropoksylian glinu (z ang. *aluminium isopropoxide*)

ALD – metoda osadzania warstw atomowych (z ang. *Atomic Layer Deposition*)

AMS – Amsterdam Modelling Suite

ASB – *sec*-butoksyланu glinu (z ang. *aluminium tri-sec-butoxide*)

BE – energia wiązania (z ang. *Binding Energy*)

B3LYP – funkcjonal hybrydowy (od Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr)

CVD – metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (z ang. *Chemical Vapour Deposition*)

2D-MCP – detektor mikrokanalikowy (z ang. *2D-Microchannel Plate*)

DFT – teoria funkcjonału gęstości (z ang. *Density Functional Theory*)

DOS – obliczone gęstości stanów (z ang. *density of states*)

DZ – zestaw bazowy (Double-Zeta)

DZP – zestaw bazowy (Double-Zeta plus Polarization)

$E_{\text{cut-off}}$ – najniższa zmierzona energia kinetyczna emitowanych fotoelektronów

E_F - E_V – krawędź pasma walencyjnego

EFM – mikroskopia sił elektrostatycznych

FFM – mikroskopia sił tarcia

GGA – przybliżenie gradientowe

GTOs – gaussowskie funkcje bazowe (z ang. *Gaussian Type Orbitals*)

HF – metoda Hartree’ego-Focka

HSA/CHA – hemisferyczny analizator sektorowy

HSE – funkcjonal hybrydowy HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)

IMFP – średnia droga swobodna, λ (z ang. *Inelastic mean free path*)

LCAO – liniowa kombinacja orbitali atomowych (z ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*)

LDA – przybliżenie lokalnej gęstości (z ang. *Local Density Approximation*)

LSDA – przybliżenie lokalnej gęstości spinowej (z ang. *Local Spin Density Approximation*)

MFM – mikroskopia sił magnetycznych

MOS – tranzystor (z ang. *metal-oxide-semiconductor*)

PBE – funkcjonal hybrydowy (Pedrew-Burke-Ernzerhof)

PES – spektroskopia fotoelektronowa (z ang. *Photoelectron Spectroscopy*)

PSPD – detector położenia (z ang. *Position Sensitive Photo Detector*)

PVD – metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej (z ang. *Physical Vapour deposition*)

RCLS – przesunięcie chemiczne (z ang. *related core level shift*)

SPM – mikroskopia ze skanującą sondą (z ang. *Scanning Probe Microscopy*)

SThM - mikroskopia cieplna

STM – mikroskop tunelowy – (z ang. *Scanning Tunneling Microscopy*)

STOs – Slaterowskie funkcje bazowe (z ang. *Slater Type Orbitals*)

TZ2P – zestaw bazowy (Triple-Zeta plus Double Polarization)

TZP – zestaw bazowy (Triple-Zeta plus Polarization)

UPS – Spektroskopia fotoelektronowa w zakresie ultrafioletu (z ang. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*)

VB – pasmo walencyjne (z ang. *valence band*)

XPS – Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (z ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

φ – Praca wyjścia (z ang. *Work function*)

Φ – Energia jonizacji (z ang. *Ionization Energy*)

Dodatek D – Spis ilustracji

Rys. 2.1 Prymitywna komórka R-3c.	19
Rys. 2.2 a) Wakans oraz atom międzywęzłowy b) defekty Schottck'ego oraz Frenkla.	21
Rys. 2.3 a) Atomy obce, b) mechanizm dyfuzji: 1 zamiana miejscami (defekt antypołożeniowy), 2 migracja poprzez luki sieci 3 migracja poprzez położenia międzywęzłowe.....	21
Rys. 2.4 Schemat etapów wytwarzania materiałów metodą zolowo-żelową.	24
Rys. 2.5 Schemat osadzania metodą a) spin-coatingu (odwirowania) oraz b) dip-coatingu (zanurzania).	28
Rys. 3.1 Założenia fotoemisji, a) schemat b) model pasmowy.	32
Rys. 3.2 Mechanizm fotoemisji.	32
Rys. 3.3 Schemat procesu Augera.	33
Rys. 3.4 Znormalizowane przekroje czynne fotojonizacji od liczby atomowej Z [¹³³].	34
Rys. 3.5 a) Schemat ucieczki elektronów z różnych głębokości, b) prawdopodobieństwo zaniku sygnału w funkcji średniej drogi swobodnej.	35
Rys. 3.6 Schemat aparatury (na podstawie instrukcji firmy PREVAC).	38
Rys. 3.7 Głowica lampy rentgenowskiej (na podstawie instrukcji firmy PREVAC [¹⁴⁰]).	39
Rys. 3.8 Zależność pomiędzy poziomami energetycznymi w materiale, a widmem (na podstawie [¹³⁵]).	41
Rys. 3.9 Przesunięcie chemiczne dla regionu Al 2p.	43
Rys. 3.10 Przykładowe przesunięcia chemiczne dla regionu C 1s.	43
Rys. 3.11 Schemat trawienia jonowego oraz profilu głębokościowego.	45
Rys. 3.12 Potencjał Lennarda-Jonesa.	47
Rys. 3.13 Schemat a) oddziaływania pomiędzy atomami końcówki ostrza a atomami próbki (wg. [¹⁴⁹]) oraz b) schemat trybów pracy AFM.	49
Rys. 3.14 Budowa mikroskopu / zasada działania / schemat detekcji.	49
Rys. 4.1 Przykładowe obraz z mikroskopu optycznego próbek zolowo-żelowych.	56
Rys. 5.1 Wstępne geometrie komórek prymitywnych użytych do optymalizacji geometrii dla a) Al_2O_3 b) $Al_2O_{2,5}$ oraz c) Al_2O_2	59
Rys. 5.2 Zamodelowane widmo DOS Al 2p.	59
Rys. 5.3 a) Model regionu pasma walencyjnego dla trzech różnych stechiometrii (0 na osi energii odpowiada obliczonemu poziomowi Fermiego) oraz b) model regionu VB dla Al_2O_3 wraz PDOS regionów O 2p, Al 3s i Al 3p.	60
Rys. 5.4 Obliczone widma DOS dla struktur tlenku glinu o różnych stosunkach Al/O. Struktury w panelach przedstawiają komórki okresowe dla odpowiednich układów (stosunków Al/O zastosowanych do obliczeń DOS (kolorem szarym oznaczono atomy Al, natomiast czerwonym atomy tlenu).	62
Rys. 5.5 a) $1 \times 1 \mu m^2$ obraz NC-AFM, b) maska algorytmu watershed oraz histogramy parametrów ziaren c)-h).	64
Rys. 5.6 Etapy trawienia jonowego dla a) przeglądowego widma XPS b) wysokorozdzielczego widma XPS regionu C 1s.	66
Rys. 5.7 a) Profil głębokościowy wysokorozdzielczego widma XPS poziomu Al 2p oraz b) przykładowe dopasowanie komponentów (po 20 minutach trawienia).	67
Rys. 5.8 a) Profil głębokościowy wysokorozdzielczego widma XPS poziomu O 1s oraz b) przykładowe dopasowanie komponentów (po 20 minutach trawienia).	68
Rys. 5.9 Stosunek ilościowy glinu do tlenu w funkcji trawienia.	69

Rys. 5.10 Względne przesunięcie poziomu rdzenia – RCLS dla a) Al 2p ox oraz b) O 1s ox.	70
Rys. 5.11 a) Przykładowy region pasma walencyjnego (w 20 min trawienia) wraz z wybranymi widmami pasma walencyjnego oraz b) E_F-E_V dla tlenku natywnego w funkcji trawienia jonowego.	71
Rys. 5.12 a) Przykładowe widmo UPS wraz z $E_{cut-off}$ i E_F-E_V (próbka po 20 min trawienia), b) praca wyjścia, c) krawędź pasma walencyjnego oraz d) energia jonizacji w funkcji trawienia.	73
Rys. 5.13 Przykładowe widmo przeglądowe dla próbki przed i po czyszczeniu jonowym.	75
Rys. 5.14 Przykładowe wysokorozdzielcze widma regionu C 1s a) przed czyszczeniem oraz b) po czyszczeniu jonami Ar^+	76
Rys. 5.15 Przykładowe wysokorozdzielcze widma regionów a) Al 2p oraz b) O 1s.	77
Rys. 5.16 Przykładowe wysokorozdzielcze widmo regionu pasma walencyjnego.	78
Rys. 5.17 Przykładowe $E_{cut-off}$ oraz E_F-E_V widma UPS wraz z dopasowaniem.	79
Rys. 5.18 Przykładowe zdjęcie cienkiej warstwy tlenku glinu na podłożu krzemowym, próbka zamocowana na standardowym uchwycie PTS.	80
Rys. 5.19 Schemat receptury.	81
Rys. 5.20 a) Przykładowy obraz AFM $1\mu m^2 \times 1\mu m^2$ próbki o strukturze amorficznej oraz próbek wygrzanych w b) 800 °C, c) 950 °C, d) 1000 °C and e) 1050 °C wraz z histogramami wysokości ziaren, f) analiza ziaren próbek wygrzanych w temp. 800-1050 °C.	82
Rys. 5.21 Komponenty węglowe odniesione do Al 2p a) przed oraz b) po czyszczeniu jonowym.	84
Rys. 5.22 Stosunek ilościowy glinu do tlenu w funkcji temperatury.	84
Rys. 5.23 RCLS dla próbek nieczyszczonych (czerwone kółka) oraz czyszczonych (niebieskie kwadraty) dla a) wiązań glinu w sieci oraz b) dla pozostałych wiązań z glinem.	85
Rys. 5.24 RCLS dla próbek nieczyszczonych (czerwone kółka) oraz czyszczonych (niebieskie kwadraty) dla a) wiązań tlenu w sieci oraz b) dla komponentu tlenu związanego z obecnością grup hydroksylowych lub wakansów.	86
Rys. 5.25 a) praca wyjścia b) E_V-E_V oraz c) energia jonizacji w funkcji temperatury.	87
Rys. 5.26 a) E_F-E_F uzyskany z XPS w funkcji temperatury oraz b) pozycja energii wiązania V_D w funkcji temperatury wygrzewania.	88
Rys. 5.27 Schemat receptury.	91
Rys. 5.28 a) Obrazy NC_AFM próbki osadzonej z częstotliwością 750 rpm w powiększeniach $15\mu m^2 \times 15\mu m^2$, $5\mu m^2 \times 5\mu m^2$ i $1\mu m^2 \times 1\mu m^2$ oraz obrazy $1\mu m^2 \times 1\mu m^2$ próbek osadzonych z częstotliwością b) 1000 rpm, c) 1250 rpm oraz d) 1400 rpm, e) 1500 rpm, f) 1600 rpm oraz g) 1700 rpm.	92
Rys. 5.29 Obrazy NC_AFM próbki osadzonej z częstotliwością 1800 rpm, przedstawione w powiększeniu $15\mu m^2 \times 15\mu m^2$, $5\mu m^2 \times 5\mu m^2$ i $1\mu m^2 \times 1\mu m^2$; b) wykres przedstawiający uśrednione parametry powierzchni i ziarna obliczone dla wszystkich warstw; c) przykładowe histogramy średnich wysokości struktur na powierzchni pików.	93
Rys. 5.30 Grubość warstwy w funkcji częstotliwości obrotów.	94
Rys. 5.31 Stosunek ilościowy glinu do tlenu cienkiej warstwy.	96
Rys. 5.32 RCLS dla próbek nieczyszczonych (czerwone kółka) i czyszczonych jonowo (granatowe kwadraty): a) składowa O 1s ox i b) składowa Al 2p $_{3/2}$ ox.	97
Rys. 5.33 a) E_F-E_V otrzymany metodą XPS b) E_F-E_V otrzymany metodą UPS c) praca wyjścia oraz d) energia jonizacji w funkcji częstotliwości.	98
Rys. 5.34 Schemat receptury.	101
Rys. 5.35 Przykładowe próbki w serii a) zol 4/1 wygrzany w 1050 °C, b) zol 12/1 wygrzany w 600 °C.	101

Rys. 5.36 Obrazy NC-AFM warstw otrzymanych z zoli o zmiennej zawartości wody w zakresach temperatur od 300 do 1050 °C.....	103
Rys. 5.37 a) Analiza powierzchni warstw, b) analiza ziaren próbek wygrzanych w 1050 °C wraz z histogramami średniej wysokości ziaren oraz c) analiza ziaren próbek wygrzanych w 950 °C.....	104
Rys. 5.38 Stosunek ilościowy glinu do tlenu dla próbek otrzymanych z zoli o różnej zawartości wody i wygrzanych w różnych temperaturach.....	105
Rys. 5.39 RCLS dla wiązań a) glinu w sieci oraz b) dla tlenu w sieci.....	106
Rys. 5.40 a) E_F-E_V otrzymany metodą XPS oraz b) E_F-E_V otrzymany metodą UPS.....	106
Rys. 5.41 a) Praca wyjścia oraz b) praca wyjścia pod wpływem przyłożonego napięcia -5V.....	107
Rys. 5.42 Energia jonizacji dla próbek otrzymanych z zoli o różnej zawartości wody oraz wygrzanych w różnych temperaturach.....	108
Rys. 5.43 Mapa 3D zależności RCLS od temperatury wygrzewania i składu molowego.....	109
Rys. 5.44 Mapa 3D zależności E_F-E_V od temperatury wygrzewania i składu molowego.....	110
Rys. 6.1 Przykłady nieudanej depozycji próbek. Obraz wykonany w dniu depozycji.....	115
Rys. 6.2 Przykłady nieudanych zoli. Zdjęcia wykonane od 2 do 12 miesięcy po syntezie.....	116
Rys. 6.3 Przykłady nieudanych zoli. Zdjęcia wykonane od 2 do 12 miesięcy po syntezie.....	116

7. Referencje.

- ¹ S. Shoja, O. Bäcke, A. Fazi, S. Norgren, H.-O. André, M. Halvarsson, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **197**, 104137 (2024) doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2024.104137
- ² B. Lux, C. Colombier, H. Altena, K. Stjernberg, *Thin Solid Film*, **138**, 49 (1986) [doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90214-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90214-2)
- ³ D. Barreca, G. A. Battiston, R. Gerbasi, E. Tondello, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2127 (2000) doi.org/10.1039/B002968H
- ⁴ B. P. Dhonge, T. Mathews, S. T. Sundari, M. Kamruddin, S. Dash, A. K. Tyagi, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 1838 (2010) doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.026
- ⁵ P.-L. Etchepare, H. Vergnes, D. Samélor, D. Sadowski, B. Caussat, C. Vahlas, *Surface and Coatings Technology*, **275**, 167 (2015) doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.022
- ⁶ W. Ban, S. Kwon, J. Nam, J. Yang, S. Jang, D. Jung, *Thin Solid Films*, **641**, 47 (2017) doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.007
- ⁷ Marie. K. Tripp, C. Stampfer, D. C. Miller, T. Helbling, C. F. Herrmann, C. Hierold, K. Gall, S. M. G., V. M. Bright, *Sensors and Actuators A: Physical*, **130-131**, 419 (2006) doi.org/10.1016/j.sna.2006.01.029
- ⁸ D. C. Miller, R. R. Foster, S.-H. Jen, J. A. Bertrand, S. J. Cunningham, A. S. Morris, Y.-C. Lee, S. M. George, M. L. Dunn, *Sensors and Actuators A: Physical*, **164**, 58 (2010) doi.org/10.1016/j.sna.2010.09.018
- ⁹ L. Aarik, H. Mändar, A. Tarre, H.-M. Piirsoo, J. Aarik, *Surface and Coatings Technology*, **438**, 128409 (2022) doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128409
- ¹⁰ J. Proost, F. Spaepen, *J. Appl. Phys.*, **91**, 204 (2002) doi.org/10.1063/1.1425076
- ¹¹ P. Pokorný, M. Hruška, M. Novotný, J. More-Chevalier, P. .Fitl, S. Chertopalov, T. Kiba, M. Kawamura, M. Vršata, J. Lančok, *Vacuum*, **221**, 112880 (2024) doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112880
- ¹² C. Cibert, H. Hidalgo, C. Champeaux, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison, A. Catherinot, *Thin Solid Films*, **516**, 471290 (2008) doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.064
- ¹³ R. Boidin, T. Halenkovič, V. Nazabal, L. Beneš, P. Němec, *Ceramics International*, **42**, 1177 (2016) doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.048
- ¹⁴ K. Bobzin, C. Kalscheuer, M. P. Möbius, P. H. Aghdam, *Surface and Coatings Technology*, **477**, 130411 (2024) doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130411
- ¹⁵ B. E. Yoldas, *Journal of Materials Science*, **10**, 1856 (1975) doi.org/10.1007/BF00754473
- ¹⁶ B. E. Yoldas, *American Ceramic Society Bulletin*, **54**, 289 (1975)
- ¹⁷ H. Uchihashi, N. Tohge, T. Minami, *Journal of Ceramic Society of Japan*, **97**, 1123 (1989) doi.org/10.2109/jcersj.97.396
- ¹⁸ N. Özer, J. Cronin, Y.-J. Yao, A. P. Tomsia, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **59**, 355 (1999) [doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00054-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00054-9)
- ¹⁹ K. Tadanaga, K. Katata, T. Minami, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 3213 (1997) doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03253.x
- ²⁰ D. Saha, K. K. Mistry, R. Giri, A. Guha, K. Sensgupta, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **109**, 363 (2005) doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.002
- ²¹ C. Jing, X. Zhao, Y. Zhang, *Materials Research Bulletin*, **42**, 600 (2007) doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.08.005

-
- ²² B. Hu, E. Jia, B. Du, Y. Yin, *Ceramics International*, **42**, 16867 (2016) doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.181
- ²³ J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch, P. Gluszek, *Thin Solid Film*, **349**, 186 (1999) [doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00230-8)
- ²⁴ M. Zhu, M. Li, Y. Li, Y. Zhou, *Materials Science and Engineering: A*, **415**, 177 (2006) doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.078
- ²⁵ K. Vanbesien, P. De Visschere, P. F. Smet, D. Poelman, *Thin Solid Films*, **514**, 323 (2006) doi.org/10.1016/j.tsf.2006.02.034
- ²⁶ Q. Fu, C. -B. Cao, H. -S. Zhu, *Thin Solid Films*, **348**, 99 (1999) [doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00023-1)
- ²⁷ N. Idrissi-Kandri, A. Ayril, C. Guizard, E. H. El Ghadraoui, L. Cot, *Materials Letters*, **40**, 52 (1999) [doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00048-8)
- ²⁸ W. Zhang, W. Liu, Q. Xue, *Materials research bulletin*, **36**, 1903 (2001) [doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00673-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00673-0)
- ²⁹ M. S. M. Saifullah, D.-J. Kang, K. R. V. Subramanian, M. E. Welland, K. Yamazaki, K. Kurihara, *Journal of sol-gel science and technology*, **29**, 5 (2004) doi.org/10.1023/B:JST.0000016131.35342.2f
- ³⁰ M. Pandey, P. Mishra, D. Saha, S. S. Islam, *Journal of Advanced Ceramics*, **2**, 341 (2013) doi.org/10.1007/s40145-013-0081-x
- ³¹ J. He, D. Avnir, L. Zhang, *Acta Materialia*, **174**, 418 (2019) doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.062
- ³² A. Candarelli, M. Raimondo, F. Veronesi, G. Boveri, G. Guarini, *Surface and Coatings Technology*, **276**, 408 (2015) doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.037
- ³³ K. Tadanaga, K. Katata, T. Minami, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 1040 (1997) doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02943.x
- ³⁴ N. Bahlawane, T. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2324 (2000) doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01556.x
- ³⁵ W. Zhang, W. Liu, C. Wang, *Ceramics International*, **29**, 427 (2003) [doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00155-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00155-4)
- ³⁶ N. Yamaguchi, K. Tadanaga, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **33**, 117 (2005) doi.org/10.1007/s10971-005-6711-1
- ³⁷ B. Hu, M. Yao, R. Xiao, J. Chen, X. Yao, *Ceramics International*, **40**, 14133 (2014) doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.148
- ³⁸ Z. Su, M. Yao, M. Li, W. Gao, Q. Feng, X. Yao, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 5616 (2018) doi.org/10.1039/C8TC00495A
- ³⁹ F. E. Ghodsi, M. Mafakheri, A. Novinrooz, *Surface Review and Letters*, **12**, 793 (2005) doi.org/10.1142/S0218625X05007979
- ⁴⁰ D. Saha, S. Das, K. Sengupta, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **128**, 383 (2008) doi.org/10.1016/j.snb.2007.06.024
- ⁴¹ C. Jing, X. Zhao, Y. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **42**, 151 (2007) doi.org/10.1007/s10971-007-1533-y
- ⁴² F. W. Aldbea, C. Va'zques-Va'zquez, M. A. Abobaker, A. Y. Alsteeni, A. Saad, A. Sharma, P. K. Singh, M. Diantoro, M. May, T. Abdullah, A. Edhirej, S. M. Aldosari, M. Kraini, *Current Applied Physics*, **71**, 85 (2025) doi.org/10.1016/j.cap.2024.12.008
- ⁴³ P. De Visschere, K. Vanbesien, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **45**, 225 (2008) doi.org/10.1007/s10971-008-1687-2
- ⁴⁴ B. Tlili, A. Barkaoui, M. Walock, *Tribology International*, **102**, 348 (2016) doi.org/10.1016/j.triboint.2016.06.004
- ⁴⁵ E. P. Grishina, N. O. Kudryakova, L. M. Ramenskaya, *Thin Solid Film*, **746**, 139125 (2022) doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139125
-

- ⁴⁶ M. Bouzbib, A. Pogonyi, T. Kolonits, Á. Vida, Z. Dankházi, K. Sinkó, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **93**, 262 (2020) doi.org/10.1007/s10971-019-05193-y
- ⁴⁷ T. Islam, L. Kumar, G. Aswani, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **72**, 47 (2013) doi.org/10.1080/0371750X.2013.793995
- ⁴⁸ X. Zhao, Z. Liu, Y. Liu, H. Jiang, W. Zhang, *Ceramics International*, **44**, 136 (2018) doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.148
- ⁴⁹ K. R. Murali, P. Thirumoorthy, *Journal of Alloys and Compounds*, **500**, 93 (2010) doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.219
- ⁵⁰ W. Xia, G. Xia, G. Tu, X. Dong, S. Wang, R. Liu, *Ceramics International*, **44**, 9125 (2018) doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.120
- ⁵¹ H. Tan, G. Liu, A. Liu, B. Shin, F. Shan, *Ceramics International*, **41**, 349 (2015) doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.155
- ⁵² B. Hu, M. Yao, P. Yang, W. Shan, X. Yao, *Ceramics International*, **39**, 7613 (2013) doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.016
- ⁵³ B. Hu, E. Jia, B. Du, Y. Yin, *Ceramics International*, **42**, 16867 (2016) doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.181
- ⁵⁴ X. J. Zhang, Q. Li, S. Y. Zhao, C. X. Gao, S. J. Wang, L. Sun, *High Temperature Materials and Processes*, **26**, 5 (2007) doi.org/10.1515/HTMP.2007.26.5-6.371
- ⁵⁵ E. O. Filatova, A. S. Konashuk, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 20755 (2015) doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843
- ⁵⁶ P. Zou, M. Yao, J. Chen, Y. Peng, X. Yao, *Ceramics International*, **42**, 4120 (2016) doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.084
- ⁵⁷ M. Yao, R. Xiao, Y. Peng, J. Chen, B. Hu, X. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **74**, 39 (2015) doi.org/10.1007/s10971-014-3568-1
- ⁵⁸ D. Liu, S. J. Clark and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 032905 (2010) doi.org/10.1063/1.3293440
- ⁵⁹ M. Ichimura, *Journal of Electronic Materials*, **48**, 583 (2019) doi.org/10.1007/s11664-018-6749-9
- ⁶⁰ M. Choi, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.*, **113**, 044501 (2013) doi.org/10.1063/1.4784114
- ⁶¹ T. V. Perevalov, O. E. Tereshenko, V. A. Gritsenko, V. A. Pustovarov, A. P. Yelisseyev, C. Park, J. Hee Han, C. Lee, *J. Appl. Phys.*, **108**, 013501 (2010) doi.org/10.1063/1.3455843
- ⁶² S. Ciraci, I. P. Batra, *Phys. Rev. B*, **28**, 982 (1982) doi.org/10.1103/PhysRevB.28.982
- ⁶³ Z. Guo, F. Ambrosio, A. Pasquarello, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 062903 (2016) doi.org/10.1063/1.4961125
- ⁶⁴ O. A. Dicks, J. Cottom, A. L. Shluger, V. V. Afanas'ev, *Nanotechnology*, **30**, 205201 (2019) doi.org/10.1088/1361-6528/ab0450
- ⁶⁵ J. R. Weber, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.*, **109**, 033715 (2011) doi.org/10.1063/1.3544310
- ⁶⁶ A. H. Heuer, D. B. Hovis, J. L. Smialek, B. Gleeson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 146 (2011) doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04573.x
- ⁶⁷ C. -H. Zhang, B. Chen, Y. Jin, D. -B. Sun, *Chemical Physics*, **504**, 48 (2018) doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.02.026
- ⁶⁸ X. Xiang, G. Zhang, X. Wang, T. Tang, Y. Shi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 29134 (2015) doi.org/10.1039/C5CP04867B
- ⁶⁹ P. Kofstad, *Oxidation of Metals*, **44**, 3 (1995) doi.org/10.1007/BF01046721
- ⁷⁰ J. R. Weber, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Microelectronic Engineering*, **86**, 1756 (2009) doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.059

-
- ⁷¹ R. Prins, *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 15548 (2019) doi.org/10.1002/anie.201901497
- ⁷² M. Rudolph M. Motylenko, David Rafaja, *IUCrJ*, **6**, 116 (2019) doi.org/10.1107/S2052252518015786
- ⁷³ A. Harper, S. P. Emge, P. C. M. M. Magusin, C. P. Grey, A. J. Morris, *Chem. Sci.*, **14**, 1155 (2023) doi.org/10.1039/D2SC04035B
- ⁷⁴ A. Dyan, C. Azevedo, P. Cenedese, P. Dubot, *Applied Surface Science*, **254**, 3819 (2008) doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.020
- ⁷⁵ G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, J. D. Gale, *Phys. Rev. B*, **71**, 224115 (2025) doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224115
- ⁷⁶ C. -E. Kim, K. G. Ray, V. Lordi, *J. Appl. Phys.*, **128**, 155102 (2020) doi.org/10.1063/5.0020292
- ⁷⁷ P. Cornette, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **167** 161501 (2020) doi.org/10.1149/1945-7111/abc9a1
- ⁷⁸ J. I. Choi, H. S. Kim, Y. S. Shin, C. Johnson, N. Fomina, R. P. -A. Staley, C. Lang, S. S. Jang, *ACS Omega*, **5**, 1717 (2020) doi.org/10.1021/acsomega.9b04011
- ⁷⁹ G. Greene-Diniz, K. J. Kuhn, P. K. Hurley, J. C. Greer, *J. Appl. Phys.*, **121**, 075703 (2017) doi.org/10.1063/1.4975033
- ⁸⁰ M. Liu, Y. Jin, B. Chen, C. Leygraf, L. Wang, J. Pan, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 081508 (2021) doi.org/10.1149/1945-7111/ac1cc4
- ⁸¹ B. Qu, R. Zhou, L. Wang, P. Dorenbos, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 95 (2019) doi.org/10.1039/C8TC05401K
- ⁸² Y. N. Kulchin, V. P. Dzyuba, A. V. Amosov, *Pacific Science Review*, **16**, 170 (2014) doi.org/10.1016/j.pscr.2015.02.003
- ⁸³ C. M. Fang, R. A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 386223 (2007) doi.org/10.1088/0953-8984/19/38/386223
- ⁸⁴ G. Dingemans, and W. M. M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **30**, 040802 (2012) doi.org/10.1116/1.4728205
- ⁸⁵ R. N. Pease, C. C. Yung, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 390 (1924) doi.org/10.1021/ja01667a014
- ⁸⁶ J. Cañas, J.C. Piñero, F. Lloret, M. Gutierrez, T. Pham, J. Pernot, D. Araujo, *Applied Surface Science*, **461**, 93 (2018) doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.163
- ⁸⁷ E. Schilirò, R. L. Nigro, S. E. Panasci, S. Agnello, M. Cannas, F. M. Gelardi, F. Roccaforte, F. Giannazzo, *Advanced Materials Interfaces*, **8**, 2101117 (2021) doi.org/10.1002/admi.202101117
- ⁸⁸ L. Zhang, Y. Guo, V. V. Hassan, K. Tang, M. A. Foad, J. C. Woicik, P. Pianetta, J. Robertson, P. C. McIntyre, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 19110 (2016) doi.org/10.1021/acsami.6b03331
- ⁸⁹ B. Ratzker, A. Wagner, M. Sokol, S. Kalabukhov, M. P. Dariel, N. Frage, *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 2712 (2019) doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.025
- ⁹⁰ D. Carloni, G. Zhang, Y. Wu, *Journal of the European Ceramic Society*, **41**, 781 (2021) doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.051
- ⁹¹ N. F. Ishak, N. A. Hashim, M. H. D. Othman, P. Monash, F. M. Zuki, *Ceramics International*, **43**, 915 (2017) doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.044
- ⁹² C. Ren, H. Fang, J. Gu, L. Winnubst, C. Chen, *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 723 (2015) doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.012
- ⁹³ R. Lafficher, M. Digne, F. Salvatori, M. Boualleg, D. Colson, F. Puel, *Journal of Crystal Growth*, **468**, 526 (2017) doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.092
- ⁹⁴ A. Ruys, *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications* (Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2019)
-

- ⁹⁵ Y. Wei, Z. Zhu, J. Zhang, Y. Xue, X. Zhao, J. Zhang, Y. An, *Tribology International*, **203**, 110414 (2025) doi.org/10.1016/j.triboint.2024.110414
- ⁹⁶ H. Yang, Y. Dong, X. Li, Y. Gao, W. He, Y. Liu, X. Mu, Y. Zhao, W. Fu, X. Wang, W. Qin, F. Yang, *Ceramics International*, **51**, 491 (2025) doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.027
- ⁹⁷ G. B. Janaki, J. R. Xavier, *J Bio Tribo Corros* **6**, 20 (2020) doi.org/10.1007/s40735-019-0316-7
- ⁹⁸ F. Mohs, *The characters of the classes, orders, genera, and species; or, The characteristic of the natural history system of mineralogy* (W. and C. Tain, Edinburgh, 1820)
- ⁹⁹ L. Pauling, S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 781 (1925) doi.org/10.1021/ja01680a027
- ¹⁰⁰ K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum* (ALCOA Laboratories, Paper No. 19, 1987)
- ¹⁰¹ R. G. Munro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1919 (1997) doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x
- ¹⁰² J. A. Kittl, K. Opsomer, M. Popovici, N. Menou, B. Kaczer, X. P. Wang, C. Adelman, M. A. Pawlak, K. Tomida, A. Rothschild, B. Govoreanu, R. Degraeve, M. Schaekers, M. Zahid, A. Delabie, J. Meersschoot, W. Polspoel, S. Clima, G. Pourtois, W. Knaepen, C. Detavernier, V. V. Afanas'ev, T. Blomberg, D. Pierreux, J. Swerts, P. Fischer, J. W. Maes, D. Manger, W. Vandervorst, T. Conard, A. Franquet, P. Favia, H. Bender, B. Brijs, S. Van Elshocht, M. Jurczak, J. Van Houdt, D. J. Wouters, *Microelectronic Engineering*, **86**, 1789, (2009) doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.045
- ¹⁰³ L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, D.-K. Seo, F. J. Garcia-Garcia, U. Häussermann, *Journal of Solid State Chemistry*, **217**, 1 (2014) dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004
- ¹⁰⁴ R.-S. Zhou, R. L. Snyder, *Acta Cryst.*, **B47**, 617 (1991) doi.org/10.1107/S0108768191002719
- ¹⁰⁵ I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1995 (1998) doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x
- ¹⁰⁶ S. Rupp, A. Larson, *Thin Solid Films*, **388**, 50 (2001) [doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00814-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00814-8)
- ¹⁰⁷ Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia* (PWN Warszawa, 2007)
- ¹⁰⁸ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley & Sons, New York, 1966)
- ¹⁰⁹ P. Jonnard, C. Bonnelle, G. Blaise, G. Rémond, C. Roques-Carmes, *J. Appl. Phys.* **88**, 6413 (2000) doi.org/10.1063/1.1324697
- ¹¹⁰ A. Moroño, E. R. Hodgson, *Journal of Nuclear Materials*, **250**, 156 (1997) [doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00268-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00268-7)
- ¹¹¹ J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, **57**, 331 (1846)
- ¹¹² Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **43**, 181 (2008)
- ¹¹³ W. Geffcken, E. Berger, *German Patent* 736 411 (May 1939)
- ¹¹⁴ S. Sakka, *J Sol-Gel Sci Technol.*, **102**, 478 (2022) doi.org/10.1007/s10971-021-05640-9
- ¹¹⁵ L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* (Springer, Cham, Switzerland, 2005)
- ¹¹⁶ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press INC. New York, USA, 1990)
- ¹¹⁷ J. Th. G Overbeek, *Journal of Colloid and Interface Science*, **58**, 408 (1977) [doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90151-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90151-5)
- ¹¹⁸ D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *Chemical Engineering and Materials Science*, **13**, 122 (1987)
- ¹¹⁹ S. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, *J. Mater. Sci. Technol.*, **18**, 211 (2002)
- ¹²⁰ L. E. Scriven, in *Better Ceramics Through Chemistry III*, edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 717 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1988)

-
- ¹²¹ F. Aziz, A. F. Ismail, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **39**, 416 (2015) doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.019
- ¹²² M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour, *Advanced Materials*, **22**, 673 (2010) doi.org/10.1002/adma.200901141
- ¹²³ L. Besra, M. Liu, *Progress in Materials Science*, **52**, 1 (2007) doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001
- ¹²⁴ B. A. T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, J. R. Regalbuto, *Advances in Catalysis*, **61**, 1 (2017) doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001
- ¹²⁵ K. Siegbahn, *Ark. Fys.*, **7**, 86 (1954)
- ¹²⁶ K. Siegbahn – Nobel Lecture, *Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter*
- ¹²⁷ A. Einstein, *Ann. Physik*, **17**, 132 (1905) doi.org/10.1002/andp.2005517S111
- ¹²⁸ H. Hertz, *Ann. Physik*, **31**, 983 (1887) doi.org/10.1002/andp.18872670827
- ¹²⁹ W. E. Spicer, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2077 (1960) doi.org/10.1063/1.1735505
- ¹³⁰ S. Suga, A. Sekiyama, *Photoelectron Spectroscopy Bulk and Surface Electronic Structures* (Springer, London, 2014)
- ¹³¹ J. Szuber, *Powierzchniowe metody badawcze w nanotechnologii półprzewodnikowej* (Wyd. Pol. Śl., Gliwice, 2002)
- ¹³² J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (Wiley, Chichester, 2003)
- ¹³³ J. H. Scofield, *J. Electr. Spectr.*, **8**, 129 (1976) [doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
- ¹³⁴ S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **43**, 689 (2011) doi.org/10.1002/sia.3522
- ¹³⁵ S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, Berlin, 2003)
- ¹³⁶ C. J. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma, D.R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, **68**, 605 (1994) [doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)80023-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)80023-5)
- ¹³⁷ D. F. Mitchell, K. B. Clark, W. N. Lennard, G. R. Massoumi, I. V. Mitchell, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 44 (1994) doi.org/10.1002/sia.740210107
- ¹³⁸ P. Seah and W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis*, **1**, 2 (1979) doi.org/10.1002/sia.740010103
- ¹³⁹ xpsdata.com
- ¹⁴⁰ Instrukcja obsługi firmy PREVAC, <https://moplink.prevac.pl/fsdownload/syM1c2nOM/Manuals>
- ¹⁴¹ A. Budkowski, *Spektroskopia fotoelektronów (XPS/ESCA,UPS)*, IFUJ
- ¹⁴² R. Paynter, *XPS Theory* (Quebec)
- ¹⁴³ www.xpsfitting.com/2008/09/multiplet-splitting.html
- ¹⁴⁴ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Minnesota, 1992)
- ¹⁴⁵ C. D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Minnesota, 1979)
- ¹⁴⁶ G. C. Smith, *Surface Analysis by Electron Spectroscopy* (Springer, Chester, 1994)
- ¹⁴⁷ G. Greczynski, L. Hultman, *Applied Surface Science*, **542**, 148599 (2021) doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148599
- ¹⁴⁸ G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982) doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57
- ¹⁴⁹ G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986) doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930
-

- ¹⁵⁰ M. S. Rana, H. R. Pota, and I. R. Petersen, *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*, **14**, 2 (2017) doi.org/10.1109/TASE.2016.2538319
- ¹⁵¹ M. Fairbairn, S. Moheimani, *The Review of scientific instruments*, **83**, 083708 (2012) doi.org/10.1063/1.4746277
- ¹⁵² R. Howland, L. Benat, A practical guide to Scanning Probe Microscopy (DIANE, USA, 1998)
- ¹⁵³ User's Manual XE-70 (Park System, 2007)
- ¹⁵⁴ P. Drude, *Ann. Physik*, **306**, 3 (1900) doi.org/10.1002/andp.19003060312
- ¹⁵⁵ P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*, **136**, 864 (1964) doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864
- ¹⁵⁶ W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review A*, **140**, 1133 (1965) doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133
- ¹⁵⁷ L. Piela, *Idee chemii kwantowej* (PWN, Warszawa, 2023)
- ¹⁵⁸ M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der physik*, **84**, 19 (1927) doi.org/10.1002/andp.19273892002
- ¹⁵⁹ R. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of atoms and molecules* (Oxford, New York, 1989)
- ¹⁶⁰ J. P. Pedrew, Y. A. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992) doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244
- ¹⁶¹ A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 2 (1993) doi.org/10.1063/1.464304
- ¹⁶² K. Kim, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **98**, 40 (1994) doi.org/10.1021/j100091a024
- ¹⁶³ P. J. Stephens; F. J. Devlin; C. F. Chabalowski; M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 45, (1994) doi.org/10.1021/j100096a001
- ¹⁶⁴ A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 6 (1988) doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098
- ¹⁶⁵ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- ¹⁶⁶ J. Heyd; G. E. Scuseria; M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003) doi.org/10.1063/1.1564060
- ¹⁶⁷ F. Jensen, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **3**, 3 (2013) doi.org/10.1002/wcms.1123
- ¹⁶⁸ W. Kołos, *Chemia kwantowa* (PWN, Warszawa, 1978)
- ¹⁶⁹ R. Ditchfield, W.J. Hehre, A. J. People, *J. Chem. Phys.* **54**, 2 (1971) doi.org/10.1063/1.1674902
- ¹⁷⁰ B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, Ta. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, **59**, 11 (2019) doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725
- ¹⁷¹ basissetexchange.org/
- ¹⁷² gwyddion.net/documentation/user-guide-en/leveling-and-background.html
- ¹⁷³ gwyddion.net/documentation/user-guide-en/scan-line-defects.html
- ¹⁷⁴ gwyddion.net/documentation/user-guide-en/grain-analysis.html
- ¹⁷⁵ Q. Feng, S. Wen, J. Deng, W. Zhao, *Applied Surface Science*, **425**, 8 (2017) doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.017
- ¹⁷⁶ S. Vargas-Villanueva, D. A. Torres-Ceron, S. Amaya-Roncancio, J. D. Arellano-Ramirez, J. S. Riva, E. Restrepo-Parra, *Applied Surface Science*, **599**, 153811 (2022) doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153811
- ¹⁷⁷ H. T. T. Nguyen, V. T. T. Vi, T. V. Vu, N. V. Hieu, D. V. Lu, D. P. Rai, N. T. T. Binh, *RSC Adv.*, **10**, 44785 (2020) doi.org/10.1039/D0RA08279A
- ¹⁷⁸ gwyddion.net/documentation/user-guide-en/statistical-analysis.html#stat-quantities
- ¹⁷⁹ A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), **Version 5.0** (2023) doi.org/10.18434/T4T88K

- ¹⁸⁰ M. C. Biesinger, *Applied Surface Science*, **597**, 153681 (2022) doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153681
- ¹⁸¹ thermofisher.com/pl/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/other-metal/aluminium.html
- ¹⁸² C. S. Gorham, K. Hattar, R. Cheaito, J. C. Duda, J. T. Gaskins, T. E. Beechem, J. F. Ihlefeld, L. B. Biedermann, E. S. Piekos, D. L. Medlin, P. E. Hopkins, *Phys. Rev. B*, **90**, 024301 (2014) doi.org/10.1103/PhysRevB.90.024301
- ¹⁸³ J. D. Henderson, B. P. Payne, N. S. McIntyre, M. C. Biesinger, *Surface and Interface Analysis*, **57**, 214 (2025) doi.org/10.1002/sia.7376
- ¹⁸⁴ X. -X. Yu, L. D. Marks, *Corrosion*, **75**, 152 (2019) doi.org/10.5006/2794
- ¹⁸⁵ R. Lewandk w, M. Grodzicki, P. Mazur, A. Ciszewski, *Vacuum* **177**, 109345 (2020) doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109345
- ¹⁸⁶ I. G. Hill, A. J. M kinen, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1825 (2000) doi.org/10.1063/1.1310637
- ¹⁸⁷ M. Yoshitake, W. Song, J. Libra, K. Ma ek, F.  utara, V. Matol n, K. C. Prince, *Applied Surface Science*, **256**, 3051 (2010) doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.072
- ¹⁸⁸ G. Wang, Y. Yang, D. Han, Y. Li, *Nano Today*, **13**, 23 (2017) doi.org/10.1016/j.nantod.2017.02.009