

UNIWERSYTET WARSZAWSKI

Wydział Fizyki



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Arkadiusz Sylwester Ciesielski

Segregacja germanu i telluru w nanowarstwach metali plazmonicznych

Promotor
prof. dr hab. Tomasz Szoplik

Promotor pomocniczy
dr Tomasz Stefaniuk

Warszawa 2020

Podziękowania

Chciałbym serdecznie podziękować profesorowi Tomaszowi Szoplikowi za opiekę podczas całych studiów doktoranckich. Podziękowania pragnę również skierować do wszystkich, którzy pomagali mi przy wykonywaniu pomiarów, a także wspierali mnie i inspirowali do dalszego działania. W szczególności pragnę podziękować:

- doktorowi Tomaszowi Stefaniukowi i doktorowi Piotrowi Wróblowi za przekazanie mi umiejętności osadzania cienkich warstw za pomocą napylarki Lesker PVD75, a także za pomoc w wykonywaniu pomiarów mikroskopii sił atomowych za pomocą mikroskopu Ntegra NT-MDT w Zakładzie Optyki Informacyjnej Wydziału Fizyki UW (ZOI FUW),
- doktorowi Łukaszowi Skowrońskiemu za wykonanie pomiarów elipsometrycznych za pomocą elipsometrów V-VASE oraz Sendira, a także za współpracę przy modelowaniu i analizowaniu wyników w Instytucie Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy,
- profesor Ewie Góreckiej oraz doktorowi habilitowanemu Damianowi Pociesze, za możliwość wykonania pomiarów rentgenowskich na dyfraktoметры Bruker Discover D8 w Zakładzie Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii UW oraz za możliwość skorzystania z mikroskopu sił atomowych Bruker Dimension Icon w zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UW,
- doktorowi Markowi Trzcinskiemu za wykonanie pomiarów spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich w Instytucie Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy,
- doktorowi habilitowanemu Wojciechowi Pacuskiemu za naniesienie warstw selenu i telluru w reaktorze MBE firmy SVT Associates w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki UW (ZFCS FUW),
- magistrowi Jakubowi Kierdaszukowi, za współpracę przy wykonywaniu pomiarów spektroskopii Ramana na spektrometrze Renishaw w ZFCS FUW.

Ogromne podziękowania kieruję także w stronę mojej Żony, bez której wsparcia, motywacji i wyrozumiałości rozprawa ta nigdy by nie powstała. Największe podziękowania należą się jednak Bogu, który prowadził mnie przez te wszystkie lata.

Streszczenie

Upowszechnienie w ostatnich kilku dekadach nowych metod wytwarzania nanostruktur zmieniło oblicze fotoniki. Pojawiła się nowa dziedzina optyki – plazmonika, zajmująca się falami plazmonowo-polarytonowymi propagującymi się wzdłuż granicy ośrodków metalicznych i dielektrycznych. Fale te są coraz częściej wykorzystywane w działaniu urządzeń fotonicznych.

W szczególności, nanostruktury zawierające cienkie warstwy srebra i złota mają wiele zastosowań, ze względu na niskie straty omowe w tych metalach. Wśród zastosowań wyróżnić można m. in. ogniskowanie wiązek optycznych z rozdzielczością lepszą niż to wynika z ograniczenia dyfrakcyjnego, kształtowanie frontu fal elektromagnetycznych, wytwarzanie struktur czułych na polaryzację, czy też wykrywanie substancji chemicznych za pomocą czujników wykorzystujących zlokalizowane rezonanse plazmonowe. Właściwości optyczne nanowarstw Ag i Au, wynikające m. in. z ich ziarnistej struktury krystalicznej zależą od materiału, na jakim dana warstwa została osadzona. W szczególności, w przypadku podłoży szklanych, aby zapewnić ciągłość i gładkość submikrometrowych warstw metalu – a tym samym ograniczyć straty optyczne wynikające z rozpraszania, konieczne jest stosowanie wykonanych z materiału trzeciego międzywarstw o grubości nieprzekraczającej 5 nm, które poprawiają przyleganie metalu do podłoża – tzw. warstw zwilżających. Osadzenie warstw Ag lub Au na pewnych rodzajach warstw zwilżających skutkuje migracją atomów z tych warstw adhezyjnych ku powierzchni metali – jest to proces segregacji. Obecne atomy obecne w strukturze warstw srebra i złota mogą drastycznie zmieniać parametry optyczne tych warstw.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest zbadaniu zjawiska segregacji atomów Ge i Te z nanowarstw zwilżających w kierunku powierzchni warstw Ag i Au. W pracy omówiony został również wpływ stosowania nanowarstw zwilżających Ge i Te na strukturę ziarnistą wzrastających na nich warstw Ag i Au. Ponadto, przedstawiony jest wynik dla nanowarstw zwilżających Se i Si. Entalpia swobodna oraz szybkość procesu segregacji zależą od różnicy promieni atomowych oraz energii powierzchniowych materiału zwilżającego i osadzanego – które wpływają na entalpię segregacji – a także, od ziarnistej struktury krystalicznej warstw metali – która wpływa na entropię segregacji. Atomy Ge i Te segregują ku powierzchni warstw Ag i Au wzdłuż granic ich ziaren. W rezultacie, ziarna metalu graniczące z powierzchnią otoczone są warstwą atomów segregującego półprzewodnika. Na takich ziarnach wzbudzane są plazmony zlokalizowane, co modyfikuje efektywne wartości przenikalności warstw metali, wprowadzając do widma przenikalności dodatkowe rezonanse absorpcyjne.

Przeprowadzono również analizę wpływu czynników takich jak wygrzewanie oraz zmiana ilościowego stosunku atomów półprzewodnika do atomów metalu na krystaliczność i właściwości optyczne warstw Ag oraz Au. Na podstawie tej analizy, poszerzonej o badania próbek zawierających jednocześnie warstwy Ag i Au zaproponowano model struktury, w którym szybkość segregacji germanu w warstwach Ag będzie znacząco ograniczona.

Abstract

The spread of new nanofabrication techniques during the last decades has changed the face of photonics. A new branch of optics emerged – plasmonics, dealing in surface plasmon-polariton waves, propagating along a metal-dielectric interface. The excitation of these waves is getting more and more frequently implemented in photonic devices.

In particular, nanostructures comprising thin Ag and Au films exhibit a wide range of applications, due to localized surface plasmon resonance. Some of the most prominent applications include focusing optical beams with resolution exceeding the diffraction limit, wavefront shaping, polarization sensing as well as plasmonic biosensing. The optical properties of Au and Ag nanolayers, resulting inter alia from their granular crystalline structure, strongly depend on the material on which they have been deposited. In particular, to reduce the scattering losses, it is imperative that the metal layer is deposited not directly on glass substrates, but rather with the use of an ultrathin (<5 nm) wetting interlayer. Depositing silver or gold films on specific wetting layer materials results in the wetting layer atoms migrating towards the surface of the metal film – a process known as segregation. Minority atoms present in the crystalline structure of Ag and Au may strongly influence their optical parameters.

The thesis is devoted to investigating the process of segregation of Ge and Te atoms from wetting interlayers towards the surface of Ag and Au films. The influence of Ge, Te wetting layers on the granular structure of silver and gold films is presented. Moreover, the results for Se and Si wetting layers are also presented. The free enthalpy and the rate of the segregation process depend on the difference of atomic radii and surface energies of the majority and minority materials – which influence the enthalpy of segregation – as well as on the granular crystalline structure – which influences the entropy of segregation. Ge and Te atoms segregate towards the surface of Ag and Au films through the metals grain boundaries. As a result, the sub-surface grains are completely covered with dielectric atoms. On such grains, localized surface plasmons are excited. This phenomenon influences the effective permittivity values of the metal films, introducing additional plasmonic absorption resonances in the permittivity spectrum.

An analysis of the influence of annealing and metal-to-dielectric ratio changes on the crystallinity and optical properties of the Ag and Au layers has also been performed. On this basis, as well as on the basis of research concerning samples comprising both Ag and Au layers, a model of a structure is proposed, in which the segregation of germanium within the Ag layer is inhibited.

Podstawę niniejszej rozprawy stanowią następujące prace autora:

1. T. Stefaniuk, **A. Ciesielski**, P. Wróbel, A. A. Wronkowska, A. Wronkowski, Ł. Skowroński, T. Szoplik, Optical parameters of 10 nm to 100 nm thick silver films, *Romanian Reports in Physics* 67 (2015) 1331–1333.
2. **A. Ciesielski**, Ł. Skowroński, M. Trzcinski, T. Szoplik, Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing, *Applied Surface Science* 421 (2017) 349–356.
3. **A. Ciesielski**, Ł. Skowroński, E. Górecka, J. Kierdaszuk, T. Szoplik, Growth model and structure evolution of Ag films deposited on Ge, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9 (2018) 66–76.
4. **A. Ciesielski**, Ł. Skowroński, M. Trzcinski, E. Górecka, P. Trautman, T. Szoplik, Evidence of germanium segregation in gold thin films, *Surface Science* 674 (2018) 73–78.
5. **A. Ciesielski**, Ł. Skowroński, W. Pacuski, T. Szoplik, Permittivity of Ge, Te and Se thin films in the 200–1500 nm spectral range. Predicting the segregation effects in silver, *Materials Science in Semiconductor Processing* 81 (2018) 64–67.
6. **A. Ciesielski**, Ł. Skowroński, M. Trzcinski, E. Górecka, W. Pacuski, T. Szoplik, Interaction of Te and Se interlayers with Ag or Au nanofilms in sandwich structures, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 10 (2019) 238–246.
7. **A. Ciesielski**, M. Trzcinski, T. Szoplik, Inhibiting the segregation of germanium in silver nanolayers, *Crystals* 10 (2020) 262.

Pozostałe prace autora opublikowane w trakcie trwania studiów doktoranckich:

1. A. Iwan, B. Boharewicz, I. Tazbir, M. Filapek, K. P. Korona, P. Wróbel, T. Stefaniuk, **A. Ciesielski**, J. Wojtkiewicz, A. A. Wronkowska, A. Wronkowski, B. Zboromirska-Wnukiewicz, S. Grankowska-Ciechanowicz, M. Kamińska, T. Szoplik, How do 10-camphorsulfonic acid, silver or aluminum nanoparticles influence optical, electrochemical, electrochromic and photovoltaic properties of air and thermally stable triphenylamine-based polyazomethine with carbazole moieties?, *Electrochimica Acta* 185 (2015) 198–210.
2. **A. Ciesielski**, K. M. Czajkowski, D. Świtlik, Silver nanoparticles in organic photovoltaics: Finite size effects and optimal concentration, *Solar Energy* 184 (2019) 477–488.
3. P. Wróbel, T. J. Antosiewicz, T. Stefaniuk, **A. Ciesielski**, A. Iwan, A. A. Wronkowska, A. Wronkowski, T. Szoplik, Enhancement of light absorption in polyazomethines due to plasmon excitation on randomly distributed metal nanoparticles, *Proc. SPIE* 9502 (2015) 95020C.
4. **A. Ciesielski**, D. Świtlik, T. Szoplik, General rules for incorporating noble metal nanoparticles in organic solar cells, *Proc. SPIE* 10227 (2017) 102270R.
5. P. Wróbel, R. Pietruszka, **A. Ciesielski**, M. Ożga, B. S. Witkowski, K. Sobczak, J. Borysiuk, M. Godlewski, T. Szoplik, Plasmon-enhanced absorption in heterojunction n-ZnO nanorods/p-Si solar cells, *Proc. SPIE* 11025 (2019) 110250V.

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie	9
Cel i tezy pracy	11
Podział pracy	11
Wkład autora w badania stanowiące podstawę rozprawy	12
 Rozdział 1: Struktura krystaliczna materiałów	13
1.1 Struktura krystaliczna i amorficzna	14
1.2 Wzrost warstwowy, wyspowy i ziarnisty	18
1.3 Sieć prosta i odwrotna.....	22
1.4 Sieć krystaliczna a struktura energetyczna	25
 Rozdział 2: Migracja atomów w ciałach stałych	29
2.1 Dyfuzja i segregacja.....	30
2.2 Wybór materiału a entalpia segregacji.....	36
2.3 Parametry granic ziaren a ich energia.....	38
 Rozdział 3: Oddziaływanie światła z materią.....	40
3.1 Równania Maxwella	40
3.2 Równanie falowe	42
3.3 Fale w ośrodkach przewodzących	43
3.4 Zależność dyspersyjna w ośrodkach materialnych.....	44
3.5 Zjawiska plazmoneczne.....	47
 Rozdział 4: Współczynniki optyczne metali plazmonecznych.....	53
4.1 Wyznaczanie przenikalności materiałów.....	53
4.2 Przenikalność cienkich warstw srebra	57
4.3 Przenikalność cienkich warstw złota	62
4.4 Stosowanie warstw antykorozyjnych a przenikalność.....	63

SPIS TREŚCI

Rozdział 5: Metody wytwarzania i charakteryzacji próbek	66
5.1 Metody wytwarzania próbek.....	66
5.2 Metody charakteryzacji próbek.....	67
Rozdział 6: Segregacja Ge i Te w warstwach Ag i Au.....	74
6.1 German jako warstwa zwilżająca dla srebra.....	74
6.2 Kontrolowanie procesu segregacji atomów germanu w warstwie srebra.....	90
6.3 German jako warstwa zwilżająca dla złota.....	100
6.4 Segregacja germanu w strukturach mieszanych	108
6.5 Tellur jako warstwa zwilżająca dla srebra i złota	114
Rozdział 7: Podsumowanie	124
7.1 Wnioski	124
7.2 Udowodnione tezy badawcze	125
7.3 Perspektywy	126
Załącznik A: Zestawienie wyników XRR	127
Bibliografia.....	131

Wprowadzenie

Nanocząstki metali, których częstość plazmowa leży w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego wykorzystywane były w wiekach średnich w Europie do produkcji witraży oraz ceramiki szklanej. Dzięki zatopionym w szkłe nanocząstkom Au i Ag witraże wykazują wzmocnioną w wybranych długościach fali transmisję i małe odbicie. Najbardziej znanym przykładem obiektu z efektem plazmonicznym jest pochodzący z IV wieku Puchar Likurga [1]. Nanocząstki mieszaniny srebra, złota i miedzi zatopione w materii szklanej pucharu, absorbują i reemitują promieniowanie elektromagnetyczne o energii odpowiadającej zielonej części widma słonecznego, transmitując promieniowanie o niższej energii. W wyniku tego zjawiska puchar zmienia swoją barwę w zależności od tego, czy obserwuje się go w świetle odbitym (zieleń) czy przechodzącym (czerwień). Nanocząstki takie mogą również intensywnie rozpraszać światło, co także nie pozostaje bez wpływu na właściwości optyczne zawierających je struktur.

Podstawowy opis matematyczny powierzchniowego rezonansu plazmonowego pojawił się ponad 100 lat temu w pracach Arnolda Sommerfelda [2] oraz Jonathana Zennecka [3]. Prace te dotyczyły fal elektromagnetycznych z przedziału mikrofalowego, a nie, jak można by się spodziewać – widzialnego, z którym plazmonika jest dziś praktycznie jednoznacznie kojarzona. I choć pierwszą pracę eksperymentalną, w której zaobserwowano zjawiska plazmoniczne opublikował Robert Wood już w 1902 roku [4], to z pracami Sommerfelda i Zennecka powiązał to dopiero Ugo Fano 40 lat później [5]. Plazmonika jako poddział fizyki zjawisk optycznych, ugruntowała się na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku, głównie za sprawą badań Andreasa Otto [6], Ericha Kretschmanna i Heinza Raethera [7] nad wykorzystaniem pryzmatów do wzbudzania powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych. Ten ostatni przysłużył się środowisku naukowemu także poprzez przygotowanie w latach osiemdziesiątych pierwszych podręczników do podstaw plazmoniki [8]. Kolejny przełom nadszedł wraz z badaniami Thomasa Ebbesena w 1998 roku [9]. Dzięki wprzęganiu światła do powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych Ebbesen zaobserwował anomalnie wysoką transmisję światła przez otwory w optycznie grubej metalowej folii, których rozmiary były wielokrotnie mniejsze od długości fali światła padającego. Od tamtego czasu, plazmonika przeżywa ogromny rozkwit, budząc rosnące zainteresowanie nie tylko fizyków, ale także chemików oraz biologów, głównie ze względu na rozległe zastosowania. Zlokalizowany rezonans plazmonowy na metalicznych nanocząstkach lub detalach powierzchni metalu w dielektrycznym otoczeniu może być wykorzystywany między innymi do:

- poprawy wydajności ogniw fotowoltaicznych na skutek dodania do ośrodka aktywnego nanocząstek metali plazmonicznych. Wzbudzony światłem zlokalizowany plazmon powierzchniowy na nanocząstce w rezonansie, wielokrotnie wzmacnia elektryczne pole bliskie co zwiększa prawdopodobieństwo generacji lub wspomaga separację pary elektron-dziura w ośrodku aktywnym [10],
- zwiększenia natężenia światła rozproszonego nieelastycznie przez substancje dielektryczne mające kontakt ze strukturyzowanym podłożem metalicznym lub nanocząstkami metalicznymi zarówno na podłożu jak i zawieszonymi w fazie ciekłej, co zwiększa stosunek sygnału do szumu w pomiarach spektroskopii Ramana (ang. *Surface Enhanced Raman Scattering, SERS*) [11],
- wykrycia obecności lub pomiaru stężenia substancji biologicznych w pobliżu metalicznych nanoobjektów poprzez obserwację zmiany częstości zlokalizowanego rezonansu plazmonowego [12],
- obrazowania obiektów z rozdzielczością lepszą niż wynika to z kryterium dyfrakcyjnego za pomocą skaningowego mikroskopu optycznego pola bliskiego (ang. *Scanning Near-field Optical Microscope, SNOM*) [13,14]. Elektromagnetyczne pole bliskie, które rozprasza się na podfaliowych obiektach i jest rejestrowane w polu dalekim pochodzi od powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej generowanej na końcu aperturowej lub bezaperturowej sondy dielektrycznej z pokryciem metalowym.

W każdym z lat 2015-2018 ukazało się więcej niż 1000 publikacji z dziedziny plazmoniki, a w samym tylko 2018 roku liczba ta wyniosła 3828 prac, co dobitnie pokazuje rosnącą popularność tej dyscypliny. Kluczowym dla rozwoju plazmoniki było i w dalszym ciągu pozostaje wytworzenie idealnie gładkiej i jednorodnej powierzchni metalu, co pozwala ograniczyć straty na rozpraszanie powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej na granicy metal-dielektryk. Dzięki temu można uzyskać maksymalnie długą drogę propagacji takiej fali, co jest pożądane w zastosowaniach optoelektronicznych. Niestety, osadzenie gładkich warstw metali na najpopularniejszych, tj. tlenkowych podłożach stanowi duże wyzwanie [15-17]. Z kolei trudne do kontrolowania straty omowe zależą od grubości warstwy wybranego metalu.

Różnica energii powierzchniowych oraz struktury krystalograficznej podłoża i metalu skutkuje naprężeniem na granicy podłoże-metal [18, 19] w trakcie wzrostu warstwy metalicznej. Relaksacja tego naprężenia odbywa się poprzez ziarnisty wzrost warstwy metalu, co skutkuje wysoką chropowatością powierzchni. Niskokosztowe rozwiązania tego problemu zaproponowano dopiero na początku obecnej dekady. Jednym z nich jest zastosowanie ultracienkich warstw zwilżających na granicy podłoże-metal [20-36]. Dzięki lepszemu dopasowaniu energii powierzchniowych oraz sieci krystalicznych warstwy zwilżającej do warstwy metalicznej, naprężenie na granicy podłoże-metal zmniejsza się, poprawiając adhezję. W związku z tym zmienia się ziarnistość metalu, co w efekcie wygładza jego powierzchnię. Okazuje się jednak, że poza wygładzeniem powierzchni metalu, w układach takich obserwuje się niekiedy segregację atomów warstwy zwilżającej poprzez granice ziaren ku powierzchni warstwy metalicznej, co w istotny sposób zmienia zarówno mikrostrukturę jak i właściwości optyczne układów.

Segregacja to zjawisko wynikające z tych samych mechanizmów, co dyfuzja – a więc z gradientu potencjałów chemicznych w przestrzeni, jednak ze względu na warunki tworzenia i historię próbki, prowadzące nie do zmieszania składników układu, a do ich separacji. Termin ten jest najczęściej używany w metalurgii, gdzie bezpośrednio po wytworzeniu i schłodzeniu stopu uzyskuje się strukturę ziarnistą, w której atomy pierwiastka mniejszościowego są początkowo równomiernie wymieszane w całej objętości. W strukturach takich, wraz z upływem czasu obserwuje się migrację atomów pierwiastka mniejszościowego do granic ziaren lub ku powierzchni próbki. Segregacja przewidziana została m.in. przez Donalda McLeana w latach pięćdziesiątych XX wieku [37] i od tamtej pory jest intensywnie badana przez metalurgów. Jednak większość prac z tej tematyki dotyczy segregacji, gdy rozmiary ziaren w układzie są rzędu mikrometrów – a więc struktur większych niż typowo wykorzystywane w plazmonice – i skupia się prawie wyłącznie na wpływie tego zjawiska na parametry wytrzymałościowe badanych materiałów, gdyż często segregacja odpowiedzialna jest za kruszenie stopów lub też odwrotnie – zapobiega ich kruszeniu. W innych pracach badany jest wpływ segregacji na rozkład naprężeń w nanowarstwach jednakże jedynie podczas wzrostu [19].

Niniejsza praca opisuje badania procesu segregacji atomów półprzewodnikowej warstwy zwilżającej – a w szczególności germanu i telluru – w nanowarstwach metali plazmonicznych. Wybór metali plazmonicznych ma niezwykle istotne znaczenie, albowiem dzięki zlokalizowanemu rezonansowi plazmonowemu występującemu w takich strukturach, proces segregacji można badać nie tylko za pomocą technik mikroskopowych, transportowych czy rentgenowskich, ale także za pomocą badań optycznych w zakresie widzialnym. Jako materiały segregujące wybrano german i tellur gdyż spośród materiałów omawianych w literaturze to właśnie te wykazują najintensywniejszą segregację w warstwach Ag i Au oraz w najwyraźniejszy sposób wpływają na przenikalność warstw metali. Co więcej, pierwiastki te mogą być w łatwy i kontrolowany sposób nanoszone za pomocą odpowiednich metod [np. 38] oraz charakteryzują się wysokim współczynnikiem czułości w spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich, która stanowi ważną metodę pozwalającą zweryfikować, czy segregacja tych materiałów w cienkich warstwach Ag i Au rzeczywiście zachodzi.

Cel i tezy pracy

Użycie spełniających określone kryteria ultracienkich (tj. o grubości nieprzekraczającej 5 nm) warstw zwilżających pomiędzy podłożem a polikrystaliczną nanowarstwą metalu (o grubości sięgającej do 100 nm) prowadzi do wygładzenia powierzchni warstwy metalicznej. Jednakże, niekiedy skutkiem ubocznym takiego podejścia jest migracja atomów warstwy zwilżającej w warstwie metalicznej. Celem niniejszej pracy jest pokazanie, że w układach, w których nanowarstwy metali plazmonicznych o grubości kilkudziesięciu nanometrów – w szczególności srebra i złota – zostają nałożone na ultracienkie warstwy półprzewodników pierwiastków z grup IV i VI w układzie okresowym, a w szczególności germanu i telluru – obserwuje się segregację tych ostatnich ku powierzchni metali. Powoduje to zmiany nie tylko w mikrostrukturze takiego układu, ale także we właściwościach optycznych i elektrycznych. Rozprawa ma dowieść prawdziwości następujących tez:

- Osadzanie nanowarstw metali plazmonicznych na podłoża szklane lub krzemowe z wykorzystaniem warstw zwilżających germanu lub telluru w taki sposób wpływa na strukturę krystaliczną metali, że kierunkuje to proces segregacji atomów z warstw zwilżających w stronę powierzchni metalu.
- Atomy półprzewodnika obecne wskutek segregacji na granicach ziaren metalu, silnie wpływają na oporność oraz właściwości optyczne warstw plazmonicznych, między innymi poprzez umożliwienie wzbudzenia zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych.
- Zjawisko segregacji daje się kontrolować poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania warstw, a także poprzez przetwarzanie końcowe (*ang. post-processing*).

Podział pracy

Praca jest podzielona na 6 rozdziałów, opisanych krótko poniżej.

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do wybranych zagadnień fizyki ciała stałego, stanowiących podstawę dalszych rozważań. Zostały omówione pojęcia sieci krystalicznej, sieci odwrotnej i energetycznej struktury pasmowej. W rozdziale zostały także szczegółowo omówione efekty zwilżalności materiałów przez cienkie warstwy.

Rozdział 2 wprowadza w problematykę migracji atomów w ziarnistych, wieloskładnikowych fazach stałych w oparciu o literaturę przedmiotu.

Rozdział 3 zawiera omówienie podstawowych pojęć elektrodynamiki klasycznej oraz podstaw oddziaływania światła z materią. Przedstawiono wyprowadzenie zależności dyspersyjnej dla ośrodków materialnych oraz metody jej wyznaczania. Omówiono podstawowe właściwości powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych oraz plazmonów zlokalizowanych, których znajomość jest niezbędna w interpretacji wyników doświadczalnych przedstawianych w dalszej części pracy.

Rozdział 4 przedstawia metody wyznaczania przenikalności materiałów oraz omawia zależność dyspersyjną nanowarstw dwóch metali plazmonicznych – srebra i złota. Bazując częściowo na danych literaturowych, częściowo zaś na wynikach uzyskanych przez autora [39,40], wykazany jest związek pomiędzy przenikalnością elektryczną metali plazmonicznych a ich strukturą, jak również parametrami takimi jak grubość warstwy, jej chropowatość oraz otoczenie. Mimo, że omawiane zależności nie stanowią stricte problematyki doktoratu, ich znajomość jest kluczowa dla wnioskowania o segregacji atomów germanu i telluru w nanowarstwach Ag i Au.

Rozdział 5 opisuje metody wykorzystane do wytworzenia oraz charakteryzacji omawianych w rozprawie próbek, z uwzględnieniem specyfiki konkretnych urządzeń pomiarowych.

Rozdział 6 stanowi główną część niniejszej pracy. Na podstawie artykułów opublikowanych przez autora [39-46], przedstawiono analizę wpływu stosowania warstw zwilżających na granicy tlenkowego podłoża i warstwy metalu plazmonicznego, na strukturę krystaliczną i właściwości optyczne warstw plazmonicznych. Na podstawie tych charakterystyk oraz danych uzyskanych za pomocą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich, pozwalających uzyskać rozkład przestrzenny atomów w próbce, wyciągnięto wnioski o segregacji atomów Ge i Te w warstwach Ag i Au. Otrzymane wyniki eksperymentalne są porównane z prostym modelem teoretycznym.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie niniejszej pracy, jak również przedstawia perspektywy rozwoju oraz potencjalne zastosowania badanych struktur.

Pracę uzupełnia **bibliografia** oraz **załącznik** zawierający zestawienie wyników pomiarów i modelowania XRR, umożliwiające ocenę jakości dopasowań modelu do wyników eksperymentalnych.

Pierwsze trzy rozdziały zawierają wprowadzenie do tematyki rozprawy, jak również omawiają podstawowe zjawiska obserwowane na badanych układach oraz opisują metody badawcze. Dla wielu pojęć użytych w niniejszej rozprawie nie istnieje ogólnie przyjęta polska terminologia, dlatego też autor zdecydował się przy wprowadzaniu każdego ważnego terminu w języku polskim odwołać się do sformułowania angielskiego, aby rozwiązać wszelkie wątpliwości.

Wkład autora w badania stanowiące podstawę rozprawy

W ramach badań, których wyniki przedstawione są w niniejszej rozprawie, autor odpowiedzialny był za szereg prac:

- planowanie doświadczeń,
- nanoszenie za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej (ang. *Physical Vapour Deposition, PVD*) warstw Ge, Si, Ni, Ag, Au, LiF, wytwarzając tym samym znakomitą większość badanych próbek,
- wykonanie pomiarów mikroskopii sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy, AFM*) wytworzonych warstw i interpretację uzyskanych wyników,
- wykonanie pomiarów optycznych (odbicia i transmisji) i interpretację uzyskanych wyników,
- wykonanie pomiarów spektroskopii Ramana i interpretację uzyskanych wyników,
- interpretację wyników uzyskanych w pomiarach rentgenowskich, w tym dopasowywanie krzywych modelowych do krzywych pomiarowych uzyskanych za pomocą niskokątowej reflektometrii promieni X (ang. *X-Ray Reflectometry, XRR*),
- wykonanie obliczeń związanych z teorią ośrodków efektywnych (ang. *Effective Medium Approximation, EMA*) za pomocą oprogramowania MATLAB,
- całościową analizę wyników.

Rozdział 1

Struktura krystaliczna materiałów

Odpowiedź optyczną ośrodka materialnego umieszczonego w polu elektromagnetycznym najczęściej opisuje się równaniami Maxwella. Jest to opis makroskopowy, uzyskany w wyniku uśrednienia odpowiedzi lokalnych (atomowych), co prowadzi do uzyskania efektywnych (użytecznych), makroskopowych współczynników optycznych. Oznacza to, że – choć wkład od pojedynczego atomu do efektywnej przenikalności elektrycznej i magnetycznej ośrodka jest mały – to wartość współczynników optycznych będzie istotnie zależeć od mikroskopowej struktury krystalicznej materiału.

Rozważania dotyczące krystaliczności materii należy zacząć od przywołania pojęć wartościowości i cząsteczki chemicznej, oraz wynikających z nich sumarycznych wzorów chemicznych, jak np. SO_3 , H_2O czy NaCl . Wartościowość określa maksymalną liczbę wiązań, które może wytworzyć atom w konkretnej cząsteczce chemicznej. Wzory sumaryczne sugerują, że atomy w danym związku oddziałują tylko z atomami w jednej cząsteczce chemicznej, tworząc wiązania chemiczne w ilości nie większej niż wartościowość danego atomu. O ile w gazach i cieczach można to uznać za prawdziwe, gdyż oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu w szerokim zakresie ciśnień mogą być zaniedbane, a w cieczach – o ile nie są to ciecze jonowe – oddziaływania te ograniczają się do oddziaływań dipolowych typu van der Waalsa, o tyle w ciałach stałych – a szczególnie w przypadku związków nieorganicznych – opis taki jest niewystarczający.

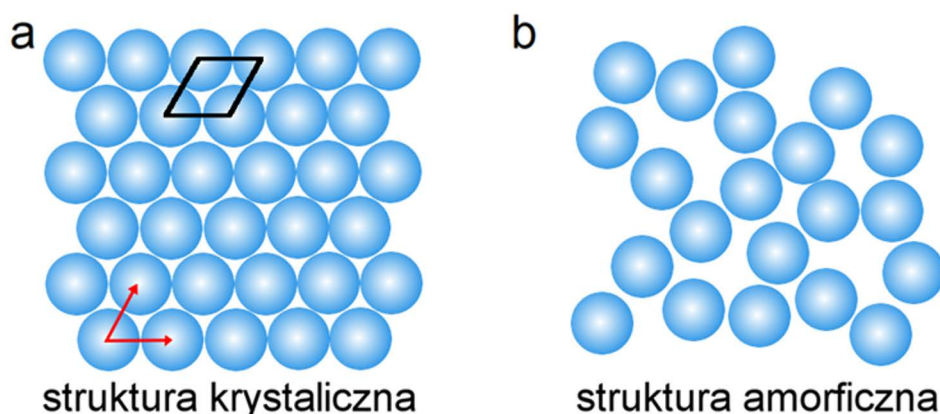
Nie można bowiem mówić o pojedynczych, nieoddziałujących z innymi cząsteczkach np. w NaCl czy SiO_2 w fazie stałej. W wielu związkach chemicznych atomy poszczególnych pierwiastków rozmieszczone są w przestrzeni tworząc sieć krystaliczną¹, w której gęste upakowanie atomów powoduje, że funkcje falowe elektronów walencyjnych dla poszczególnych atomów przekrywają się z funkcjami falowymi elektronów pochodzących od dużo większej liczby sąsiednich atomów niż wynika to z wartościowości danego pierwiastka, czy też wzoru sumarycznego cząsteczki. W rezultacie, zamiast lokalnych wiązań chemicznych – czy też, mówiąc językiem chemii kwantowej – orbitali molekularnych o dobrze określonych energiach, powstają pasma, dla których ruch elektronu jest uwspólniony po wszystkich atomach w kryształach. W takim kryształach, choć makroskopowy stosunek atomów jest taki jak wynika ze wzoru sumarycznego, to lokalnie może wydawać się inny. Na przykład, w typowym kryształach NaCl każdy atom sodu otoczony jest przez sześć atomów chloru; ale też – każdy atom chloru otoczony jest przez sześć atomów sodu. A zatem, nie można powiedzieć, że elektron pochodzący z powłoki 3s atomu sodu, który z powodu dużej różnicy elektroujemności² Na i Cl zlokalizowany jest na danym atomie chloru, pochodzi od jednego konkretnego atomu sodu – pochodzi on w jakimś stopniu z każdego z sześciu atomów sodu otaczających dany atom chloru. Podobnie też, nie można powiedzieć, że dany atom sodu w kryształach oddaje elektron konkretnemu atomowi chloru, lecz w jakimś stopniu każdemu z sześciu otaczających go atomów chloru. To samo rozumowanie zastosować można do dowolnych substancji w fazie stałej, także dla czystych pierwiastków – w szczególności do omawianych w niniejszej rozprawie warstw Ag, Au, Ge, Te.

¹ Niektóre związki nie zawsze występują w postaci uporządkowanych kryształów – czasami tworzą one struktury amorficzne (jak np. wspomniane SiO_2). Zostanie to poruszone w dalszej części rozdziału.

² Elektroujemność jest miarą zdolności atomu do przyciągania elektronu w wiązaniu chemicznym. Pierwiastki znajdujące się w układzie okresowym w grupach o wysokich numerach i okresach o niskich numerach mają wyższą elektroujemność niż pierwiastki znajdujące się w grupach o niskich numerach i okresach o wysokich numerach [47].

1.1 Struktura krystaliczna i amorficzna

W dowolnym materiale, jego atomy lub cząsteczki mogą wypełniać przestrzeń w sposób nieuporządkowany lub uporządkowany. W celu wyjaśnienia tych pojęć, rozważyć można prosty, dwuwymiarowy model ośrodka, przedstawiony na Rys. 1.1, w którym atomy reprezentowane są przez koła o pewnej średnicy. O przypadku uporządkowanym (Rys. 1.1a) będzie mowa wtedy, gdy w każdym, dowolnie wybranym kierunku odległości pomiędzy środkami dwóch kolejnych atomów, które znajdują się na prostej wyznaczającej ten kierunek będą stałe. W szczególności, można dobrać układ współrzędnych w taki sposób, żeby dwa kierunki, w których odległości pomiędzy sąsiednimi atomami są najmniejsze, pokrywały się z osiami układu współrzędnych – osie nie muszą być ortogonalne. Wtedy wzdłuż osi odległość pomiędzy środkami dwóch dowolnie wybranych sąsiednich atomów jest taka sama. Nie oznacza to jednak, że odległość pomiędzy dwoma sąsiednimi atomami w jednym kierunku jest taka sama jak w innym – dla każdego kierunku może być różna, a jedynie w obrębie jednego kierunku jest stała. Można wtedy wyznaczyć taką figurę geometryczną – która w przypadku dwuwymiarowym zawsze będzie równoległobokiem, a w trzech wymiarach równoległościanem – która powielona przez translację o długości swoich boków (krawędzi), wypełni całą przestrzeń. Jeżeli taki warunek jest spełniony, to omawiana struktura nosi nazwę struktury krystalicznej, a wspomnianą wcześniej figurę nazywa się komórką sieci krystalicznej. Komórka taka może zostać wybrana na wiele sposobów. Jeżeli definiuje się ją w taki sposób, że jej objętość jest najmniejsza, to taka komórka nazywa się komórką elementarną, a najmniejsze wektory, o które można przesunąć taką komórkę, aby nie nachodziła na samą siebie nazywa się wektorami przesunięć prymitywnych.



Rys. 1.1. a – struktura krystaliczna w dwóch wymiarach. Atomy tworzą gęstą, uporządkowaną sieć. Czerwonymi strzałkami zaznaczone zostały wektory przesunięć prymitywnych, a czarną ramką komórka elementarna, b – struktura amorficzna. Atomy są dość gęsto upakowane, jednak nie ma regularności w ich rozłożeniu w przestrzeni.

Łatwo zauważyć, że ze względu na niezerowe rozmiary kół reprezentujących atomy, w niektórych kierunkach dwa sąsiednie koła nie będą się stykać. W sensie fizycznym promień atomu może być interpretowany jako zasięg oddziaływań elektrostatycznych elektronów walencyjnych tego atomu³. W związku z tym, odpychanie pomiędzy sąsiednimi atomami w jednym kierunku może skutkować zwiększoną odległością pomiędzy atomami w innym kierunku. A zatem, w omawianym powyżej przykładzie, powstawać mogą wolne przestrzenie pomiędzy kołami reprezentującymi poszczególne atomy. Istnieje więcej niż jedno ułożenie kół w dwuwymiarowej przestrzeni, mogące całkowicie wypełnić tę przestrzeń w uporządkowany sposób⁴.

³ Istnieje wiele definicji pojęcia promienia atomu. Najprostszym z nich jest promień van der Waalsa, opisujący odległość najdalszego orbitalu elektronowego od jądra atomowego. Używanie tej definicji ma jednak sens tylko w przypadku atomów nietworzących wiązań z otoczeniem. W kryształach, rzeczywisty promień atomu jest często mniejszy niż promień van der Waalsa ze względu na wiązania, które atom tworzy z innymi. W zależności od typu wiązań wyróżnić można promień kowalencyjny, jonowy i metaliczny [48, 49].

⁴ W strukturze dwuwymiarowej istnieje tylko jedna struktura najgęstsze upakowania – atomy znajdują się w narożach oraz środku ciężkości sześciokąta. Jest jednak więcej możliwości całkowitego regularnego wypełnienia przestrzeni w sposób nienajgęstszy [50].

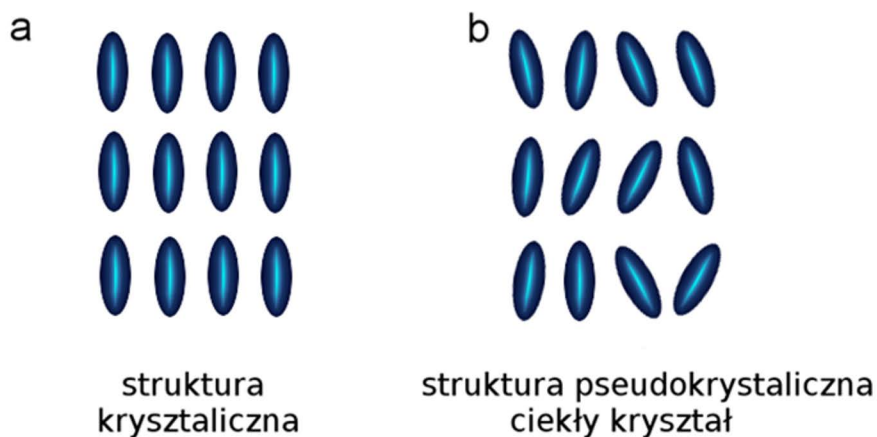
Uogólniając powyższy przykład do przypadku trójwymiarowego oraz uwzględniając fakt, że kryształy mogą składać się z atomów różnych pierwiastków (kule reprezentujące poszczególne atomy mogą mieć różną średnicę) wyróżnić można ze względu na symetrię 14 typów sieci krystalograficznych, zwanych sieciami Bravais i aż 230 grup przestrzennych. Jednakże, ze względu na charakter oddziaływań atomów w danym materiale, istnieje zwykle jedna struktura charakteryzująca się dla danego materiału najniższą wartością energii wewnętrznej. Mimo to, wiele materiałów, z którymi mamy do czynienia na co dzień – jak na przykład węgiel czy lód wodny – może występować w różnych odmianach krystalicznych [np. 51, 52]. Ma to dwojakie źródło. Po pierwsze, która struktura krystaliczna spełnia minimum energetyczne dla danego materiału zależy od ciśnienia i temperatury; po drugie – materiał w danych warunkach ciśnienia i temperatury może znajdować się w konfiguracji metastabilnej – tj. w strukturze, dla której co prawda energia nie jest najniższa, ale rekonfiguracja sieci krystalicznej wymagałaby pokonania bariery energetycznej, tzn. chwilowego dostarczenia energii do układu [np. 53]. A zatem to, w jakiej strukturze krystalicznej znajduje się materiał wynika nie tylko z jego struktury atomowej (czyli typu materiału), ale także od jego historii. Wiele materiałów charakteryzuje się inną siecią krystaliczną zaraz po ich wytworzeniu, a inną siecią krystaliczną po post-processingu, np. wygrzewaniu [53].

Dla każdej substancji istnieje takie uporządkowanie przestrzenne, dla którego energia jest najmniejsza. Jednak w wyniku wytwarzania lub post-processingu prowadzącego do rekrytalizacji materiału może się zdarzyć, że energia lokalnego oddziaływania między atomami lub oddziaływania atomów z czynnikami zewnętrznymi takimi jak zwiększone ciśnienie, pole elektryczne lub magnetyczne, będzie mniejsza od energii ruchu termicznego atomów, proporcjonalnej do $k_B T$, gdzie k_B to stała Boltzmanna, a T to temperatura. Może to spowodować, że atomy zostaną uwięzione w losowych położeniach względem siebie, zanim zdążą uformować pełną strukturę krystaliczną. Dzieje się tak na przykład podczas szybkiego schładzania cieczy. Wówczas, atomy danej substancji uformują strukturę nieuporządkowaną, zwaną strukturą amorficzną, dla której upakowanie atomów będzie na tyle gęste, aby można było mówić o pasmach energetycznych, ale która nie charakteryzuje się regularnie rozłożonymi atomami. Strukturę amorficzną obrazuje Rys. 1.1b. Brak tej regularności będzie miał istotny – choć niedominujący – wpływ na wartość współczynników optycznych danego materiału.

Choć faza krystaliczna i amorficzna to dwie podstawowe postaci ciał stałych, wyróżnić można wiele form pośrednich. Istnieją materiały, które w jednym lub w dwóch wymiarach charakteryzują się uporządkowaniem krystalicznym, natomiast w pozostałych wymiarach ich struktura niekoniecznie wykazuje regularność. Przykładem takich materiałów są grafit i siarczek molibdenu [54, 55]. W dwóch wymiarach atomy w tych materiałach związane są silnymi, kowalencyjnymi lub jonowymi wiązaniami ze swoimi sąsiadami, tworząc strukturę krystaliczną. Natomiast w wymiarze poprzecznym atomy oddziałują ze sobą tylko poprzez siły van der Waalsa, w wyniku czego warstwy mogą przesuwać się między sobą pod wpływem niewielkich sił, dzięki czemu możliwa jest ich łatwa eksfoliacja⁵. Innym, podobnym typem ośrodków są materiały, które mają co prawda dobrze określoną sieć krystaliczną w trzech wymiarach, jednak cząsteczki tych materiałów posiadają niską symetrię – na przykład są wydłużone w jednej osi – i wzajemna orientacja tych cząsteczek między sobą nie jest taka sama (Rys. 1.2b). Ciekawymi materiałami charakteryzującymi się takim pośrednim typem uporządkowania są ciekłe kryształy, jednak w ich przypadku, w wymiarach, w których materiał charakteryzuje się uporządkowaniem amorficznym może dochodzić do szybkiej reorientacji i translacji cząsteczek względem siebie, podobnie jak w cieczach – stąd ich nazwa⁶ [np. 56, 57].

⁵ Nie oznacza to, że grafit czy MoS₂ nie mogą występować w strukturze w pełni krystalicznej. To, czy trójwymiarowa struktura krystaliczna jest zachowana czy nie, zależy od warunków wytwarzania struktury, a także od jej historii.

⁶ Istnieje wiele różnych typów ciekłych kryształów o różnych typach korelacji. Ten opisany powyżej to tylko jeden z nich. [56, 57].



Rys. 1.2. Porównanie struktury krystalicznej (a) i pseudokrystalicznej/ciekłokrystalicznej (b), dla cząsteczek o niskiej symetrii.

Jednak nawet w samych kryształach, regularność jest dość trudna do uzyskania. Układy termodynamiczne dążą bowiem do minimalizacji nie energii wewnętrznej, a opisujących całkowity zysk lub koszt energetyczny procesu potencjałów termodynamicznych zwanych energią swobodną oraz entalpią swobodną. Wielkości te dane są wzorami [58]:

$$F = U - TS, \quad (1.1)$$

$$G = H - TS = U - TS + pV, \quad (1.2)$$

gdzie F oznacza energię swobodną układu, zwaną także potencjałem termodynamicznym Helmholtza, G oznacza entalpię swobodną układu, zwaną także potencjałem termodynamicznym Gibbsa, U oznacza energię wewnętrzną, H entalpię, S entropię, T temperaturę, p ciśnienie, a V objętość układu. Dla cieczy i ciał stałych, wyraz pV jest zanedbywalnie mały w porównaniu z energią wewnętrzną U , dlatego energia swobodna F i entalpia swobodna G mogą być używane zamiennie⁷ [58]. Oznacza to, że dla danej temperatury, stan stabilny wyznaczyć można na podstawie energii wewnętrznej U oraz entropii S . Wyznaczenie dokładnej wartości energii wewnętrznej danego układu jest trudne, gdyż wkład do niej daje wiele typów oddziaływań. Można jednak zmierzyć lub obliczyć zmianę energii wewnętrznej podczas różnych procesów, którym poddawany jest układ. W przypadku entropii jest o wiele prościej. Entropia układu zdefiniowana jest jako [58]:

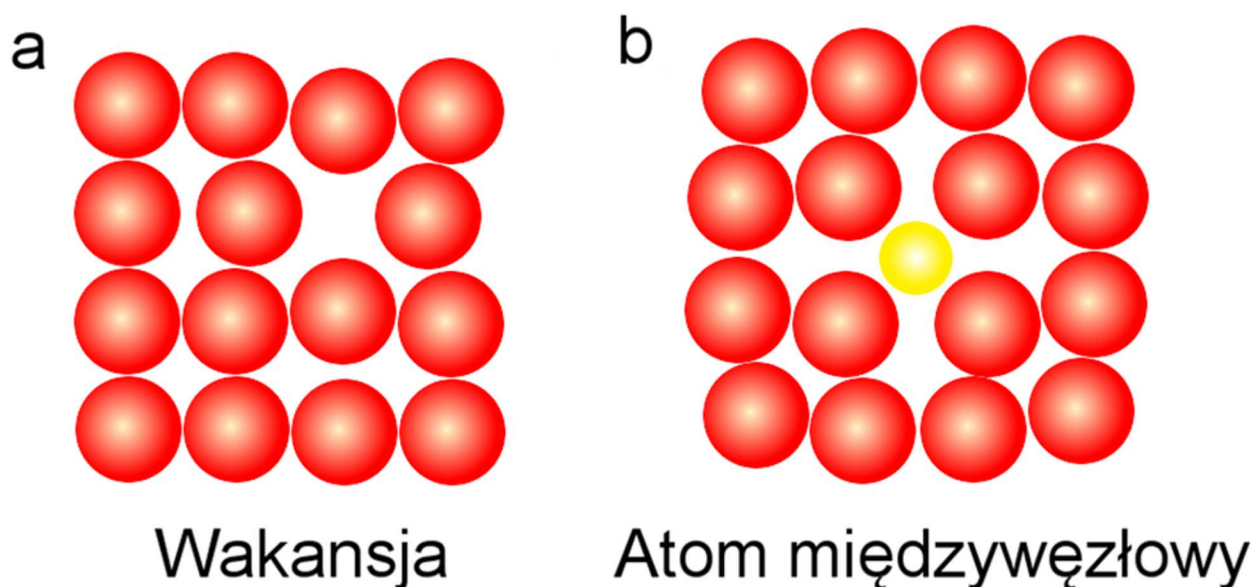
$$S = k_B \ln \Omega, \quad (1.3)$$

gdzie Ω oznacza liczbę mikrostanów układu a k_B stałą Boltzmanna. Mikrostan to taki stan układu, który na poziomie mikroskopowym różni się od innych stanów, jednak daje te same wartości makroskopowe, w szczególności te same wartości energii wewnętrznej. Jako przykład rozważmy dwuwymiarowy, jednoskładnikowy kryształ złożony z N atomów – po $\sqrt{N}$ w każdym wymiarze, którego komórka elementarna jest kwadratem, a atomy występują tylko w węzłach sieci – tj. w narożach każdej komórki. Dla idealnego kryształu istnieje tylko jeden możliwy stan – taki, w którym wszystkie atomy obecne są w węzłach sieci krystalicznej⁸. W takim wypadku entropia

⁷ Należy zaznaczyć, że dla układów posiadających powierzchnię, w obu równaniach z energii wewnętrznej U wyodrębnić można wyraz $\gamma_s A_s$, gdzie γ_s jest energią powierzchniową danej substancji na jednostkę powierzchni, a A_s powierzchnią [59].

⁸ Mowa o mikrostanach konfiguracyjnych, które zależą od położenia atomów lub cząsteczek kryształu w przestrzeni. W rzeczywistości do entropii wchodzi jeszcze wkład termiczny, opisujący liczbę mikrostanów związanych z wibracyjnymi poziomami energetycznymi każdego atomu w kryształ [58]. Dla N_x atomów znajdujących się w stanie podstawowym oraz N_y znajdujących się w stanie wzbudzonym, wkład do entropii termicznej wynosić będzie $\binom{N_x + N_y}{N_y}$.

układu wynosi 0 i nie daje żadnego wkładu do entalpii swobodnej. Podobnie, w temperaturze zera bezwzględnego, wyraz TS w równaniu (1.2) będzie się zerował i entalpia swobodna G będzie tylko od energii wewnętrznej U . Wynika z tego, że w zerowej temperaturze najstabilniejszą formą materii są idealne kryształy. Jednakże, dla $T \neq 0$, wkład od entalpii swobodnej pochodzący z entropii będzie istotny. Zakładając, że rozważany kryształ jest defektowany oraz że jedynym rodzajem defektów są wakansje – tj. luki po brakujących atomach – to dla x wakansji, liczba mikrostanów wynosić będzie $\binom{N}{x}$. Dla $N \gg 1$ wartość dwumianu będzie szybko rosła wraz z wartością x . A zatem, wraz z rosnącą liczbą defektów rosnąć będzie entropia układu, a maleć będzie entalpia swobodna. Wynika z tego, że im silniej układ jest zdefektowany, tym powinien być stabilniejszy. Maksymalizując dwumian Newtona można wysnuć wniosek, że optymalna liczba wakansji równa jest w przybliżeniu połowie liczby węzłów sieci. Z punktu widzenia minimalizacji entalpii swobodnej G nie jest to jednak prawda. Obecność defektów zwiększa co prawda entropię układu, zwiększa jednak również jego energię wewnętrzną. A zatem minimalna entalpia swobodna jest osiągnięta dla liczby defektów dużo mniejszej niż połowa liczby węzłów sieci. Tym niemniej, w niezerowej temperaturze, entropia będzie dawała istotny przyczynek do entalpii swobodnej, w wyniku czego stanem stabilnym dla każdego kryształu jest stan przynajmniej w pewnym stopniu zdefektowany. Oprócz wakansji, zilustrowanej schematycznie na Rys. 1.3a, częstym typem defektu jest także atom międzywęzłowy (Rys. 1.3b).

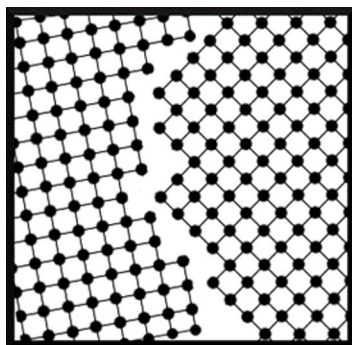


Rys. 1.3. Dwa podstawowe typy defektów sieci krystalicznej: a – wakansja, b – atom międzywęzłowy.

Skoro istnienie defektów wynika z niezerowej temperatury, to w temperaturze bliskiej temperaturze topnienia danego materiału, będzie on silnie zdefektowany, a więc jego struktura będzie podobna do struktury amorficznej. Liczba defektów w strukturze przy danej temperaturze jest stała, jednak ma charakter dynamiczny – defekty nieustannie tworzą się i anihilują, a jedynie całkowita ich liczba się nie zmienia, a więc wartości funkcji termodynamicznych pozostają niezmiennie. Temperatura układu nie jest jednak jedynym czynnikiem, który wpływa na liczbę defektów w strukturze. Mogą się one pojawić na skutek przykładania siły nacisku lub naprężeń powstałych podczas hodowania⁹ próbek.

⁹ Hodowanie to fachowy termin oznaczający wytwarzanie kryształów. Choć dotyczy dowolnej techniki, najczęściej używany jest w odniesieniu do technik pozwalających uzyskać monokrystaliczne i mało zdefektowane próbki.

Jednym z defektów, prowadzących do relaksacji naprężeń powstających w kryształach, jest powierzchnia. Atomy powierzchniowe sąsiadują z mniejszą liczbą innych atomów w kryształach, co powoduje, że bariera energetyczna, którą musi pokonać atom, aby opuścić pozycję węzłową sieci krystalicznej jest mniejsza. Ułatwia to lokalną deformację kryształu tak, aby zminimalizować energię naprężeń. Jednak w kryształach makroskopowych – choć ich sumaryczna powierzchnia może wydawać się duża – stosunek atomów powierzchniowych do atomów objętościowych jest znikomy. A zatem, powierzchnia makroskopowego, idealnego kryształu jest niewystarczająca do zrelaksowania naprężeń w całym kryształach. Często skutkuje to wzrostem polikrystalicznym (ziarnistym) – kryształ nie rośnie w sposób jednolity, a raczej w postaci mikro- lub nanoziaren, pomiędzy którymi znajdują się granice ziaren (ang. *grain boundaries*) – małe puste przestrzenie, najczęściej grubości 1-3 warstw atomowych [60 str. 5-22, 61 str. 553-617]. W rezultacie, granice ziaren zwiększają powierzchnię kryształu, umożliwiającą relaksację naprężeń. Efekt jest tym bardziej prawdopodobny, im większe są naprężenia na granicy wzrastającej warstwy i podłoża [18 str. 72-101, 58 str. 87-113]. Te zaś zależą od tego, w jakich grupach przestrzennych krystalizuje podłoże i wzrastająca warstwa, od różnicy stałych sieci, a także od różnicy promieni atomów w podłożu i osadzonej na nim warstwie. Na przykład, szkło krzemionkowe (SiO_2) jest zwykle amorficzne [62], z wtrąceniami krystalicznymi należącymi do układu heksagonalnego lub trygonalnego, w którym krystalizuje kwarc [63]. Gdy na takie szkło osadza się srebro, które krystalizuje w układzie kubicznym, można spodziewać się wzrostu polikrystalicznego.

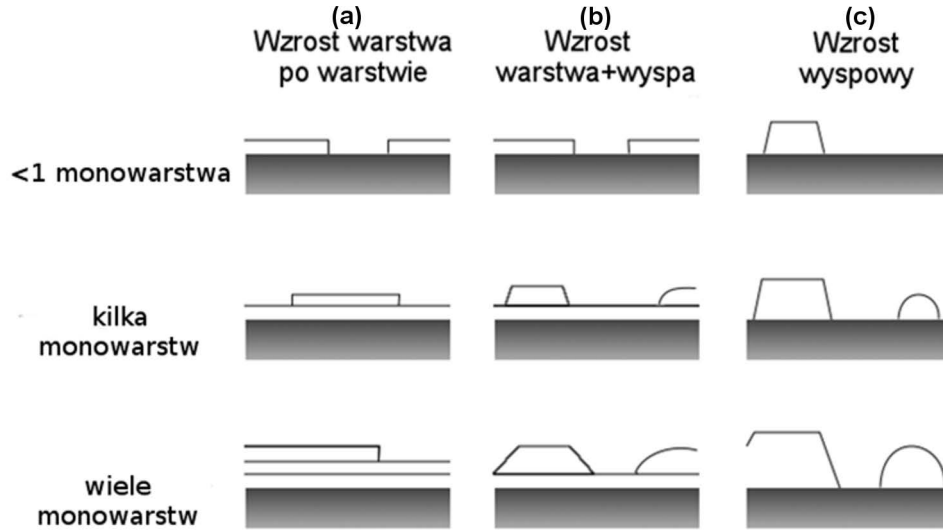


Rys. 1.4. Przykładowa granica ziaren kryształu tetragonalnego.

Przykładowa granica ziaren kryształu tetragonalnego pokazana jest na Rys. 1.4. W zależności od materiału i parametrów procesu jego wytwarzania, krystality mogą osiągać rozmiary od pojedynczych nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów i różnić się orientacją płaszczyzny krystalograficznej [64]. Choć w większości przypadków ziarna charakteryzować będzie ta sama sieć krystalograficzna, można dobrać warunki procesu wytwarzania w taki sposób, że w objętości danego materiału będą znajdować się ziarna o różnych odmianach krystalicznych, a nawet mieszanina ziaren o różnej krystaliczności i fazy amorficznej. Od tych czynników zależęć będzie rozmiar pustek (ang. *grain boundary voids*) [58 str. 103, 60 str. 79]

1.2 Wzrost warstwowy, wypowy i ziarnisty

Kwestie struktury krystalicznej i ziarnistości dotyczą zarówno nanowarstw jak i próbek objętościowych, jednak mają one zdecydowanie większe znaczenie dla struktur, których rozmiary przynajmniej w jednym wymiarze są mocno ograniczone – na przykład dla warstw o grubości poniżej 100 nm. Wyróżnia się trzy mody wzrostu cienkich warstw na płaskim podłożu, zilustrowane na Rys. 1.5 – wzrost warstwowy, wzrost wypowy oraz mod pośredni charakteryzujący się początkowym wzrostem warstwowym, który przeradza się w wzrost wypowy dla pokryć podłoża o grubości kilku monowarstw [18]. O tym, w jaki sposób wzrastają nanowarstwy decydują zależne od temperatury wzajemne oddziaływania pomiędzy adatomami (tj. atomami padającymi na powierzchnię podłoża w czasie wzrostu) warstwy hodowanej oraz podłożem, wynikające z tendencji do krystalizacji w określonych grupach przestrzennych, różnicy w rozmiarach atomów oraz różnicy stałych sieci.



Rys. 1.5. a – wzrost typu warstwa po warstwie (Franka-van der Merwe), b – wzrost typu warstwa + wyspa (Stransky’ego-Krastanova), c – wzrost wyspowy (Volmera-Webera). Rysunek wykonany na podstawie obrazu z pracy [18]

Odziaływania te mogą być opisywane za pomocą energii powierzchniowej γ na jednostkę powierzchni $\left(\frac{J}{m^2}\right)$. Zdefiniować można wielkość graniczną energii powierzchniowej:

$$\gamma_{Gr} = \gamma_w + \gamma_{p/w}, \quad (1.4)$$

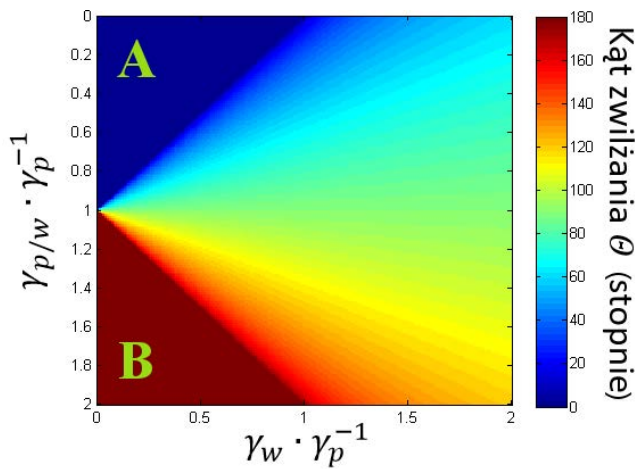
gdzie γ_w to energia powierzchniowa granicy warstwy i próżni, natomiast $\gamma_{p/w}$ to energia powierzchniowa granicy warstwy i podłoża. Dodatkowo zdefiniować można jako γ_p energię powierzchniową granicy podłoża i próżni. Jeżeli energia powierzchniowa hodowanej warstwy jest niewielka w porównaniu z energią powierzchniową podłoża ($\gamma_{Gr} < \gamma_p$), to adatomy hodowanej substancji formować będą kolejne gładkie i ciągłe warstwy atomowe na powierzchni podłoża [18] – mod Franka-van der Merwe. Jeżeli zaś $\gamma_{Gr} > \gamma_p$, adatomy hodowanej warstwy będą dążyły do zrelaksowania naprężeń, formując wyspowe struktury na powierzchni podłoża [18] – mod Volmera-Webera. Kąt θ zwilżania podłoża przez nanoszoną warstwę można opisać równaniem Younga [65]:

$$\theta = \arccos\left(\frac{\gamma_p - \gamma_{p/w}}{\gamma_w}\right). \quad (1.5)$$

Wartości γ_w i γ_p zależą od typu materiału i jego struktury i można je znaleźć w tabelach, np. [66]. Należy zaznaczyć, że formy krystaliczne wykazują zwykle dużo wyższą wartość energii powierzchniowej γ_w i γ_p niż formy amorficzne, a ponadto wartości te są różne dla różnych płaszczyzn krystalograficznych, a zatem proces wzrostu będzie zależał od tego, czy podłoże jest krystaliczne i jeżeli tak, to wzdłuż jakiej płaszczyzny zostało ścięte podłoże. Czynniki $\gamma_{p/w}$ opisujący energię granicy pomiędzy podłożem a hodowaną warstwą zależy przede wszystkim od niedopasowania sieci krystalicznych podłoża i hodowanej warstwy. Dla materiałów krystalizujących w tym samym układzie krystalograficznym, wkład ten można opisać równaniem [19]:

$$\gamma_{p/w} = \frac{\zeta(a_p - a_w)}{(1 - \nu)a_w}, \quad (1.6)$$

gdzie ζ to moduł Helmholtza sprężystości objętościowej (ang. *bulk modulus*), ν to liczba Poissona, a a_p i a_w to stałe sieci (wektory przesunięć prymitywnych) odpowiednio dla materiału podłoża i wzrastanej warstwy dla danego kierunku. Dla materiałów krystalizujących w tym samym układzie krystalograficznym, im większe niedopasowanie sieciowe, tym większe prawdopodobieństwo wystąpienia wzrostu wypowego w modzie Volmera-Webera. Należy także zauważyć, że w przypadku, w którym materiał podłoża i materiał wzrastany krystalizują w różnych układach krystalograficznych, czynnik $\gamma_{p/w}$ zawsze jest istotnie duży. Oznacza to, że wzrost w modzie Franka-van der Merwe uzyskać można praktycznie tylko dla substancji krystalizujących w tej samej lub podobnej grupie przestrzennej, co podłoże. Dużo częstsze jest więc obserwowanie modów Stransky'ego-Krastanova i Volmera-Webera. Dla modu Stransky'ego-Krastanova pierwsze kilka monowarstw hodowanej substancji osadza się na podłożu w sposób ciągły, odwzorowując sieć krystaliczną podłoża. Dla kolejnych warstw takie odwzorowanie spowodowałoby jednak wprowadzenie zbyt dużych naprężeń, dlatego od pewnej grubości adatomy formują struktury wypowe, w których w miarę oddalania się od podłoża naprężenia relaksują i wartość stałej sieci



Rys. 1.6. Zależność kąta zwilżania θ (w stopniach) od wartości γ_w (oś odciętych) i $\gamma_{p/w}$ (oś rzędnych). Wartości γ_w i $\gamma_{p/w}$ podane są w jednostkach γ_p . A – obszar o zerowym kącie zwilżania, B – obszar o półpełnym kącie zwilżania.

zbliża się do wartości odpowiadającej materiałowi objętościowemu. Oprócz dopasowania układów krystalograficznych i stałych sieci, należy tak dobierać materiał podłoża, aby miał większy współczynnik energii powierzchniowej niż materiał na nim nanoszony. Graficznie, zależność kąta zwilżania od parametrów γ_p , γ_w i $\gamma_{p/w}$ przedstawia Rys. 1.6. Gładkie warstwy (niskie kąty zwilżania) uzyskiwane są przede wszystkim dla małych wartości $\gamma_{p/w}$ w porównaniu z γ_p , a po drugie, dla małych wartości γ_w . W szczególności, jeżeli spełniona jest zależność $\gamma_{Gr} < \gamma_p$ kąt zwilżania jest zerowy (obszar A na Rys. 1.6). Jednakże, dla $\gamma_{p/w} > \gamma_p$, lepszą zwilżalność uzyskuje się dla większych wartości γ_w (por. obszar B na Rys. 1.6).

Zastosowanie podłoża o wysokiej energii powierzchniowej zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia wzrostu typu warstwa po warstwie w modzie Franka-van der Merwe [67], przynajmniej w początkowej fazie wzrostu. Dzieje się tak dlatego, że dla dużych energii powierzchniowych podłoża, energia desorpcji adatomu z powierzchni podłoża jest większa niż energia termiczna $k_B T$ ruchu atomu. W efekcie, ruch adatomu padającego na podłoże jest mocno ograniczony [25, 68]. Dla niskich energii powierzchniowych podłoża lub dla podwyższonych temperatur podłoża w procesie wzrostu, energia ruchu termicznego adatomów jest wyższa niż energia ich desorpcji z powierzchni, a zatem mogą one swobodnie migrować po podłożu, formując struktury o minimalnej energii. W efekcie, dla niskich wartości γ_p lub wysokich temperatur wzrostu, zwykle obserwuje się wzrost wypowy w modzie Volmera-Webera. W praktyce do wyznaczenia modu wzrostu często stosuje się fenomenologiczne pojęcie temperatury homologowej T_h (ang. *homologous temperature*), pośrednio opisującej relację energii kinetycznej adatomu do energii jego desorpcji z podłoża [25, 68, 69]:

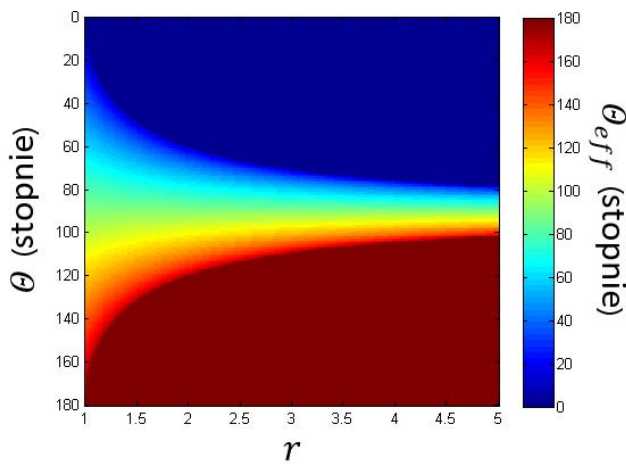
$$T_h = \frac{T_p}{T_T}, \quad (1.7)$$

gdzie T_p to temperatura podłoża, a T_T to temperatura topnienia materiału hodowanego¹⁰.

¹⁰ Ważne, aby wartość T_T była określona dla materiału objętościowego, gdyż dla cienkich warstw, ich temperatura topnienia jest znacznie niższa [70]. Zarówno wartości T_p jak i T_T powinny być wyrażone w kelwinach.

Za graniczną wartość uznaje się $T_h = 0,3$ powyżej której obserwuje się wzrost wypowy [25]. Sama znajomość wartości γ_w, γ_p i T_h to jednak zbyt mało, żeby określić mod wzrostu nanowarstwy. Kolejnym czynnikiem, istotnie wpływającym na mod wzrostu cienkich warstw, jest chropowatość podłoża. Opisuje to prawo Wenzla [71]:

$$\theta_{eff} = \arccos(r \cdot \cos \theta), \quad (1.8)$$



Rys. 1.7. Zależność efektywnego kąta zwilżania θ_{eff} (w stopniach) od współczynnika r (oś odciętych) i kąta zwilżania θ w stopniach (oś rzędnych).

gdzie θ_{eff} to rzeczywisty kąt zwilżania powierzchni podłoża przez nanoszony materiał, θ to kąt zwilżania powierzchni podłoża przez nanoszony materiał przy założeniu, że granica ośrodków jest idealnie płaska, natomiast r to stosunek rzeczywistej powierzchni do powierzchni płaskiej granicy ośrodków. Ponieważ zawsze $r \geq 1$ to analizując przebieg funkcji $\arccos(r \cdot \cos \theta)$ (Rys. 1.7) można dojść do wniosku, że chropowata powierzchnia wzmacnia naturalne tendencje materiału do wzrostu w określonym modzie. Dla materiałów wykazujących niski kąt zwilżania θ , θ_{eff} będzie się zmniejszał wraz ze wzrostem r , natomiast dla materiałów o wysokim kącie zwilżania θ będzie odwrotnie.

W przypadku modów Volmera-Webera i Stransky'ego-Krastanova, wzrost wysp obserwuje się jedynie do pewnej grubości hodowanej warstwy. Powyżej pewnej grubości krytycznej, hodowana warstwa zaczyna osadzać się na całej powierzchni podłoża, pomimo wynikających z tego naprężeń. Naprężenia są jednak relaksowane przez istnienie struktury ziarnistej, przy czym im większe naprężenia, tym mniejsze ostatecznie są ziarna i więcej granic ziaren [19]. W efekcie, wzrastane warstwy charakteryzują się wysoką chropowatością powierzchni, nawet, jeżeli podłoże jest gładkie. Aby zminimalizować ten efekt – a także, aby promować wzrost w modzie Franka-van der Merwe, stosuje się kilka różnych technik. Najprostszą z nich jest chłodzenie podłoża w trakcie procesu. Powoduje to obniżenie temperatury homologowej opisanej równaniem (1.7), w związku z czym energia desorpcji adatomu z podłoża zaczyna dominować nad jego energią kinetyczną [25]. Ogranicza to ruch adatomów po powierzchni podłoża, hamując wzrost ziarnisty i wygładzając powierzchnię hodowanej warstwy, o ile samo podłoże jest gładkie. Innym sposobem na uzyskanie podobnych efektów jest nanoszenie warstw z bardzo wysokimi szybkościami. W rezultacie, adatomy na powierzchni podłoża, choć charakteryzują się wyższą energią termiczną niż energia desorpcji z podłoża – przez co mają teoretycznie wysoką dyfuzyjność – nie migrują na podłożu, gdyż zasięg migracji jest ograniczony strumieniem kolejnych adatomów.

Jednakże, najpopularniejszym sposobem promowania wzrostu w modzie warstwa po warstwie i dzięki temu wygładzania powierzchni hodowanej warstwy jest stosowanie ultracienkich (<5 nm) warstw zwilżających na granicy podłoże-nanoszona nanowarstwa [72]. Energia powierzchniowa γ_p dla najpowszechniej wykorzystywanych podłoży krzemionkowych jest niska, ponieważ podłoża te są amorficzne. Dla SiO_2 wartość ta wynosi zwykle poniżej $0,35 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ [73], natomiast wartości energii powierzchniowej dla metali są dużo wyższe. Na przykład dla srebra, wartości te wahają się w zakresie od $1,12 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ do $1,29 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$, a dla złota od $1,50 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ do $1,79 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ [66]. A zatem, mając na uwadze zależność (1.4) można spodziewać się, że zarówno złoto jak i srebro będą wzrastać na podłożu krzemionkowym w modzie wypowym. Jeżeli jednak powierzchnię SiO_2 przed osadzeniem złota lub srebra pokryje się cienką, ale ciągłą i gładką warstwą trzeciego materiału, wtedy

nie należy brać pod uwagę wartości γ_p dla podłoża, ale dla tego właśnie materiału. Jeżeli więc ten trzeci materiał – zwany warstwą zwilżającą¹¹ – będzie charakteryzował się większą energią powierzchniową niż nanowarstwa osadzana na nim, to jego zastosowanie powinno promować wzrost w modzie Franka-van der Merwe, wygładzając ostatecznie powierzchnie hodowanej na nim warstwy. Jednakże, nawet jeżeli warstwa zwilżająca nie jest ciągła – a raczej uformuje na powierzchni podłoża wyspy, stosowanie materiału zwilżającego może znacząco wpływać na charakter wzrostu docelowej warstwy. Mod Franka-van der Merwe obserwowany jest wtedy, gdy spełniona jest następująca zależność [67]:

$$\gamma_{p/w} + \gamma_z < \gamma_w + \gamma_{p/z}, \quad (1.9)$$

gdzie γ_z to energia powierzchniowa warstwy zwilżającej a $\gamma_{p/z}$ to energia granicy podłoża i warstwy zwilżającej.

Powyższe rozważania dotyczyły sytuacji, w których ani atomy podłoża, ani atomy w warstwach zwilżających nie tworzą wiązań chemicznych z atomami warstwy wzrastanej. W przypadku, gdy materiał warstwy zwilżającej tworzy wiązania kowalencyjne z materiałem osadzonym, zaobserwuje się znaczne wygładzenie powierzchni, gdyż energia potrzebna do zerwania wiązania kowalencyjnego jest dużo wyższa niż energia potrzebna do przełamania oddziaływania van der Waalsa, w wyniku czego atomy łatwiej przywierają do powierzchni [65, 74]. Dla srebra i złota zostały dotychczas zaproponowane warstwy zwilżające z m.in. Ge, Cr, Ni, Ti, Cu, a nawet substancji organicznych [20-36]. Spośród nich, miedź i german krystalizują dokładnie w tej samej grupie przestrzennej, co srebro i złoto ($Fm\bar{3}m$) i z tego powodu mogą wygładzać powierzchnię metalu nawet o rząd wielkości [20, 26, 29].

1.3 Sieć prosta i sieć odwrotna

Dla każdej sieci krystalicznej można wyznaczyć komórkę elementarną, którą w N wymiarach charakteryzuje N wektorów przesunięć prymitywnych, rozpinających całą przestrzeń. Przestrzeń taka nosi nazwę przestrzeni rzeczywistej – gdyż węzły sieci krystalicznej (zwanej także siecią prostą) odpowiadają rzeczywistym położeniom atomów w przestrzeni. Transmisyjna mikroskopia elektronowa pozwala na zobrazowanie sieci prostej w przestrzeni rzeczywistej. Jednakże jest to technika niezwykle kosztowna, a przygotowanie próbek jest w niej trudne. Ponadto, w fizyce ciała stałego operowanie w przestrzeni rzeczywistej jest często niewygodne, gdyż nie daje informacji o energii nośników w kryształach. Dlatego wprowadza się pojęcie przestrzeni odwrotnej, będącej wynikiem transformacji Fouriera przestrzeni rzeczywistej.

Dla fizyków przekształcenie Fouriera nie jest jedynie wygodną operacją matematyczną, ale stanowi przejście pomiędzy przestrzeniami różnych wielkości opisujących dane obiekty fizyczne. Na przykład, w fizyce fal lub optyce fourierowskiej, transformacja Fouriera oznacza przejście pomiędzy opisem zależności amplitudy i fazy fali w czasie lub przestrzeni, a opisem dającym informację o składowych częstościach lub częstościach przestrzennych fali – przejście z dziedziny czasu do dziedziny częstotliwości. W odniesieniu do fizyki ciała stałego i struktur krystalicznych, przekształcenie Fouriera oznacza przejście pomiędzy przestrzenią rzeczywistą położenia i przestrzenią odwrotną pędów elektronów. Tak jak każdemu zestawowi współrzędnych w przestrzeni rzeczywistej odpowiada pewne położenie w tej przestrzeni, tak każdemu zestawowi współrzędnych w przestrzeni odwrotnej odpowiada wektor falowy elektronów w kryształach. Transformacji przestrzeni rzeczywistej w przestrzeń odwrotną towarzyszy transformacja sieci krystalicznej – zwanej siecią prostą – w sieć odwrotną. Sprowadza się to do przekształcenia wektorów przesunięć prymitywnych sieci prostej na wektory sieci odwrotnej w następujący sposób [75]:

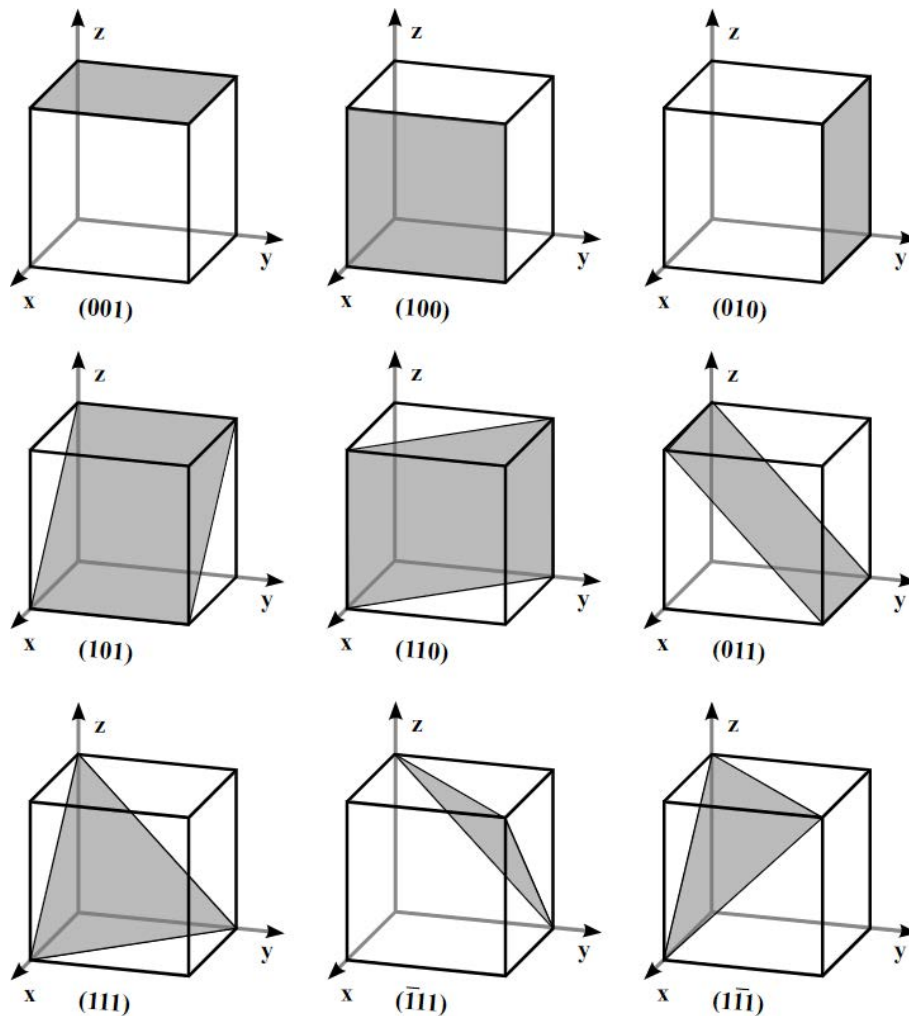
¹¹ Spotyka się też określenie surfaktant, które zostało przejęte z chemii koloidów, nie jest ono jednak ściśle poprawne.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (1.10)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad (1.11)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}, \quad (1.12)$$

gdzie $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ oznaczają wektory sieci prostej, a $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ oznaczają wektory sieci odwrotnej. Każdemu węzłowi sieci odwrotnej o współrzędnych hkl odpowiada rozdzina płaszczyzn w sieci prostej o indeksach Millera (hkl) [76]. Szczegóły przedstawia Rys. 1.8. Ponieważ sieć odwrotna jest wynikiem przekształcenia Fouriera sieci prostej, to znając sieć odwrotną, można wykonać odwrotną transformację Fouriera i uzyskać dzięki temu sieć prostą. Operowanie na sieci odwrotnej jest więc równoznaczne z operowaniem na sieci prostej. Zaletą operowania na sieci odwrotnej polega jednak na tym, że jej doświadczalne wyznaczenie jest o wiele łatwiejsze, niż wyznaczenie sieci prostej. Wynika to np. z faktu, że dyfrakcja promieni X na sieci krystalicznej obrazuje sieć odwrotną kryształu.



Rys. 1.8. Płaszczyzny krystalograficzne o różnych indeksach Millera zobrazowane wewnątrz komórki elementarnej dla sieci tetragonalnej. Obraz wykorzystany na licencji Creative Commons¹² Kreska nad cyfrą oznacza znak minus. Płaszczyzna o indeksach (hkl) może zostać zdefiniowana, jako płaszczyzna prostopadła do wektora o współrzędnych $\begin{bmatrix} h & k & l \end{bmatrix}$ i przecinająca ten wektor w punkcie wyznaczonym przez dowolną całkowitą wielokrotność tego wektora. A zatem, indeksy hkl wyznaczać będą całą rodzinę płaszczyzn, tym gęściej rozłożonych im wyższe są wartości indeksów Millera.

¹² By Miller_Indices_Cubes.svg: *Indices_miller_plan_exemple_cube.png: Cdang derivative work: McSush (talk) derivative work: Paco00002 (talk) - Miller_Indices_Cubes.svg, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9828215>

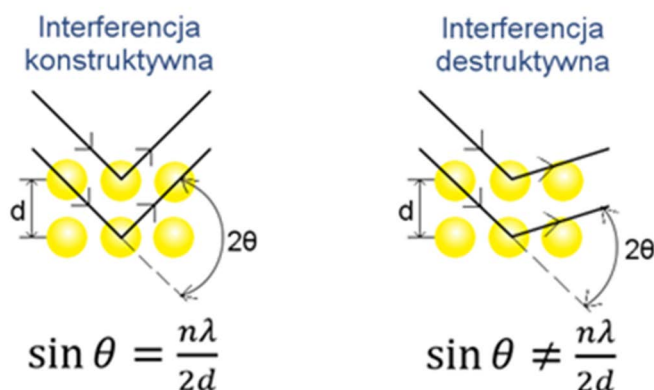
Długość fali promieniowania X jest zwykle porównywalna z odległościami pomiędzy dwoma najbliższymi atomami w strukturach krystalicznych. W przypadku najbardziej powszechnie stosowanego źródła miedziowego – Cu K_α – jest to 1,5418 Å. Oznacza to, że fala ta oddziałuje z ośrodkiem nie w sposób efektywny, odczuwając uśredniony potencjał od wszystkich atomów, jak ma to miejsce dla fal z zakresu widzialnego – a raczej oddziałuje z każdym atomem oddzielnie. Dodatkowo, ponieważ energia typowej wiązki promieniowania X jest znacznie wyższa od energii elektronów walencyjnych w dowolnym atomie, takie elektrony mogą być traktowane, jako nośniki swobodne. W związku z tym, oddziaływanie fotonu X zarówno z rdzeniem atomowym, jak i z takim elektronem walencyjnym może być interpretowane, jako rozpraszanie Thomsona. W takim wypadku, natężenie promieniowania rozproszonego dane jest wzorem [77]:

$$I = I_0 \left(\frac{q^2}{m^2 c^4} \right) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (1.13)$$

gdzie I_0 to natężenie wiązki padającej, θ to kąt ugięcia wiązki, q to ładunek, c to prędkość fali elektromagnetycznej w próżni, a m to masa ładunku. Ponieważ natężenie promieniowania rozproszonego zależy od odwrotności masy ładunku w kwadracie, wkład od rdzeni atomowych jest zanedbywalnie mały w porównaniu z wkładem od elektronów. A zatem, rozpraszanie promieni X na atomach można uznać za tożsame z rozpraszaniem na elektronach walencyjnych. O ile w przypadku oddziaływania pojedynczego fotonu X z atomem można mówić o rozpraszaniu, o tyle w przypadku ciągłego źródła promieniowania należy skorzystać z teorii dyfrakcji. W tym przypadku, każdy atom w ośrodku, na który pada promieniowanie X, stanowi źródło fali sferycznej. Dla nieregularnego rozłożenia atomów w przestrzeni – jak to ma miejsce w przypadku ciał amorficznych – interferencja tych fal nie daje żadnego charakterystycznego widma dyfrakcyjnego. Natomiast gdy atomy są ułożone w przestrzeni w sposób regularny, jak ma to miejsce w przypadku ciał krystalicznych, istnieją pewne kierunki, dla których fale sferyczne interferują konstruktywnie, natomiast w pozostałych kierunkach obserwowana jest interferencja destruktywna. Konstruktywna interferencja zachodzi dla takich kątów ugięcia θ , dla których różnica dróg optycznych wiązek ugiętych od dwóch atomów spełnia warunek Bragga [78]:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (1.14)$$

gdzie λ oznacza długość fali wiązki elektromagnetycznej, d to odległość pomiędzy dwiema równoległymi płaszczyznami atomowymi, na których zachodzi ugięcie wiązki, a n jest dowolną liczbą naturalną ograniczoną od góry warunkiem, że $\sin \theta$ nie może być większy od jedności. Dobrze ilustruje to Rys. 1.9.



Rys. 1.9. Gdy iloczyn kosinusa kąta ugięcia i dwukrotności odległości międzypłaszczyznowej w kryształ jest całkowitą wielokrotnością długości fali, następuje interferencja konstruktywna. Rysunek wykonany na podstawie obrazu dostępnego na licencji Creative Commons¹³.

¹³ By Loi_de_bragg.png: User:Cdang derivative work: Gregors (talk) - Loi_de_bragg.png, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14524146>

W przypadku dyfrakcji na niewielkiej liczbie atomów następuje interferencja niewielkiej liczby fal, co skutkuje gładkimi ekstremami i łagodnymi zboczami w widmie dyfrakcyjnym. Skoro jednak w kryształach liczba atomów dających wkład do dyfrakcji jest duża, w praktyce obserwuje się ostre maksima w kierunkach spełniających warunek Bragga oraz słaby sygnał we wszystkich pozostałych [79]. W rezultacie, na płaskim detektorze obserwowane są refleksy w miejscach, gdzie znajdują się węzły w dwuwymiarowym przekroju sieci odwrotnej kryształu. Niektóre z refleksów są wygaszone, co zależy od symetrii struktury krystalicznej badanego materiału. Wzór dyfrakcyjny zależy także od orientacji krystalicznej próbki względem wiązki oraz odległości ekranu od próbki. Dyfrakcja promieni rentgenowskich jest użytecznym narzędziem dla wyznaczania struktury krystalicznej materiałów. Współcześnie jednak równie często stosuje się tę technikę do badania próbek, w których struktura krystaliczna jest *a priori* znana. Wtedy widmo dyfrakcyjne służy do określenia orientacji płaszczyzn krystalograficznych w próbce względem padającej wiązki. W tym przypadku analiza może być ograniczona do detekcji w jednym wymiarze.

Wykorzystanie zjawiska dyfrakcji promieni rentgenowskich na strukturze kryształu pozwala na wyznaczenie jeszcze jednego parametru. Wspomniano już wcześniej, że im więcej atomów daje wkład do dyfrakcji w kryształach, tym węższe jest ekstremum w widmie zależności natężenia promieniowania od kąta ugięcia. A zatem, w przypadku struktury ziarnistej, gdzie krystality mają jednorodny rozmiar z przedziału od kilkunastu do kilkuset nanometrów, to z szerokości połowkowej piku dyfrakcyjnego (ang. *Full Width at Half-Maximum, FWHM*), wyznaczyć można średnią liczbę atomów w pojedynczym krystalicie, a więc pośrednio – rozmiary tego krystalitu. Zakładając, że ziarna mają w przybliżeniu kształt sferyczny, to średnia średnica krystalitu D może zostać opisana wzorem Debye'a-Scherrera [80]:

$$D = \frac{0,89\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}, \quad (1.15)$$

gdzie czynnik 0,89 to czynnik Debye'a.

1.4 Sieć krystaliczna a struktura energetyczna

Gdy dwa atomy są zbliżone na dostatecznie małą odległość, ich elektrony walencyjne oddziałują ze sobą, co może prowadzić do stworzenia wiązania chemicznego. W wyniku tworzenia wiązania, z pojedynczego poziomu energetycznego powłoki walencyjnej dla danego atomu, w dwuatomowej cząsteczce powstają dwa poziomy o różnej energii. Poziom o niższej energii nosi nazwę poziomu wiążącego i jest on w nienaładowanych cząsteczkach zawsze w pełni obsadzony elektronami, natomiast poziom o wyższej energii nosi nazwę poziomu antywiązącego, i – w zależności od konfiguracji elektronowych atomów w cząsteczce – może być częściowo obsadzony. Różnica energii pomiędzy tymi dwoma poziomami nosi nazwę przerwy energetycznej¹⁴. Dla rosnącej liczby atomów, cząsteczka taka będzie opisywana za pomocą coraz większej liczby poziomów energetycznych, które będą od siebie odseparowane o coraz mniejszą wartość energii. Dla bardzo dużej liczby atomów, poziomy energetyczne będą leżeć tak blisko siebie, że można je traktować jako ciągłe pasma. W ciele stałym, takie pasmo energetyczne, które jest w całości obsadzone elektronami, nosi nazwę pasma walencyjnego, a pasmo, które jest niecałkowicie obsadzone elektronami nosi nazwę pasma przewodnictwa. W izolatorach pasmo przewodnictwa jest nieobsadzone i dzieli je od pasma walencyjnego przerwa energetyczna, natomiast dla metali przerwa energetyczna znika i pasma przewodnictwa i walencyjne przekrywają się ze sobą.

Powyższy, prosty opis struktury energetycznej jest o tyle nieprecyzyjny, że w ogóle nie uwzględnia

¹⁴ W terminologii anglojęzycznej funkcjonują dwa pojęcia – *band gap* i *energy gap*. O ile pierwszy termin odnieść można jedynie do przerwy energetycznej dla półprzewodników, o tyle drugi ma sens ogólniejszy i stosuje się dla wielu układów, dla których istnieją niedostępne dla elektronów stany energetyczne. Dla obu pojęć istnieje wspólny polski odpowiednik „przerwa energetyczna”.

zależności energii elektronów w pasmach od ich wektora falowego (pędu). W rzeczywistości występuje pewna zależność dyspersyjna $E(\vec{k}_e)$, gdzie E oznacza energię dostępną dla elektronu o wektorze falowym $\vec{k}_e$. Wynika to z rozwiązania równania Schrödingera dla funkcji falowej elektronu o ogólnej postaci [81]:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1.16)$$

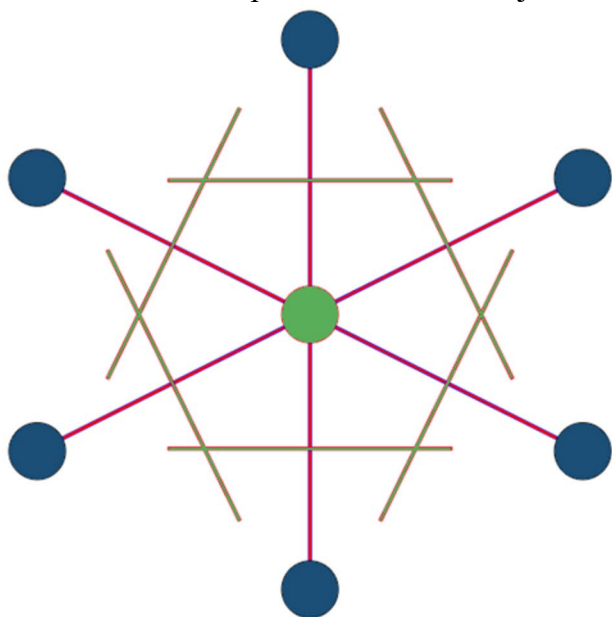
gdzie ψ to zależna od położenia funkcja falowa elektronu, E to energia własna tej funkcji falowej, a H to funkcjonal zwany hamiltonianem, przyjmujący postać [81]:

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right], \quad (1.17)$$

gdzie $\hbar$ oznacza zredukowaną stałą Plancka, m jest masą elektronu, a $V(r)$ oznacza zmienny w przestrzeni potencjał. Dla kryształu, potencjał ten jest periodyczny, a zatem rozwiązaniem równania Schrödingera jest rodzina fal Blocha postaci [18]:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}} u(\vec{r}), \quad (1.18)$$

gdzie $u(\vec{r})$ jest pewną funkcją periodyczną. A zatem, wyznaczone z równania Schrödingera energie elektronów periodycznie zależą od ich wektorów falowych. Ponieważ jednak wektory falowe elektronów w kryształach reprezentowane są przez współrzędne punktów w przestrzeni odwrotnej, można zależność $E(\vec{k}_e)$ zastąpić zależnością $E(\vec{r}_{odw})$, gdzie $\vec{r}_{odw}$ oznacza wektor determinujący położenie punktu w przestrzeni odwrotnej. Wykreślenie tej zależności jest jednak niezwykle trudne, gdyż wymaga czterowymiarowych wykresów. W związku z tym, popularną techniką wykreślenia tej zależności jest wykorzystanie pierwszej strefy Brillouina. Jest to komórka typu Wignera-Seitza skonstruowana w przestrzeni odwrotnej. Komórkę Wignera-Seitza można skonstruować w dowolnej



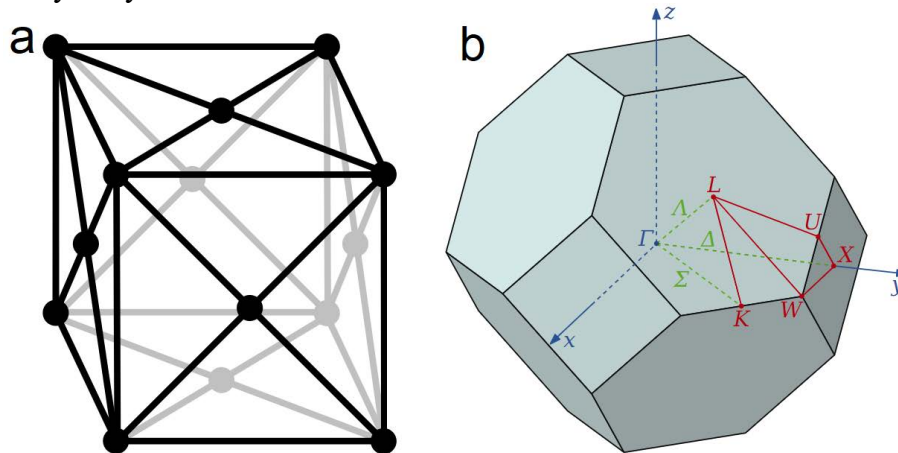
Rys 1.10 Konstrukcja komórki Wignera-Seitza na przykładzie sieci dwuwymiarowej. Zielony punkt – węzeł centralny. Niebieskie punkty – węzły sąsiadujące. Komórka Wignera-Seitza ograniczona jest przez zielone linie i ich punkty przecięcia. Rysunek wykonany na podstawie obrazu na licencji Creative Commons¹⁶.

przestrzeni w następujący sposób: jeden z węzłów sieci łączy się odcinkami z innymi sąsiadami. Następnie w połowie każdego z takich odcinków przeprowadza się płaszczyznę (lub prostą w przypadku sieci dwuwymiarowych) prostopadłą. Komórka Wignera-Seitza jest ograniczona przez wyznaczone płaszczyzny (lub proste) oraz linie (lub punkty) ich przecięcia. Przykładową konstrukcję komórki Wignera-Seitza ukazuje Rys.1.10. Jeżeli odcinki zostały przeprowadzone pomiędzy najbliższymi sąsiednimi węzłami sieci, to taka komórka spełnia kryteria komórki elementarnej i w przestrzeni odwrotnej nazywana jest pierwszą strefą Brillouina, lub w skrócie strefą Brillouina. Każdy punkt leżący poza tą strefą odpowiada jakiemuś punktowi leżącemu wewnątrz tej strefy, dlatego wystarczy określić zależność $E(\vec{r}_{odw})$ wewnątrz strefy Brillouina, żeby znać ją dla całego kryształu. Strefa ta ma różny kształt zależnie od typu sieci Bravais, jak również od typu komórki elementarnej¹⁵.

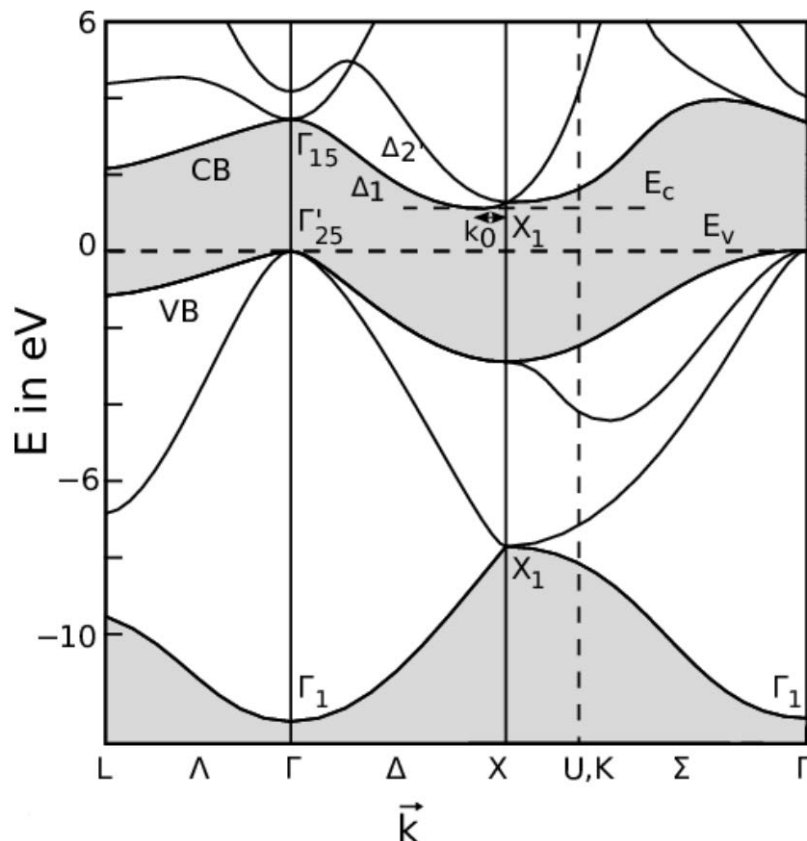
¹⁵ Dla niektórych rodzajów sieci Bravais możliwe jest wybranie więcej niż jednego rodzaju komórki elementarnej. W szczególności, można wybrać takie komórki, dla których atomy leżą nie tylko w wierzchołkach komórki.

¹⁶ By Wigner-Seitz-Zelle.png: Original uploader was Kricki at de.wikipedia (Original text : Christian Nölleke) derivative work: Hazmat2 (talk) - This file was derived from: Wigner-Seitz-Zelle.png;, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=18187285>

Rys. 1.11 przedstawia komórkę elementarną typu FCC (ang. *Face-Centered Cubic*), czyli komórkę sieci kubicznej, w której atomy znajdują się nie tylko w narożach sześcianu, ale także na środkach ciężkości jego ścian (Rys. 1.11a) oraz odpowiadającą jej pierwszą strefę Brillouina (Rys. 1.11b). Na rysunku zaznaczono i podpisano literami pewne charakterystyczne punkty. Dzięki ich oznaczeniu, można wykreślić zależność $E(\vec{r}_{odw})$ wzdłuż linii łączących te punkty, co daje się przedstawić na dwuwymiarowym wykresie.



Rys. 1.11. a - sześcienna komórka elementarna centrowana na ścianach (ang. *Face-Centered Cubic*, *FCC*) oraz b – odpowiadająca tej sieci strefa Brillouina. Literami Γ , L, K, U, W, X zaznaczono charakterystyczne punkty strefy Brillouina. Obrazy wykorzystane na licencji Creative Commons^{17, 18}.



Rys. 1.12. Zależność poziomów energetycznych od wektora falowego elektronów w kryształie krzemu, pokazana wzdłuż linii łączących charakterystyczne punkty strefy Brillouina. Na szaro zaznaczono przedziały energii niedostępne dla elektronów. VB – pasmo walencyjne, CB – pasmo przewodnictwa. E_v – energia wierzchołka pasma walencyjnego, E_c – energia dna pasma przewodnictwa. Rysunek pochodzi z pracy [82].

¹⁷ By Original PNGs by Daniel Mayer and DrBob, traced in Inkscape by User:Stannered - Cubic, face-centered.png: Lattice face centered cubic.svg, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1735631>

¹⁸ By Inductiveload - Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3999372>

Przykładowa zależność $E(\vec{r}_{odw})$ dla krzemu o strukturze FCC znajduje się na Rys. 1.12. Widać, że wielkość różnicy energii pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa jest różna w zależności od punktu w strefie Brillouina. Sam krzem jest przykładem dość nietypowego materiału o skośnej przerwie energetycznej – najwyższy poziom w paśmie walencyjnym i najniższy poziom w paśmie przewodnictwa nie występują dla tego samego punktu w strefie Brillouina. Z tego powodu, padający na ten materiał foton nie może dokonać wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa bez dodatkowej emisji lub absorpcji fononu z sieci krystalicznej, który skompensowałby różnicę wektorów falowych elektronu przed i po wzbudzeniu. Jednak procesy z wykorzystaniem fononów są mało prawdopodobne, dlatego półprzewodniki o przerwie skośnej charakteryzują się dużo niższymi współczynnikami absorpcji od półprzewodników o przerwie prostej, dla których wierzchołek pasma walencyjnego i dno pasmo przewodnictwa występują w tym samym punkcie strefy Brillouina, dzięki czemu przejścia międzypasmowe nie wymagają interakcji z fononami [83]. Podobnie, elektron znajdujący się już w paśmie przewodnictwa półprzewodnika o przerwie skośnej będzie miał małe prawdopodobieństwo wyświecenia fotonu, dlatego czas życia ekscytonów (czyli wzbudzonych elektronów w paśmie przewodnictwa związanych siłami kulombowskimi z dziurami w paśmie walencyjnym, nazywanych też „parami elektron-dziura”) w półprzewodnikach o przerwie skośnej jest dłuższy niż w przypadku półprzewodników o przerwie prostej [83]. Należy jednak wspomnieć, że dla energii fotonów odpowiadających długości fali z przedziału głębokiego nadfioletu, może zajść przejście proste w dowolnym punkcie strefy Brillouina, bez względu na typ przerwy w półprzewodniku.

Rozdział 2

Migracja atomów w ciałach stałych

Próba opisu zjawisk migracji atomów w ciele stałym została podjęta przez Adolfa Ficka już w połowie XIX wieku [84]. Zaproponowane przez niego prawo dyfuzji podaje zależność na strumień przepływających indywiduów chemicznych:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = -D \frac{\partial C}{\partial \vec{r}}, \quad (2.1)$$

gdzie J oznacza strumień cząstek, A jest powierzchnią, przez którą przepływają wybrane indywidua, dm jest różniczką ilości indywiduów, dt różniczką czasu, D zależnym od temperatury współczynnikiem dyfuzji, C jest koncentracją (stężeniem) danego indywiduum, natomiast wektor $\vec{r}$ określa położenie w przestrzeni. Jest to prosty, fenomenologiczny model, działający dobrze tylko w szczególnych przypadkach. Aby uzyskać definicję ścisłą, poprawną dla każdego układu, należy stężenie C zastąpić przez potencjał chemiczny danej substancji μ [58]:

$$J = -L \frac{\partial \mu}{\partial \vec{r}}, \quad (2.2)$$

wtedy współczynnik dyfuzji D zastępowany jest przez ogólny współczynnik proporcjonalności L . Potencjał chemiczny związany jest z aktywnością chemiczną następującą zależnością [85]:

$$\mu = \mu_\emptyset + N_{Av} k_B T \ln a, \quad (2.3)$$

gdzie $\mu_\emptyset$ to potencjał chemiczny w warunkach standardowych, N_{Av} to liczba Avogadro, zaś a to aktywność danej substancji. Zatem, strumień indywiduów można zdefiniować za pomocą ich aktywności w następujący sposób:

$$J = \frac{-LN_{Av}k_B T}{a} \frac{\partial a}{\partial \vec{r}}. \quad (2.4)$$

Aktywność a zależy od wielu czynników. Jednak w przypadku cieczy i gazów, dla niskich stężeń składnika mniejszościowego, $C \cong a$, a zatem wzór (2.1) może być z powodzeniem stosowany. Dla wysokich stężeń, a także w przypadku ciał stałych – w szczególności polikrystalicznych – należy zastosować równanie (2.4).

Równanie (1.2) definiuje entalpię swobodną całego układu ($G = U - TS + pV$). Związek między tą wielkością a potencjałami chemicznymi μ poszczególnych substancji jest następujący [58]:

$$G = \sum_{i,\xi} \mu_i^\xi N_i^\xi, \quad (2.5)$$

gdzie N oznacza liczbę atomów, a indeksy i oraz ξ numerują odpowiednio substancje składowe układu oraz fazy. A zatem, dla układu zamkniętego, w którym występuje tylko jedna faza, $d\mu$ będzie wprost proporcjonalne do dG . Różniczkując równanie (1.2) otrzymuje się:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp. \quad (2.6)$$

Dla ciał stałych, jeżeli ciśnienia nie są duże, $dV \cong 0$ [58]¹⁹. Przy stałym ciśnieniu i temperaturze równanie (2.6) upraszcza się do:

$$dG = dU - TdS. \quad (2.7)$$

Zmiana energii wewnętrznej U może zostać rozpisana na ciepło Q i pracę W :

$$dU = dQ + dW. \quad (2.8)$$

¹⁹ Dla układów, dla których stosunek powierzchni do objętości jest duży, w energii wewnętrznej U należy wyróżnić czynnik $\gamma_s A_s$ związany z energią powierzchni [59].

A zatem, zmiana entalpii swobodnej G determinująca kierunek i strumień przepływu indywiduów chemicznych w układzie zależęć będzie od:

- ciepła, które w układzie izolowanym przełożyłoby się na wzrost temperatury układu, ale w termostатовanym układzie zamkniętym zostanie bez zmiany temperatury wymienione z otoczeniem,
- energii wydzielonej w postaci pracy. Kwestią sporną pozostaje, jakie konkretne elementy składają się na tę część energii. Najprawdopodobniej dominującą częścią pracy jest energia wydzielona na relaksację odkształceń związanych z naprężeniami elastycznymi (ang. *elastic strain energy*) oraz plastycznymi (ang. *plastic strain energy*) [37, 86, 87], jak również zmiany wielkości powierzchni,
- członu entropowego, mówiącego o różnicy w liczbie mikrostanów układu w stanie początkowym i docelowym,

Wynika z tego ważny wniosek, że wyznaczając różnicę entropii oraz energii naprężeń, dla dwóch stanów rozkładu koncentracji indywiduów chemicznych w przestrzeni, można – z dokładnością do wyemitowanego lub zaabsorbowanego ciepła – określić kierunek przepływu tych indywiduów.

2.1 Dyfuzja i segregacja

Na podstawie istotnych monografii [58, 60, 61], poniżej przedstawione zostaną teoretyczne rozważania na temat warunków występowania procesów migracyjnych - dyfuzji i segregacji. W prostym, dwuskładnikowym układzie złożonym z substancji A i B entalpia swobodna dana jest wzorem [58]:

$$G = G_A \cdot \frac{N_A}{N_A + N_B} + G_B \cdot \frac{N_B}{N_A + N_B} + \Delta G^{mix}, \quad (2.9)$$

gdzie G_A oznacza entalpię swobodną układu zawierającego tylko cząsteczki substancji A, podobnie G_B to entalpia swobodna układu zawierającego tylko cząsteczki substancji B. N_A i N_B to odpowiednio liczba atomów substancji A i B w układzie, natomiast ΔG^{mix} to zmiana entalpii swobodnej towarzysząca procesowi mieszania. Z równań (2.6) i (2.7) wiadomo, że:

$$\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T\Delta S^{mix}, \quad (2.10)$$

gdzie ΔH^{mix} i ΔS^{mix} to odpowiednio entalpia mieszania i entropia mieszania. Entalpia mieszania zależy od wartości energii oddziaływania pomiędzy sąsiednimi atomami ϵ [88]:

$$\Delta H^{mix} = Z \left(\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right) \frac{N_A N_B}{(N_A + N_B)^2} = Z\omega \frac{N_A N_B}{(N_A + N_B)^2}, \quad (2.11)$$

Gdzie Z to liczba koordynacyjna atomów w kryształach, natomiast ω to tzw. parametr roztworu lub parametr stopu [88]. Współczynniki ϵ mogą przyjmować zarówno wartości dodatnie (co reprezentuje odpychające oddziaływanie pomiędzy atomami) jak i ujemne (oddziaływanie przyciągające). Od wzajemnej relacji pomiędzy wartościami ϵ zależy czy substancje A i B charakteryzują się skłonnością do mieszania (ujemna wartość ω), czy też nie (dodatnia wartość ω)²⁰. W ciałach stałych – a w szczególności w cienkich warstwach – główny wpływ na entalpię mieszania ma energia wynikająca z naprężeń lub odkształceń. [89]. Naprężenia i odkształcenia wynikają z różnic w wartościach energii powierzchniowych, różnych rozmiarów atomów lub cząsteczek tworzących mieszające się substancje oraz z ich tendencji do krystalizowania w różnych grupach przestrzennych, co wyrażone jest częściowo przez równanie (1.6). Dokładne wartości entalpii mieszania są jednak trudne do obliczenia. O ile stosunki atomowe oraz liczba koordynacyjna są parametrami znanymi dla danego układu, o tyle wyznaczenie wartości współczynników ϵ jest nietrywialne. Wymaga to bowiem skomplikowanych obliczeń numerycznych lub posiłkowania się innymi parametrami empirycznymi. Wartości ϵ_{AA} i ϵ_{BB} da się wyznaczyć na podstawie wartości energii powierzchniowych dla kryształów atomowych, jednakże ϵ_{AB} jest trudniejszy do uzyskania.

²⁰ Należy pamiętać, że o tym czy dojdzie do zmieszania substancji decyduje nie tylko entalpia, ale też entropia.

Entropia danego układu składa się z czynnika konfiguracyjnego oraz termicznego. Pierwszy z nich opisuje liczbę mikrostanów układu związaną z przestrzennym rozmieszczeniem atomów lub cząsteczek kryształu. Ponieważ dla układu wieloskładnikowego liczba defektów w kryształach jest zwykle dużo mniejsza od liczby atomów lub cząsteczek mieszających się substancji, to wkład do konfiguracyjnej entropii mieszania pochodzący od defektów można zaniedbać, a więc:

$$S_{konf}^{mix} \cong k_B \ln \binom{N_A + N_B}{N_A} = k_B \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}. \quad (2.12)$$

N_A i N_B nie oznaczają wszystkich cząstek substancji A i B w układzie, a tylko cząstki ulegające zmieszaniu, formujące roztwór stały (ang. *solid solution*).

Entropia termiczna związana jest z rozkładem wibracyjnych stanów energetycznych atomów lub cząsteczek w kryształach. Dla jednoskładnikowego monokryształu złożonego z atomów o dwóch tylko poziomach wibracyjnych – podstawowym i wzbudzonym, entropia termiczna wynosi:

$$S_{term} \cong k_B \ln \binom{N_\downarrow + N_\uparrow}{N_\uparrow} = k_B \ln \frac{(N_\downarrow + N_\uparrow)!}{N_\downarrow! N_\uparrow!}, \quad (2.13)$$

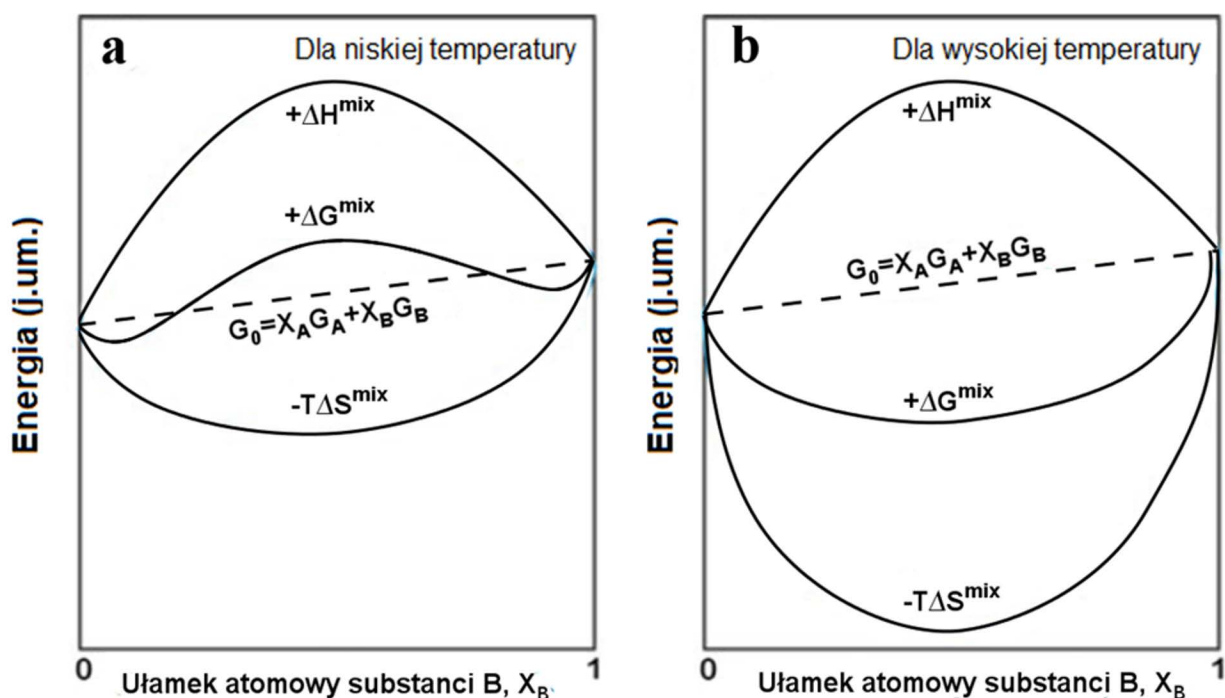
gdzie $N_\downarrow$ i $N_\uparrow$ oznaczają odpowiednio liczbę atomów w stanie podstawowym i wzbudzonym. Dla układów wieloskładnikowych oraz dla atomów o więcej niż dwóch dostępnych w danej temperaturze poziomach wibracyjnych, opis jest bardziej skomplikowany.

Zmiana entropii termicznej dla procesu mieszania wynika ze zmian temperatury układu podczas tego procesu – co ma znaczenie dla układów izolowanych – ale także ze zmian entalpii. Co więcej, zależność entropii termicznej procesu mieszania od zmian entalpii jest nieliniowa. Ponieważ układy analizowane w niniejszej pracy są układami zamkniętymi, a nie izolowanymi, można zaniedbać wkład do entropii termicznej pochodzący od ciepła wydzielonego w procesie migracji atomów. W związku z tym, w dalszych rozważaniach można ograniczyć się tylko do entropii konfiguracyjnej, zakładając, że:

$$\Delta S \cong \Delta S_{konf}. \quad (2.14)$$

Z równania (2.12) wynika, że entropia mieszania zawsze jest dodatnia, z maksimum dla $N_A = N_B = \frac{N_A + N_B}{2}$. Sugeruje to, że układ dąży w czasie do jednorodnego wymieszania składników. Istnieje jednak wiele substancji, które w pewnych proporcjach się nie mieszają. Wynika to z faktu, że oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami niektórych substancji jest silnie odpychające (wysoka, dodatnia wartość ϵ_{AB}), co daje duży, dodatni wkład do entalpii mieszania ΔH^{mix} . A zatem, proces dyfuzji zachodzi spontanicznie, bez dostarczania energii do układu, tylko gdy człon entalpowy jest niedodatni, lub też, gdy człon entalpowy jest dodatni, ale człon entropowy jest co do wartości bezwzględnej większy. Dla niektórych substancji, relacja pomiędzy entalpią mieszania ΔH^{mix} oraz entropią mieszania ΔS^{mix} może być na tyle skomplikowana, że dla pewnych stosunków ilościowych substancji ulegających mieszaniu, zmiana entalpii swobodnej towarzysząca procesowi mieszania ΔG^{mix} może być ujemna, a dla innych dodatnia, w związku z czym obserwuje się istnienie przerwy mieszalności (ang. *miscibility gap*) pokazanej na Rys. 2.1.

Znajomość entalpii swobodnej procesu migracji atomów daje wprawdzie informację o kierunku przebiegu tego procesu oraz o jego warunkach końcowych, nie daje natomiast informacji o kinetyce procesu. Strumień atomów przepływający przez daną powierzchnię zależy bowiem od różnicy entalpii swobodnej w danym punkcie, tj. od energii aktywacji skoku atomowego (ang. *atomic jumps*, *atomic walk* lub *random walk*), w którym atom przechodzi z jednej pozycji węzłowej na inną, z jednej pozycji międzywęzłowej na inną, lub też z pozycji węzłowej na międzywęzłową i na odwrót. Prawdopodobieństwo wykonania skoku atomowego przez dany atom – a zatem i częstotliwość wykonania udanego skoku atomowego Γ – dana jest wzorem [58]:



Rys. 2.1. Zależność wartości entalpii swobodnej G układu po uwzględnieniu poszczególnych wkładów w równaniach (2.9) i (2.10), w zależności od ułamka atomowego substancji B ($X_A + X_B = 1$) dla substancji o dodatniej entalpii mieszania. Linia przerywaną zaznaczono entalpię swobodną układu nie uwzględniając żadnych członów entalpii swobodnej mieszania, natomiast liniami ciągłymi oznaczono entalpię swobodną układu z uwzględnieniem poszczególnych wkładów: entalpowego ΔH^{mix} , entropowego $-T\Delta S^{mix}$ i pełnego ΔG^{mix} . Dla niskiej temperatury (rysunek a), w pewnym zakresie stosunków ułamków atomowych człon entalpowy dominuje i entalpia swobodna mieszania ma wartość dodatnią i dla tego zakresu można mówić o przerwie mieszalności. Dla wyższej temperatury (rysunek b), zaczyna dominować człon entropowy i entalpia swobodna mieszania jest ujemna dla każdego stosunku molowego. Rysunek wykonano na podstawie obrazu z pracy [58].

$$\Gamma = \nu e^{-\frac{E_{akt}}{N_A \nu k_B T}}, \quad (2.15)$$

gdzie E_{akt} to energia aktywacji a ν to częstość drgań atomów w modelu Debye'a. A zatem im większa energia aktywacji, tym mniejsza częstotliwość wykonanych skoków. Dla dyfuzji, można wprowadzić związek współczynnika dyfuzji D z energią aktywacji [58]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{akt}}{N_A \nu k_B T}}, \quad (2.16)$$

Energia aktywacji zależy od pracy związanej z tym, że atom, poruszając się na przykład z jednej pozycji międzywęzłowej w inną, musi rozciągnąć lokalnie sieć krystaliczną, co powoduje chwilowe naprężenie. A zatem, w zależności od promieni atomowych, od tego, z jakiej pozycji krystalicznej, do jakiej atom się porusza, a nawet, jakie jest otoczenie danego atomu, energia aktywacji jest różna. Z tego powodu, szybkość migracji atomów w pobliżu wakansji, najlepiej wielokrotnych, jest większa [58, 60, 61] niż z dala od wakansji. W szczególności, migracja atomów poprzez pozycje węzłowe jest dużo wolniejsza niż poprzez pozycję międzywęzłową, gdyż energia potrzebna do wypchnięcia innego atomu z jego pozycji węzłowej jest duża [58, 60, 61]. Z tego względu, przeskok danego atomu z jednej pozycji węzłowej na inną jest możliwy tylko wtedy, gdy w pobliżu znajduje się wakansja. Ponadto, w przypadku próbek ziarnistych, dyfuzja przez granice ziaren (ang. *grain boundary diffusion*) jest dużo szybsza niż do ich wnętrza [58, 60, 61]. Jest to spowodowane dwoma czynnikami. Po pierwsze, na granicach ziaren znajduje się dużo więcej wakansji niż w ziarnach, co przyspiesza migrację poprzez pozycje węzłowe. Po drugie, skok atomu obecnego na granicy ziaren charakteryzuje się zwykle niższą energią aktywacji, gdyż aby atom mógł przemieszczać się, musi rozciągnąć lokalną sieć krystaliczną w dużo mniejszym stopniu niż wewnątrz ziarna.

Powyższe rozważania dotyczyły dwóch niezmieszanych wcześniej ze sobą substancji. Wówczas gradient potencjałów chemicznych dla atomów obu substancji powodował dryf atomów w kierunku przeciwnym do gradientu koncentracji, a zatem dyfuzję, prowadzącą do ich wymieszania. Zupełnie inne zjawisko zachodzi w układzie dwuskładnikowym, który przez dostarczenie energii został doprowadzony do stanu, w którym substancje są doskonale wymieszane. Po schłodzeniu układ ten, w zależności od oddziaływań, może znajdować się w rejonie przerwy mieszalności (ang. *miscibility gap*), to znaczy w takim stanie, w którym ze względu na wartości ułamków atomowych substancji składowych, entalpia swobodna mieszania jest dodatnia. W takim wypadku ten sam mechanizm, związany z występowaniem gradientu potencjałów chemicznych – doprowadzi po czasie do rozseparowania tych substancji – innymi słowy, do segregacji.

W polikrystalicznym, wieloskładnikowym układzie, składającym się z jednej substancji większościowej, rozpuszczającej (ang. *solvent*) oraz wielu substancji mniejszościowych, rozpuszczonych (ang. *solute*), entalpia swobodna ma postać [60]:

$$G = G_{bulk} + \sum_{i,\phi} N_i^\phi (\mu_i^\phi - \mu_i^L), \quad (2.17)$$

gdzie G_{bulk} oznacza entalpię swobodną układu przed segregacją wyliczoną ze wzoru (2.9), i, ϕ numerują kolejno substancje mniejszościowe oraz konkretne granice ziaren. N_i^ϕ oznacza liczbę atomów danej substancji znajdującą się w konkretnej granicy ziaren, μ_i^ϕ to potencjał chemiczny atomów lub cząsteczek danej substancji mniejszościowej w konkretnej granicy ziaren, a μ_i^L to potencjał chemiczny atomów lub cząsteczek danej substancji mniejszościowej wbudowanych w sieć krystaliczną danego ziarna. Rozpatrywanie wielu substancji mniejszościowych jest niezwykle istotne w metalurgii, gdzie wytworzone stopy charakteryzują się istotną zawartością wielu substancji rozpuszczonych. W przypadku układów analizowanych w niniejszej pracy można ograniczyć się do pojedynczej substancji mniejszościowej. Ponadto, dla uproszczenia, można chwilowo założyć, że istnieje tylko jedna granica ziaren w rozważanym układzie – co jest równoważne wielu granicom ziaren o identycznych parametrach termodynamicznych. W takim wypadku równanie (2.17) można zapisać w postaci:

$$G = G_{bulk} + N_m^\phi (\mu_m^\phi - \mu_m^L), \quad (2.18)$$

gdzie indeks m oznacza substancję mniejszościową. Widać zatem, że segregacja jest spontanicznym, gdy $\mu_m^\phi < \mu_m^L$. Drugi wyraz w równaniu (2.18) jest także, z definicji, iloczynem energii danej granicy ziaren γ_ϕ oraz jej powierzchni A_ϕ [90-92]:

$$N_m^\phi (\mu_m^\phi - \mu_m^L) = \gamma_\phi A_\phi. \quad (2.19)$$

Donald McLean zaproponował następującą postać pochodzącego od atomów mniejszościowych (ang. *minority atoms*) wkładu do entalpii swobodnej układu [37]:

$$G = P_L \cdot E_L + P_\phi \cdot E_\phi - k_B T \ln \left(\binom{N_L}{P_L} \cdot \binom{N_\phi}{P_\phi} \right), \quad (2.20)$$

gdzie P_L i P_ϕ oznaczają liczby atomów substancji mniejszościowej odpowiednio w sieci krystalicznej ziaren oraz na granicach ziaren, E_L i E_ϕ to energie pojedynczego atomu mniejszościowego odpowiednio w sieci krystalicznej i na granicy ziaren, a N_L i N_ϕ to liczba pozycji węzłowych, jakie może zajmować atom odpowiednio w sieci krystalicznej i na granicy ziaren. Pierwsze dwa człony w równaniu (2.20) to człony entalpowe, natomiast trzeci człon jest związany z entropią konfiguracyjną. Człon entropowy jest zawsze niedodatni, a więc zawsze sugeruje częściową segregację atomów mniejszościowych ku granicom ziaren. Jednakże stopień segregacji mocno zależy od wartości N_L, N_ϕ, P_L, P_ϕ . Maksymalna wartość obu dwumianów Newtona danych pod logarytmem będzie osiągnięta dla $P_L = \frac{N_L}{2}$ oraz dla $P_\phi = \frac{N_\phi}{2}$. Ponieważ jednak liczba dostępnych pozycji węzłowych i międzywęzłowych dla atomów jest zwykle dużo większa niż liczba

atomów mniejszościowych w układzie zdolnych je zajmować, to rozważane dwumiany mają największą wartość dla jak największych wartości P_L i P_ϕ . Dodatkowo, ponieważ $P_L + P_\phi = const$, to zwiększanie wartości jednego dwumianu powoduje zmniejszanie wartości drugiego. W takim wypadku dominujący wkład do entropii ma ten dwumian, dla którego N jest większe. A zatem, im więcej pozycji na granicach ziaren dostępnych dla atomów mniejszościowych, tym więcej z nich będzie segregować do granic ziaren. Należy jednak zaznaczyć, że N nie oznacza wszystkich pozycji węzłowych i międzywęzłowych, w których atom mniejszościowy mógłby się teoretycznie znaleźć, a jedynie pozycje faktycznie dla niego dostępne. Oznacza to, że choć całkowita liczba pozycji węzłowych i międzywęzłowych w krystalicznym ziarnie jest zwykle dużo wyższa niż na granicy ziaren, to liczba faktycznie dostępnych pozycji dla atomów mniejszościowych na granicy ziaren N_ϕ może być wyższa niż N_L dla ziarna. Wynika to z faktu, że na granicy ziaren znajduje się dużo więcej wakansji niż w sieci krystalicznej w głębi ziarna [58]. Dzięki temu, dużo więcej pozycji węzłowych może być zajmowanych przez atomy mniejszościowe. Ponadto, z powodu większej liczby wakansji, energia aktywacji związana z przeskokiem atomowym z jednej pozycji węzłowej lub międzywęzłowej na inną jest dużo mniejsza. Segregacja będzie zatem zachodzić dla $N_\phi > N_L$ pod warunkiem, że człon entalpowy nie będzie hamował tego procesu. McLean [37] szacował, że zmiana entalpii procesu segregacji równa jest energii naprężeń elastycznych wyzwolonej podczas tego procesu. Można ją zapisać w postaci [60]:

$$\Delta H_{McLean}^{seg} = - \frac{24\pi\zeta_W Y_m r_W r_m (r_m - r_W)^2}{3\zeta_W r_W + 4Y_m r_m}, \quad (2.21)$$

gdzie ζ oznacza moduł Helmholtza sprężystości objętościowej (ang. *bulk modulus*), Y oznacza moduł Kirchhoffa sprężystości poprzecznej (ang. *shear modulus*), natomiast r to promień atomowy. W i m indeksują odpowiednio substancję większościową i mniejszościową. Analizując równanie (2.21) można zauważyć dwie rzeczy. Po pierwsze, zmiana entalpii wynikająca z tego równania jest zawsze ujemna, a zatem model ten zawsze sugeruje segregację atomów mniejszościowych do granic ziaren. Po drugie, zmiana ta jest tym większa, im większa różnica promieni atomowych obu pierwiastków w układzie. Nie ma jednak znaczenia, czy to atomy większościowe, czy mniejszościowe są tymi o większym promieniu. Można by więc pomyśleć, że im większa różnica promieni atomowych, tym reakcja przebiegnie szybciej. Nie jest to jednak zawsze prawda, ponieważ im większa różnica promieni atomowych, tym większa energia aktywacji wymagana do wykonania skoku atomowego, a zatem kinetyka takiego procesu może być wolniejsza. W zależności od doboru materiałów, wartość ΔH_{McLean}^{seg} może wahać się w przedziale od 10^{-22} do 10^{-18} J/atom²¹.

Dokonane przez McLeana założenie, że zmiana entalpii procesu segregacji równa jest energii naprężeń elastycznych wyzwolonej podczas tego procesu jest uzasadnione, ponieważ struktury ziarniste są zawsze naprężone [19, 25, 93], jednak wartości otrzymywane za pomocą równania (2.21) często znacznie odbiegają od wartości zmierzonych doświadczalnie. Z jednej strony może to wynikać z faktu, że model zaproponowany przez McLeana zaniedbuje możliwość zajmowania przez atomy mniejszościowe pozycji międzywęzłowych w kryształach. Jednak gdyby tylko ten czynnik miał na to wpływ, rozbieżności pomiędzy teorią i doświadczeniem nie powinny być aż tak duże. Oznacza, to, że istnieją dodatkowe czynniki wpływające na wartość entalpii. Jednym z najpopularniejszych obecnie stosowanych modeli opisujących entalpię segregacji jest model zaproponowany przez Paula Wynblatta i Rolanda Ku [87, 88, 94]:

$$\Delta H^{seg} = \Delta H_{McLean}^{seg} + (\gamma_m - \gamma_W)A_\phi + 2\omega[z_{lat}(X_m^b - X_m^\phi) + z_v(X_m^b - 0.5)] \quad (2.22)$$

gdzie γ oznacza energię powierzchniową, A_ϕ ułamek powierzchni granic ziaren przypadający na atom, z_{lat} i z_v oznaczają liczby koordynacyjne układu w płaszczyźnie równoległej do granicy ziaren oraz w płaszczyźnie do niej prostopadłej, X oznacza ułamek liczby atomów, a W i m

²¹ Zakres oszacowany przez autora na podstawie obliczonych wartości ΔH_{McLean}^{seg} dla różnych par pierwiastków. Szczegółowe wartości dla wybranych układów podane są w tabeli 2.2 w rozdziale 2.2.

indeksują odpowiednio atomy większościowe i mniejszościowe. Zdefiniowany w równaniu (2.11) parametr ω zależy jest od energii wiązań pomiędzy atomami w kryształach lub też od entalpii mieszania, natomiast b i Φ indeksują odpowiednio fazę objętościową oraz międzypowierzchnie (granice ziaren) w układzie. Ostatnie dwa człony w ogólności nie muszą być ujemne, w szczególności znak wyrazu $(\gamma_m - \gamma_w)A_\Phi$ oraz parametru ω zależą od rodzaju substancji w układzie. Wynika stąd, że entalpia segregacji nie jest zawsze ujemna i zależy od substancji i od powierzchni granic ziaren. A zatem, model zaproponowany przez Wynblatta i Ku pozbawiony jest kluczowej wady modelu McLeana, który zawsze sugerował pewien stopień segregacji w każdych warunkach.

Podsumowując wnioski płynące z równań (2.20), (2.21) i (2.22) widać, że wartość entalpii swobodnej segregacji zależy od ilości dostępnych pozycji węzłowych i międzywęzłowych dla atomów mniejszościowych zarówno wewnątrz kryształu jak i na granicach ziaren – a w konsekwencji od łącznej powierzchni granic ziaren, od różnicy promieni atomowych, a także od różnicy energii powierzchniowych obu substancji w układzie, przy czym człon entalpowy może mieć w ogólności różny znak.

Powyższe rozważania odnosiły się do segregacji do granic ziaren (ang. *grain boundary segregation*). Dla pojedynczego atomu mniejszościowego, jego położenie na granicy ziaren jest korzystniejsze energetycznie niż położenie w węźle lub pozycji międzywęzłowej sieci krystalicznej, gdyż – szczególnie dla atomów mniejszościowych o znacznie różnym promieniu atomowym w porównaniu do promienia atomów większościowych w sieci krystalicznej – jego obecność na granicy ziaren powoduje dużo mniejsze dystorsje sieci niż w przypadku gdyby był on wbudowany w tę sieć. Szczególnym rodzajem defektu dzielącego tę właściwość z granicami ziaren jest powierzchnia swobodna. Z tego powodu czasami rozważa się, oprócz segregacji do granic ziaren, także segregację powierzchniową (ang. *surface segregation*). W ogólności, segregacja powierzchniowa może być opisywana, tak samo jak segregacja do granic ziaren, równaniami (2.20) i (2.22). W tym wypadku, indeks Φ w tych równaniach powinien być zastąpiony indeksem S oznaczającym powierzchnię. Ponieważ jednak na powierzchni nie ma innych ziaren, które blokowałyby dostęp atomów mniejszościowych do pewnych miejsc, tak jak to jest w przypadku granic ziaren, to zawsze $N_S > N_\Phi$. Ponadto, granice ziaren mają ograniczoną grubość, wynoszącą zwykle 1-2 warstwy atomowe. W związku z tym liczba typów warstw naskórkowych²² (ang. *complexions*) jest ograniczona. W zależności od typu atomów mniejszościowych, mogą one tworzyć wiele typów warstw naskórkowych na granicach ziaren: submonowarstwy, monowarstwy, dwuwarstwy, a czasami nawet trójwarstwy [95, 96] o różnych typach dwuwymiarowych sieci krystalicznych²³. W przypadku granic ziaren, które mają ograniczoną grubość, nie wszystkie z nich mogą zostać utworzone ze względu na ewentualne występowanie zawady sterycznej. Na powierzchni ten problem nie istnieje, a zatem liczba pozycji dostępnych dla atomów mniejszościowych na powierzchni kryształu jest dużo większa niż dla zwykłej granicy ziaren. A zatem, segregacja ku powierzchni jest bardziej korzystna energetycznie – a zatem i szybsza – niż segregacja do granic ziaren. W związku z tym uważam, że w przypadku próbki polikrystalicznej, posiadającej zarówno granice ziaren jak i powierzchnię, równanie (2.20) można intuicyjnie rozszerzyć do postaci:

²² W języku polskim brak dobrego odpowiednika angielskiego słowa *complexion*, określającego strukturę atomów mniejszościowych na powierzchni lub granicy ziaren. W języku codziennym określenie to oznacza cerę, a więc w kontekście granic ziaren może wprowadzać czytelnika w zakłopotanie. Z tego względu autor zdecydował się przetłumaczyć je jako „warstwa naskórkowa”. Nie należy jednak mylić tego pojęcia z pojęciem warstwy naskórkowej w optyce, gdzie oznacza ono głębokość, po wnikięciu na którą natężenie światła maleje e razy w danym materiale.

²³ Zjawisko to jest określane mianem rekonstrukcji powierzchni [97]. Na powierzchni obserwuje się tworzenie zupełnie innych sieci krystalicznych niż w przypadku objętościowego kryształu. Dla pokryć powierzchni będących niecałkowitą wielokrotnością monowarstwy może istnieć wiele różnych rodzajów takich sieci powierzchniowych o podobnej energii. Na powierzchni kryształu, każda z nich może zostać uformowana z równym prawdopodobieństwem, co powoduje duży wkład do entropii układu. Na granicy ziaren, ze względu na zawadę steryczną, często możliwa jest tylko jedna rekonstrukcja, co daje dużo mniejszy wkład do entropii. Zawada steryczna wynika z przestrzennego ograniczenia granic ziaren dostępnych dla segregującego atomu.

$$G = P_L \cdot E_L + P_\Phi \cdot E_\Phi + P_S \cdot E_S - k_B T \ln \left(\left(\frac{N_L}{P_L} \right) \cdot \left(\frac{N_\Phi}{P_\Phi} \right) \cdot \left(\frac{N_S}{P_S} \right) \right). \quad (2.23)$$

Dla niskich temperatur, człon entropowy w powyższym równaniu jest zaniedbywalny. Dlatego o tym czy dojdzie do segregacji decyduje różnica pomiędzy członami ΔH^{seg} i ΔH^{mix} we wzorze na zmianę entalpii swobodnej. Im wyższa temperatura, tym człon entropowy ma większy wkład do ΔG . A zatem, dla wysokich temperatur, decydującym o wystąpieniu segregacji czynnikiem jest powierzchnia granic ziaren – gdyż im większa powierzchnia, tym więcej pozycji sieci dostępnych dla atomów większościowych na granicach ziaren. Dla małej powierzchni granic ziaren, ΔS^{seg} jest niewielka, za to ΔS^{mix} jest duża i najprawdopodobniej zaobserwuje się dyfuzję, a nie segregację. Dla dużych powierzchni granic ziaren, zarówno wartości ΔS^{seg} jak i ΔS^{mix} są znaczące, a zatem w wysokiej temperaturze segregację można zaobserwować tylko w materiałach o drobnej krystaliczności, dla których $N_\Phi > N_L$. Niestety, w przypadku wielu materiałów polikrystalicznych, ich podgrzewanie powoduje rodzaj przemiany fazowej – wiele małych ziaren często zrasta się w jedno większe, co efektywnie zmniejsza powierzchnię granic [98-100], a także zmienia rozkład naprężeń w materiale [19, 100] wpływając na wartości ΔS^{seg} i ΔH^{seg} . Ponadto, w podwyższonych temperaturach często obserwuje się płynięcie granic ziaren (ang. *grain boundary sliding*) [101, 102], co również nie pozostaje bez wpływu na funkcje termodynamiczne procesu.

Podsumowując niniejszy podrozdział należy podkreślić, iż dyfuzja i segregacja nie stanowią dwóch oddzielnych, konkurujących ze sobą procesów. Oboma zjawiskami rządzi bowiem ten sam mechanizm – zarówno dyfuzja, jak i segregacja wynikają z różnicy potencjałów chemicznych atomów w zależności od ich położenia w kryształach lub na granicy ziaren. W zależności od struktury próbki oraz jej historii, ten sam mechanizm doprowadzić może od wymieszania jej składników – dyfuzji – lub też do ich rozdzielenia – segregacji. A zatem, nie można mówić o osobnych procesach dyfuzji i segregacji, a jedynie o procesie migracji, który ze względu na stan końcowy zakwalifikować można jako dyfuzję lub jako segregację.

2.2 Wybór materiału a entalpia segregacji

Powyższe rozważania teoretyczne opierały się w głównej mierze na opisie w kategoriach mechanizmu entropowego i nie brały pod uwagę entalpii takiego procesu. W praktyce wybór substancji może jednak intensywnie wpływać na wartości entalpii mieszania ΔH^{mix} i segregacji ΔH^{seg} , co będzie mieć wpływ na kinetykę procesu segregacji. Z równań (2.21) i (2.22) wynika, że kluczowe parametry mające wpływ na ten proces to rozmiary atomów obu substancji oraz różnice ich energii powierzchniowych, które zależą od grupy przestrzennej, w której krystalizuje materiał oraz od orientacji powierzchni.

Dla srebra i złota, będących głównym przedmiotem zainteresowania niniejszej rozprawy zostały dotychczas zaproponowane warstwy zwilżające z m.in. Ge, Cr, Ni, Ti, Cu oraz związków organicznych [20-36]. Dla tytanu na przykład, wartość entalpii segregacji w srebrze lub złocie będzie niewielka, ponieważ jego promień atomowy w wiązaniu metalicznym (147 pm) jest podobny do promieni atomowych w wiązaniach metalicznych srebra i złota (144 pm dla obu tych metali) [103], nie różni się także bardzo wartościami energii powierzchniowych (zob. w tabeli 2.1). Jednakże chrom, nikiel, miedź lub german mają znacząco mniejsze promienie atomowe (zakresie 121-128 pm)²⁴ niż promienie atomowe srebra i złota. W rezultacie, w układzie, w którym zastosuje się warstwę zwilżającą z chromu, niklu, miedzi lub germanu, wkład do entalpii segregacji ΔH_{McLean}^{seg} opisany równaniem (2.21) jest znacząco ujemny – o rząd wielkości większy niż dla tytanu (zob. w tabeli 2.2) – co wymuszać będzie segregację. Nie należy jednak zapominać o dodatkowych członach entalpii segregacji wyznaczonych przez Wynblatt i Ku w równaniu (2.22). W szczególności drugi wyraz

²⁴ Promień van der Waalsa atomu germanu wynosi 211 pm [104], ale ponieważ rozpuszcza się on w złocie i srebrze, a ponadto może tworzyć z atomami Ag i Au wiązania chemiczne, należy brać pod uwagę jego promień kowalencyjny.

tego równania opisujący energie powierzchniowe $(\gamma_m - \gamma_w)A_\phi$ ma istotne znaczenie. Dla miedzi, niklu i chromu wartości energii powierzchniowej są większe niż dla srebra i złota i to niezależnie od orientacji krystalograficznej powierzchni [66]. A zatem człon $(\gamma_m - \gamma_w)A_\phi$ w równaniu (2.22) dla tych warstw zwilżających jest dodatni i może znosić się z członem ΔH_{McLean}^{seg} . Oznacza to, że o tym, czy w danym układzie zachodzi segregacja, w dużym stopniu zależy od łącznej powierzchni granic ziaren. Z im drobniejszych krystalitów składa się warstwa, tym większa łączna powierzchnia granic ziaren i większy wkład do entalpii segregacji ΔH^{seg} ma człon $(\gamma_m - \gamma_w)A_\phi$. Oznacza to, że dla substancji objętościowych, które charakteryzują się ziarnami o rozmiarach rzędu setek nanometrów lub nawet mikrometrów, wartość A_ϕ jest zanedbywalnie mała w porównaniu z liczbą atomów. Dla takich układów wartość entalpii segregacji ΔH^{seg} jest ujemna. Dla cienkich warstw charakteryzujących się rozmiarem ziaren na poziomie dziesiątek nanometrów, wartość A_ϕ jest znacząco większa i nie może zostać zanedbana. Jeżeli więc zastosuje się warstwę zwilżającą Cu, Cr lub Ni, wkład członu $(\gamma_m - \gamma_w)A_\phi$ do entalpii segregacji ΔH^{seg} jest znacząco dodatni i zjawiska segregacji nie zaobserwuje się.

Material	Promień atomowy (pm), z ref. [103, 106, 107]	Moduł Helmholtza ²⁵ (GPa)	Moduł Kirchhoffa ²⁷ (GPa)	Energia powierzchniowa $\left(\frac{J}{m^2}\right)$, z ref. [66, 105]
Ag	144	100	30	1,12 – 1,29
Au	144	220	27	1,50 – 1,79
Ti	147	110	44	1,56 – 2,10
Cr	128	160	115	2,30 – 3,09
Ni	124	180	76	2,45 – 2,69
Cu	128	140	48	1,83 – 2,31
Ge	121	75	41	1,06 – 1,84

Tabela 2.1. Promienie atomowe, moduły sprężystości i energie powierzchniowe srebra i złota oraz wybranych pierwiastków stanowiących potencjalne warstwy zwilżające dla srebra i złota. Promienie atomowe podane są dla atomów w wiązaniu metalicznym, z wyjątkiem germanu, dla którego podany jest promień kowalencyjny. Dla energii powierzchniowej podany jest zakres, gdyż wartość energii zależy od płaszczyzny krystalograficznej na powierzchni. Spośród zestawionych powyżej pierwiastków, german jest jedynym, którego energia powierzchniowa może być niższa niż minimum energii powierzchniowej dla złota i srebra.

Material	ΔH_{McLean}^{seg} w srebrze (10^{-20} J/atom)	ΔH_{McLean}^{seg} w złocie (10^{-20} J/atom)
Ti	-0,092	-0,115
Cr	-4,008	-5,840
Ni	-5,059	-6,783
Cu	-2,510	-3,140
Ge	-6,175	-8,085

Tabela 2.2. Wartość opisanej równaniem (2.21) entalpii segregacji ΔH_{McLean}^{seg} wybranych atomów mniejszościowych w srebrze oraz złocie, obliczona z wykorzystaniem danych z tabeli 2.1.

Dla germanu sytuacja przedstawia się jednak nieco inaczej. Dla orientacji 111, energia powierzchniowa germanu jest mniejsza niż energia powierzchniowa srebra i złota [66, 105]. W związku z tym, wyraz $(\gamma_m - \gamma_w)A_\phi$ w równaniu (2.22) w przypadku stosowania warstwy zwilżającej germanu jest ujemny, a to oznacza, że całkowita wartość entalpii segregacji jest ujemna niezależnie od powierzchni granic ziaren. A zatem, w takim układzie segregacja germanu zachodzi zawsze, niezależnie od szczegółowych parametrów mikrostruktury warstwy metalu. Nie oznacza to jednak, że wspomniana mikrostruktura w ogóle nie wpływa na proces segregacji germanu – z całą

²⁵ Źródła literaturowe podają różne wartości modułów Helmholtza i Kirchhoffa, niekiedy znacznie różniące się między sobą. Powyższe wartości pochodzą z zestawień zwracanych przez funkcję ElementData oprogramowania Mathematica, z wyjątkiem wartości dla germanu, które pochodzą ze strony internetowej Instytutu Ioffego: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/mechanic.html>

pewnością wpływa na jego kinetykę, nie determinuje jednak warunku spontaniczności tego procesu. Dokładny wpływ mikrostruktury warstwy metalicznej na segregację germanu w warstwach Ag i Au zostanie omówiony w dalszej części niniejszej rozprawy po przedstawieniu wyników doświadczalnych.

Wkład od członu $2\omega[z_{lat}(X_m^b - X_m^\phi) + z_v(X_m^b - 0.5)]$ w równaniu (2.22) także odgrywa rolę w determinowaniu przebiegu segregacji, jednak jego dokładny wpływ pozostaje trudny do oceny. Po pierwsze, wartość w nawiasie kwadratowym zależy od liczby koordynacyjnej atomów w układzie oraz od stosunków atomowych substancji mniejszościowej i większościowej, może się zatem różnić znacząco w zależności od struktury układu. Po drugie, wartość współczynnika ω nie jest dokładnie określona – albowiem także zależy od struktury układu – i jest trudna do wyznaczenia bez pomiaru wartości entalpii mieszania ΔH^{mix} w danym układzie. Tym niemniej, pewne ograniczone wnioskowanie na temat roli tego członu może zostać przeprowadzone.

Zakładając, że granice ziaren w układzie mają charakter powierzchni między płaszczyznami 111, to $z_{lat} = 6$, a $z_v = 3$. W takiej sytuacji, wartość w nawiasie kwadratowym jest zawsze ujemna dla ułamków atomowych substancji mniejszościowej wynoszących poniżej 16,6%, co jest spełnione dla większości próbek badanych w niniejszej rozprawie. Wtedy znak całego członu jest determinowany przez znak parametru ω . Dla substancji niewykazujących skłonności do mieszania (dodatnia wartość ω i ΔH^{mix}) wkład od członu $2\omega[z_{lat}(X_m^b - X_m^\phi) + z_v(X_m^b - 0.5)]$ do entalpii segregacji będzie ujemny – a zatem będzie sugerował segregację. Konsekwentnie dla substancji dobrze mieszających się wkład ten będzie dodatni, co zmniejszy prawdopodobieństwo wystąpienia segregacji. Wg pracy [108] wartości parametru ω dla układów dwuskładnikowych z złożonych z Ag, Au, Ni, Pd, Cu lub Pt zawierają się w przedziale od $-2,8 \cdot 10^{-21}$ do $2,1 \cdot 10^{-21}$ J/atom. Można więc sądzić, że w przypadku układów zawierających pierwiastki zestawione w tabeli 2.1 będzie podobnie. Dokonując niefizycznych założeń, że $X^b = 0$, $X^{S/\phi} = 1$ wyraz $[z_{lat}(X_m^b - X_m^\phi) + z_v(X_m^b - 0.5)]$ przyjmie maksymalną wartość równą -7,5. Wtedy wartość $2\omega[z_{lat}(X_m^b - X_m^\phi) + z_v(X_m^b - 0.5)]$ będzie zawierać się w przedziale od $-3,15 \cdot 10^{-20}$ do $4,2 \cdot 10^{-20}$. O ile więc w przypadku tytanu, chromu czy miedzi człon ten może, w zależności od struktury układu, przeważać nad członem ΔH_{McLean}^{seg} , o tyle w przypadku niklu czy germanu, to właśnie człon ΔH_{McLean}^{seg} odgrywa dominującą rolę w determinowaniu przebiegu segregacji.²⁶

2.3 Parametry granic ziaren a ich energia

Jeden z wniosków płynących ze wzoru (2.19) jest taki, że w celu zrozumienia zjawiska migracji atomów w układach polikrystalicznych można równie dobrze przeprowadzić rozważania w języku funkcji termodynamicznych, takich jak entalpia lub entropia dla całego układu, jak również w języku energii granic ziaren. Ponieważ energia granic ziaren może wpływać na szybkość migracji atomów w takiej granicy [59, 109, 110], omówione zostaną czynniki, które mają wpływ na wartość tej energii.

Podstawowym czynnikiem mającym wpływ na energię granicy ziaren jest jej typ. Trzy najpowszechniejsze typy granic ziaren to [np. 111]:

- granica bliźniacza (ang. *twin boundary*)
- granica skręcona (ang. *twist boundary*)
- granica pochyła (ang. *tilt boundary*).

²⁶ Dla układów rzeczywistych zawsze $X^b > 0$, $X^{S/\phi} < 1$, a zatem wartość bezwzględna wyrazu $[z_{lat}(X_m^b - X_m^\phi) + z_v(X_m^b - 0.5)]$ będzie na pewno mniejsza. Prawdopodobne zatem jest, że także dla chromu i miedzi, wartość ΔH_{McLean}^{seg} będzie dominować nad wartością członu $2\omega[z_{lat}(X_m^b - X_m^\phi) + z_v(X_m^b - 0.5)]$ w równaniu (2.22).

Pierwszy przypadek występuje wtedy, gdy sieć krystaliczna w jednym ziarnie jest lustrzanym odbiciem sieci w sąsiadującym ziarnie. Skręcona granica pojawi się wtedy, gdy sieć krystaliczna jednego ziarna powstała w wyniku przekręcenia o dowolny kąt w osi prostopadłej do płaszczyzny styku z drugim ziarnem. Ostatni przypadek występuje wtedy, gdy sieć krystaliczna jednego ziarna powstała w wyniku przekręcenia o dowolny kąt w osi równoległej do płaszczyzny styku z drugim ziarnem. Energia każdej z tych granic ziaren jest inna, a ponadto dla dwóch ostatnich, zależy od kąta skręcenia. Na przykład, dla pochylej granicy ziaren, jej energię w przybliżeniu niskokątowym można wyznaczyć za pomocą energii dyslokacji będącej podstawą tej granicy. Można to opisać wzorem [60]:

$$\gamma_{\Phi} = \frac{\theta}{|b|} \left[\frac{r b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{r_0} + E_c \right], \quad (2.24)$$

gdzie θ to kąt pochylenia, Y to moduł Kirchhoffa sprężystości poprzecznej, b to wektor Burgersa, który opisuje wielkość i kierunek dystorsji sieci krystalicznej wynikającej z dyslokacji atomu, ν to współczynnik Poissona, D to odległość pomiędzy dwiema sąsiednimi dyslokacjami, r_0 to promień rdzenia dyslokacji (ang. *dislocation core*), a E_c to energia rdzenia dyslokacji. Dla wysokątowych granic ziaren równanie (2.24) nie jest spełnione i trzeba się posłużyć innym sposobem wyprowadzenia. Energia granicy ziaren może zostać powiązana z atomowym ciepłem topnienia $q_{at} = k_B T_T$ w następujący sposób [59]:

$$\gamma_{\Phi} = \frac{d}{b^3} \cdot k_B T_T, \quad (2.25)$$

gdzie d to grubość granicy ziaren (odległość pomiędzy dwoma atomami po przeciwległych stronach granicy), a T_T to temperatura topnienia materiału. Z obu powyższych wzorów wynika, że grubość granicy ziaren ma kluczowe znaczenie przy określaniu jej energii. Biorąc pod uwagę fakt, iż im grubsza granica ziaren, tym mniej oddziałujących w pobliżu atomów, nie powinno to dziwić. W związku z tym, segregacja atomów mniejszościowych do grubych granic ziaren w dużo większym stopniu obniża entalpię swobodną układu niż segregacja do wąskich granic.

Oprócz typu i grubości granic ziaren, istotne znaczenie dla jej energii ma rozmiar ziaren oraz ich wzajemne ułożenie w przestrzeni. Dla dużych ziaren, oprócz płaszczyzn będących faktycznymi granicami ziaren, często występują także punkty, w których graniczą ze sobą trzy ziarna – punkty trójstyku (ang. *triple-junction*), jednak rzadko można znaleźć punkt, w którym stykają się ze sobą więcej niż trzy ziarna. Im mniejsze ziarna, tym większe prawdopodobieństwo wystąpienia punktów czwórstyku, pięciostyku i wielostyku. W takich punktach, nazywanych także niekiedy wierzchołkami granic ziaren (ang. *grain boundary corners*), jest dużo więcej dostępnych pozycji węzłowych i międzywęzłowych, które może zajmować atom. Posługując się innym językiem można też powiedzieć, że grubość granicy ziaren w punkcie wielostyku jest większa. A zatem, takie rogi granic ziaren są miejscami w próbce o największym prawdopodobieństwie osadzenia domieszki [112].

Rozdział 3

Oddziaływanie światła z materią

Gdy liczba cząstek (np. nukleonów, elektronów, atomów lub cząsteczek chemicznych) w badanym układzie jest odpowiednio duża, a charakterystyczne odległości pomiędzy najbliższymi sąsiednimi obiektami są dużo mniejsze od długości fali pola elektromagnetycznego oddziałującego z tym układem, wtedy zjawiska optyczne wynikające z takiego oddziaływania można opisywać za pomocą makroskopowych równań zawierających wyrażenia na efektywne, wolnozmiennie i uśrednione po czasie pola elektryczne i magnetyczne, bez konieczności uwzględniania wkładu od każdego indywiduum oraz wzajemnych oddziaływań między nimi. Warunek dotyczący ilości cząstek spełniony jest dla obiektów o umownie przyjętym rozmiarze nie mniejszym niż 10 nm [113], co przekłada się – w zależności od materiału – na liczbę nukleonów i elektronów rzędu 10^6 . Warunek dotyczący charakterystycznych odległości spełniony będzie, gdy stosunek długości fali do charakterystycznych odległości w układzie będzie odpowiednio duży – a więc dla przytłaczającej większości substancji dla fal elektromagnetycznych z przedziału od bliskiego nadfioletu do dalekiej podczerwieni. Długość fali skrajnego nadfioletu (rzędu 10 nm i mniejszych) jest na tyle mała, że światło oddziałuje indywidualnie z pojedynczymi atomami sieci krystalicznej.

3.1 Równania Maxwella

Unifikacji makroskopowych praw Gaussa, Faradaya i Ampera opisujących zjawiska elektromagnetyczne dokonał w 1865 roku szkocki fizyk James Clerk Maxwell [114]. Równania Maxwella zapisane w postaci różniczkowej przyjmują postać [np. 115, 116]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho_{sw}(\vec{r}, t), \quad (3.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad (3.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{j}_{sw}(\vec{r}, t), \quad (3.4)$$

gdzie $\vec{E}$ jest wektorem natężenia pola elektrycznego, $\vec{D}$ – wektorem indukcji pola elektrycznego, $\vec{H}$ – wektorem natężenia pola magnetycznego, $\vec{B}$ – wektorem indukcji pola magnetycznego. $\rho_{sw}(\vec{r}, t)$ oznacza gęstość ładunków swobodnych. Wektor $\vec{j}_{sw}(\vec{r}, t)$ jest poprawką Maxwella do prawa Ampera i zwana jest prądem przesunięcia, natomiast wyraz $\frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}$ zwany jest w literaturze gęstością prądu przesunięcia. Wielkości przedstawione wyżej zależą od trójwymiarowego wektora położenia $\vec{r}$ oraz czasu t , jednakże dla czytelności zapisu porzucony zostanie zapis podający te zależności w nawiasie, a zatem:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \equiv \vec{E},$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) \equiv \vec{D},$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) \equiv \vec{H},$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) \equiv \vec{B},$$

Znaczenie fizyczne równań Maxwella jest następujące: źródłem pola elektrycznego są ładunki oraz zmiany pola magnetycznego, natomiast źródłem pola magnetycznego są prądy (poruszanie się ładunków) a także zmiany pola elektrycznego. Równania Maxwella powinny być uzupełnione o zasadę zachowania ładunku, zwaną także równaniem ciągłości. Zgodnie z używanymi w tym rozdziale notacjami przyjmuje ono następującą postać [116]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (3.5)$$

Równania Maxwella opisują odpowiedź ośrodka materialnego na zewnętrzną stymulację polem elektromagnetycznym. A zatem wielkości $\vec{E}$, $\vec{D}$, $\vec{H}$ i $\vec{B}$ z dokładnością do wyrazów wynikających z opóźnionej reakcji ośrodka na zewnętrzne pole, zależą od siebie w następujący sposób:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (3.6)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}, \quad (3.7)$$

gdzie ε_0 i μ_0 to stałe przenikalności elektrycznej i magnetycznej dla próżni, wynoszące odpowiednio $\varepsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$ i $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$, natomiast $\vec{P}$ i $\vec{M}$ to makroskopowe polaryzacje elektryczna i magnetyczna materiału. Polaryzacja elektryczna $\vec{P}$ opisuje objętościową gęstość momentu dipolowego. Jeżeli obojętny elektrycznie materiał, składający się z obojętnych elektrycznie cząsteczek lub atomów umieści się w zewnętrznym polu elektrycznym, to elektrony – głównie z powłok walencyjnych, ale nie tylko – będą oddalać się od jąder atomowych, a wytworzone w ten sposób wewnętrzne pole elektryczne będzie dążyć do zrównoważenia działania pola zewnętrznego. Skutkuje to pojawieniem się wielu małych dipoli, a materiał staje się spolaryzowany, co ma wpływ na całkowite pole elektryczne $\vec{D}$ w ośrodku. Polaryzacja $\vec{P}$ zależy od zewnętrznego pola elektrycznego w następujący sposób:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} \chi_n \vec{E}^n, \quad (3.8)$$

gdzie χ_n jest współczynnikiem proporcjonalności n-tego rzędu zależnym od materiału i nosi nazwę podatności elektrycznej. Gdy natężenie pola elektrycznego fali padającej jest małe w stosunku do pola elektrycznego chmury elektronów w cząsteczkach ośrodka, to wyrazy wyższych rzędów są pomijalnie małe w stosunku do wyrazu liniowego i można je zaniedbać. A zatem, po podstawieniu polaryzacji $\vec{P}$ ze wzoru (3.8) do wzoru (3.6), otrzymuje się następujące wyrażenie na indukcję pola elektrycznego $\vec{D}$:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi_1) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E}, \quad (3.9)$$

gdzie ε jest bezwzględną, a ε_r jest względną przenikalnością elektryczną dla danego materiału. Podobne rozumowanie przeprowadzić można dla pola magnetycznego. Wtedy:

$$\vec{M} = \chi_1^{magn} \vec{H}, \quad (3.10)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0(1+\chi_1^{magn})} = \frac{\vec{B}}{\mu_0\mu_r} = \frac{\vec{B}}{\mu}, \quad (3.11)$$

gdzie μ jest bezwzględną a μ_r jest względną przenikalnością magnetyczną dla danego materiału. Znajac te wielkości można przejść do zdefiniowania warunków brzegowych dla granicy dwóch ośrodków, niezbędnych do rozwiązania równań Maxwella. Jeżeli przez ε_1 i ε_2 zdefiniowane zostaną odpowiednio bezwzględne przenikalności elektryczne ośrodka pierwszego i drugiego, analogicznie przez μ_1 i μ_2 oznaczone będą bezwzględne przenikalności magnetyczne obu ośrodków, jak również indeksami dolnym oznaczać będzie się pola $\vec{E}$ i $\vec{B}$ w poszczególnych ośrodkach, to warunki brzegowe można zapisać w postaci następujących równań:

$$\varepsilon_1 E_1^\perp - \varepsilon_2 E_2^\perp = \sigma_{sw}, \quad (3.12)$$

$$B_1^\perp - B_2^\perp = 0, \quad (3.13)$$

$$\vec{E}_1^\parallel - \vec{E}_2^\parallel = 0, \quad (3.14)$$

$$\frac{\vec{B}_1^\parallel}{\mu_1} - \frac{\vec{B}_2^\parallel}{\mu_2} = \vec{K}_{sw} \times \vec{n}. \quad (3.15)$$

Sens fizyczny warunków jest taki, że pole elektryczne przy przejściu przez granicę ośrodków może być nieciągłe, ze względu na różnicę w wartościach przenikalności elektrycznej ośrodków lub niezerową gęstość ładunków powierzchniowych σ_{sw} , natomiast pole magnetyczne jest nieciągłe ze względu na różnicę w przenikalnościach magnetycznych ośrodków lub niezerową gęstość prądów powierzchniowych $\vec{K}_{sw}$. $\vec{n}$ oznacza wektor jednostkowy skierowany prostopadłe do powierzchni granicznej ośrodków, zwrócony od ośrodka 2 do ośrodka 1. Należy zauważyć, że zarówno σ_{sw} jak i $\vec{K}_{sw}$ mogą być dla metali spełniających prawo Ohma przyjęte jako zero [117], co też będzie konsekwentnie stosowane.

3.2 Równanie Falowe

Propagujące się fale elektromagnetyczne będące rozwiązaniami równań Maxwella muszą w ogólności spełniać także wynikające z nich równanie falowe. Jego najbardziej ogólna postać jest następująca [118, 119, 120]:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{J}_{sw} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \nabla \times \vec{M} \right), \quad (3.16)$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{H} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \nabla \times \vec{J}_{sw} + \nabla \times \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}. \quad (3.17)$$

Dla ośrodka, nieprzewodzącego, jednorodnego (w którym przenikalności nie zależą od położenia) izotropowego (w którym pole $\vec{E}$ jest jednorodne), w którym nie ma swobodnych ładunków ani prądów, przy założeniu, że przenikalności ośrodka nie zależą od energii pola zewnętrznego – czyli dla ośrodków liniowych – równanie falowe upraszcza się do następującej postaci [113, 115, 117]:

$$\Delta \vec{E} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad (3.18)$$

$$\Delta \vec{B} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}. \quad (3.19)$$

Choć równania te mają wiele rozwiązań, to najprostszym i najpowszechniej stosowanym rozwiązaniem tego równania jest fala płaska [113, 117]:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left(\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right), \quad (3.20)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left(\vec{B}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right), \quad (3.21)$$

gdzie ω jest częstotliwością fali, a $\vec{k}$ wektorem falowym, określającym kierunek propagacji. Z równań Maxwella wynikają dodatkowe ograniczenia na pola $\vec{E}$ i $\vec{B}$:

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B}, \quad (3.22)$$

$$\vec{k} \times \vec{B} = -\omega \mu \epsilon \vec{E}, \quad (3.23)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{E} = 0, \quad (3.24)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.25)$$

z których, dla izotropowego ośrodka i rzeczywistego wektora $\vec{k}$ wynika prostopadłość wszystkich trzech wektorów $\vec{E}$, $\vec{B}$ i $\vec{k}$. Z kolei wartości bezwzględne pól $\vec{E}$ i $\vec{B}$ wiąże zależność:

$$|\vec{E}| = \frac{|\vec{B}|}{\sqrt{\mu \epsilon}}, \quad (3.26)$$

natomiast długość wektora falowego związana jest z przenikalnościami ośrodka i częstotliwością fali elektromagnetycznej poprzez równanie dyspersyjne:

$$|\vec{k}| = \omega \sqrt{\mu \epsilon}. \quad (3.27)$$

Warto zauważyć, że powtarza się czynnik $\sqrt{\mu\varepsilon}$. Faktoryzując bezwzględne współczynniki przenikalności do współczynników dla próżni oraz współczynników względnych otrzymuje się:

$$\sqrt{\mu\varepsilon} = \sqrt{\mu_0\varepsilon_0}\sqrt{\mu_r\varepsilon_r} = \frac{n}{c}, \quad (3.28)$$

gdzie c to prędkość światła w próżni, a $n = \sqrt{\mu_r\varepsilon_r}$ to współczynnik załamania światła, określający stosunek prędkości fazowej fali w ośrodku do prędkości w próżni. A zatem, równanie (3.27) można zapisać w postaci:

$$|\vec{k}| = \frac{\omega}{c} n = k_0 n = \frac{2\pi}{\lambda} n, \quad (3.29)$$

gdzie k_0 to liczba falowa, a λ to długość fali elektromagnetycznej.

3.3 Fale w ośrodkach przewodzących

Fala elektromagnetyczna propagująca się w liniowym ośrodku o niezerowej przewodności właściwej σ i bezwzględnych przenikalnościach elektrycznej ε i magnetycznej μ , który to ośrodek spełnia prawo Ohma ($j_{sw} = \sigma\vec{E}$) musi spełniać równania Maxwella w następującej postaci [119, 120]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{sw}}{\varepsilon}, \quad (3.30)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.31)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.32)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu\sigma\vec{E} + \mu\varepsilon\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (3.33)$$

Dla dobrych przewodników, czas zaniku gęstości ładunku swobodnego jest bliski zera. W rzeczywistych metalach szlachetnych, takich jak srebro czy złoto, czas zaniku jest rzędu 10^{-18} s [116], a zatem jest znacznie krótszy od okresu drgań fal z przedziału od bliskiego nadfioletu do głębokiej podczerwieni. W związku z tym można przyjąć, że $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$. Uwzględniając równania (3.31), (3.32) i (3.33) uzyskuje się równanie falowe o następującej postaci:

$$\Delta\vec{E} = \mu\varepsilon\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} + \mu\sigma\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}. \quad (3.34)$$

Ograniczając się do kierunku z , rozwiązanie tego równania można zapisać w postaci fali płaskiej:

$$\vec{E}(\vec{z}, t) = \text{Re} \left(\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{z} - \omega t)} \right). \quad (3.35)$$

Podstawiając równanie (3.35) do (3.34) można wyznaczyć długość wektora falowego $\vec{k}$:

$$|\vec{k}| = \sqrt{\mu\varepsilon\omega^2 + i\mu\sigma\omega} = \omega \cdot \sqrt{\mu \left(\varepsilon + \frac{i\sigma}{\omega} \right)}. \quad (3.36)$$

Łatwo zauważyć podobieństwo do równania (3.27), jednak tym razem wyraz ε został zastąpiony przez $\varepsilon + \frac{i\sigma}{\omega}$ opisujący zespoloną przenikalność elektryczną, zależną dodatkowo od częstości (a tym samym energii) fali padającej, gdzie człon urojony $\frac{i\sigma}{\omega}$ odpowiada za tłumienie fali w ośrodku. W ogólności, zarówno przenikalność elektryczna jak i magnetyczna mają wartości zespolone, co przekłada się także na zespoloną wartość współczynnika załamania, którego część urojona jest w liniowy sposób odpowiedzialna za absorpcję światła w ośrodku. Jednakże w praktyce, dla większości materiałów niebędących ferromagnetykami względna przenikalność magnetyczna jest bliska jedności, stąd wpływ odpowiedzi magnetycznej ośrodka na wartość pola magnetycznego jest zaniedbywalny.²⁷

²⁷ Wyjątek stanowią sztucznie wytworzone metamateriały, dla których efektywne przenikalności można kształtować w sposób dowolny, jednak ze względów technologicznych dla ograniczonego zakresu długości fal [124].

Dla substancji niemagnetycznych można uznać, że zespolony współczynnik załamania $\tilde{n}$ zależy tylko od przenikalności elektrycznej ośrodka:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)} = \sqrt{\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)}. \quad (3.37)$$

Część rzeczywista współczynnika załamania określa prędkość fazową fali elektromagnetycznej w ośrodku, co wpływa na kąt załamania wiązki przy przechodzeniu przez granicę dwóch ośrodków, natomiast część urojona (zwana współczynnikiem ekstynkcji) określa szybkość zaniku fali w ośrodku i najczęściej wiąże się z występowaniem absorpcji.

Część rzeczywista i urojona przenikalności elektrycznej nie są od siebie niezależne. Znając tylko część rzeczywistą można wyznaczyć część urojoną i na odwrót. Wynika to z relacji Kramersa-Kroniga [121-123]

$$\epsilon'(\omega) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (3.38)$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (3.39)$$

gdzie P to wartość pierwotna Cauchy'ego (ang. *Cauchy principal value*).

Częstotliwość fali elektromagnetycznej nie jest jedynym czynnikiem, od którego zależy przenikalność ośrodka – zależy ona także od mocy promieniowania oraz czynników termodynamicznych, jak temperatura i ciśnienie. Zauważalny wpływ na przenikalność mają także rozmiary ośrodka – dla małych wymiarów, stosunek ilości defektów w strukturze próbki do jej objętości jest duży, a zatem będą one wpływać na wartość przenikalności. W praktyce jednak zależność przenikalności od częstości fali elektromagnetycznej jest dominująca i to ona powinna być rozważana w pierwszej kolejności.

3.4 Zależność dyspersyjna w ośrodkach materialnych

Wartość przenikalności elektrycznej wynika z polaryzowania się ośrodka w odpowiedzi na przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego. Najprostszy model matematyczny dający ilościowe spojrzenie na ten związek zakłada, że elektrony związane z rdzeniami atomowymi można traktować jako klasyczny układ oscylatorów harmonicznym o częstościach drgań własnych ω_j , a każdej takiej częstości własnej można przypisać dodatkowo stałą tłumienia γ_j . Ponadto, różne typy drgań charakteryzują się różnym natężeniem, a więc każdemu typowi drgań można przyporządkować osobny współczynnik siły oscylatora f_j . Każda z wymienionych wielkości posiada sens kwantowomechaniczny – częstości własne odpowiadają położeniu przejść absorpcyjnych pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa, stałe tłumienia wynikają z oddziaływań pomiędzy sąsiednimi atomami, skutkującymi dyssypacją energii w postaci ciepła, natomiast współczynniki f_j określają wydajność absorpcji na stowarzyszone z nimi przejścia absorpcyjne. Widać zatem, że różna od jedności wartość względnego współczynnika przenikalności wynika z istnienia przejść absorpcyjnych. Nie oznacza to jednak, że przejścia te muszą istnieć dla każdej długości fali, dla której wartość przenikalności jest różna od jedynki. Dla większości dielektryków, tj. substancji, w których elektrony walencyjne są silnie związane z rdzeniami atomowymi, znaczące rezonanse leżą jedynie w nadfiolecie, ale skutkuje to różną od jedności przenikalnością także w świetle widzialnym oraz w podczerwieni. Izotropowy oscylator harmoniczny pobudzany przez harmoniczne w czasie pole elektryczne o częstości ω można opisać następującą zależnością:

$$m \left(\frac{d^2}{dt^2} + \gamma_j \frac{d}{dt} + \omega_j^2 \right) \vec{r} = q \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (3.40)$$

gdzie $\vec{E}_0$ jest amplitudą fali pobudzającej, q ładunkiem, a m jego masą. Ze względu na skomplikowaną naturę oddziaływań elektronów walencyjnych z rdzeniami atomowymi sieci krystalicznej w ośrodkach materialnych, w powyższym równaniu pod m należałoby podstawić sumę masy swobodnego ładunku oraz kilku innych czynników odpowiedzialnych za te oddziaływania. Z tego powodu w fizyce ciała stałego przyjęło się pojęcie masy efektywnej, która zależy nie tylko od rodzaju nośnika, ale także od materiału, w którym się on porusza. Wkład do momentu dipolowego pochodzący od pojedynczego oscylatora opisanego równaniem (3.40) ma postać:

$$\vec{p} = \frac{q^2 \vec{E}}{m(\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)}. \quad (3.41)$$

Jeżeli układ posiada N takich oscylatorów, z których każdemu przypisana zostanie siła oscylatora f_j , taką, że $\sum_j f_j = 1$ to całkowita polaryzacja ośrodka będzie wyrażona wzorem:

$$\vec{P} = \frac{Nq^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \cdot \vec{E}. \quad (3.42)$$

Ze wzorów (3.6) i (3.9) wiadomo, że $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E}$. Przyrównując to do równania (3.41) otrzymuje się wyrażenie na względną zespoloną przenikalność dielektryka:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (3.43)$$

Opisany powyżej model nazywany jest modelem Lorentza-Lorenza [116]. Pomimo prostych założeń, model ten daje dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi dla ośrodków o niskiej gęstości, dla których można założyć, że pole w danym punkcie zależy tylko i wyłącznie od pola zewnętrznego oraz od polaryzowalności danego atomu. Dla ośrodków gęstych, dla których pole od sąsiednich atomów również jest istotne, model ten wymaga wprowadzenia dodatkowej poprawki – w równaniu (3.8) zewnętrzne pole elektryczne należy zastąpić polem lokalnym. Z modelu atomu w kulistej wnęce, którego otoczenie stanowi dielektryk wynika, że pole lokalne w przybliżeniu przyjmuje postać [125]:

$$\vec{E}_{Lokal} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (3.44)$$

Prowadzi to do otrzymania równania Clausiusa-Mosottiego, przedstawiającego uwikłaną zależność na przenikalność [126, 127]:

$$\frac{3(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r + 2} = 1 + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (3.45)$$

Równanie to świetnie opisuje zależność dyspersyjną dla dielektryków, których przenikalność wynika głównie z przejść międzypasmowych. Jednak dla metali, dla których oprócz ładunków związanych z rdzeniami atomowymi istnieją także ładunki swobodne, tj. elektrony w paśmie przewodnictwa niezwiązane z żadnym konkretnym rdzeniem, mogące swobodnie poruszać się po całej sieci krystalicznej model ten jest niewystarczający. Jest to szczególnie istotne dla energii promieniowania padającego mniejszych niż te, dla których występują przejścia międzypasmowe, wystarczających jednak, aby dokonać wewnątrzpaasmowych wzbudzeń swobodnych nośników. Uwzględniający to model zaproponował na przełomie XIX i XX stulecia Paul Drude [128]. Założył on, że elektrony w paśmie przewodnictwa metalu potraktować można jako plazmę – elektrony nie oddziałują ze sobą, a jedyne oddziaływania z jądrami atomowymi występują w postaci zderzeń. Odpowiedź plazmy elektronowej na zewnętrzne pole elektryczne w takim ośrodku powoduje pojawienie się dryfu elektronów w kierunku przeciwnym do kierunku pola. A zatem, ruch elektronów swobodnych będzie opisywany równaniem:

$$m \left(\frac{d^2}{dt^2} + \gamma_j \frac{d}{dt} \right) \vec{r} = q \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (3.46)$$

gdzie m to masa efektywna elektronu w materiale a współczynnik tłumienia γ odpowiada odwrotności średniego czasu zderzeń pomiędzy elektronem a rdzeniem atomowym (jonem sieci krystalicznej). Korzystając z analogicznego rozumowania jak przy wyprowadzaniu modelu Lorentza-Lorenza wypisać można wkład do polaryzacji pochodzącej od pojedynczego nośnika:

$$\vec{p} = -\frac{q^2 \vec{E}}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (3.47)$$

Ponieważ elektrony swobodne są nierozróżnialne, wkład do polaryzacji ośrodka od każdego elektronu jest taki sam, nie ma więc potrzeby sumowania po oscylatorach o różnej sile. Aby otrzymać makroskopową polaryzację, wystarczy przemnożyć wkład od pojedynczego nośnika przez liczbę nośników:

$$\vec{P} = -\frac{Nq^2 \vec{E}}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (3.48)$$

Znów, korzystając ze wzorów (3.6) i (3.9) otrzymać można wyrażenie na względną przenikalność:

$$\epsilon_r = 1 - \frac{Nq^2}{m\epsilon_0(\omega^2 + i\omega\gamma)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (3.49)$$

gdzie wyraz $\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{m\epsilon_0}}$ nazywany jest częstością plazmową gazu elektronowego. Wyrażenie (3.49) dobrze opisuje przenikalność metali przy niskich energiach promieniowania padającego, jednak w zakresie widzialnym i nadfiolecie energia fali elektromagnetycznej jest już na tyle duża, że promieniowanie jest absorbowane na przejścia międzypasmowe. W związku z tym, aby w pełni opisać przenikalność metali konieczne jest uwzględnienie zarówno członu wynikającego z modelu Drudego, jak i członu wynikającego z modelu Lorentza-Lorenza, co ostatecznie prowadzi do równania:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (3.50)$$

gdzie ϵ_∞ jest wyodrębnioną częścią sumy z równania (3.43), która nie zależy od częstości. Podobne rozważania można by przeprowadzić także dla przenikalności magnetycznej. Jednakże, dla częstości optycznych i wyższych odpowiedź magnetyczna większości materiałów znanych przyrodzie jest słaba w porównaniu do odpowiedzi elektrycznej. Z tego powodu w dalszej części pracy będzie konsekwentnie stosowane założenie niemagnetyczności, tj. dla każdego materiału będzie przyjmowane, że $\mu_r \cong 1$.

Na parametry powyższego modelu wpływa nie tylko rodzaj materiału, ale także jego struktura ziarnista. W szczególności, parametrem, który będzie intensywnie zależał od charakteru struktury ziarnistej są stałe tłumienia γ . Ze względu na fakt, że nośniki w paśmie przewodnictwa mogą się rozpraszać na granicach ziaren, to im więcej takich granic, tym większe będą wartości stałych tłumienia w równaniu (3.50). A ponieważ powierzchnia granic ziaren jest proporcjonalna do kwadratu średniego promienia ziarna, to dowolną stałą tłumienia można powiązać ze średnim promieniem ziarna. Wg pracy [36], zależność ta wygląda następująco:

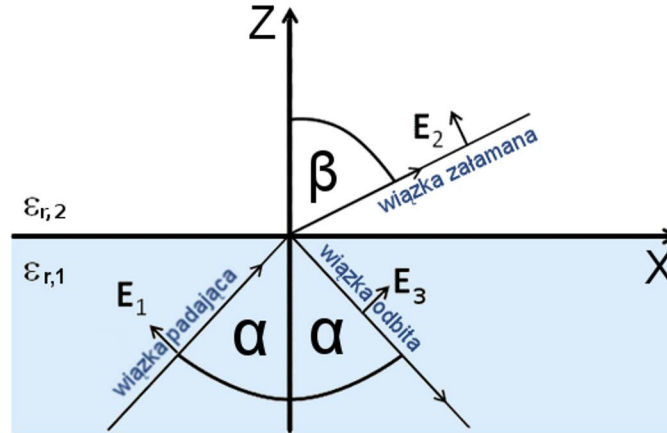
$$\gamma = \gamma_{bulk} + A_0 \frac{v_F}{r}, \quad (3.51)$$

gdzie γ_{bulk} , to częstość tłumienia dla idealnego kryształu, A_0 to bezwymiarowy parametr, v_F to prędkość Fermiego nośników w danym materiale, a r oznacza promień ziarna.

Równania (3.43), (3.45) i (3.50) dotyczą przenikalności materiałów w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego. Jednak aby opisać leżące w głębokim nadfiolecie przejścia międzypasmowe, podejście to jest niewystarczające i wykorzystać trzeba inne typy oscylatorów. Istnieje wiele modeli, dopasowanych do różnych typów materiałów, jak na przykład model Tauca-Lorentza, Cody'ego Lorentza [129, 130], czy też model punktów krytycznych [131-134].

3.5 Zjawiska plazmoniczne

Plazmonika jest dziedziną nanooptyki, zajmującą się zjawiskami optycznymi i fizycznymi związanymi ze wzbudzeniami powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych na granicy metalu i dielektryka. Rozważanie takich wzbudzeń należy rozpocząć od wprowadzenia pojęcia fali zanikającej, co najprościej zrobić na przykładzie zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia.



Rys.3.1. Granica pomiędzy dwoma ośrodkami o przenikalnościach $\epsilon_{r,1}$ i $\epsilon_{r,2}$, wyznaczona przez płaszczyznę $z = 0$. Na granicę pada od strony ośrodka 1 fala elektromagnetyczna o polaryzacji TM – czyli z wektorem pola elektrycznego $\vec{E}$ oscylującym w płaszczyźnie rysunku. α – kąt padania wiązki, β – kąt padania wiązki.

Rozważmy dwa dwuwymiarowe, półnieskończone ośrodki, z jedną, idealnie płaską granicą pomiędzy nimi. Sytuacja zilustrowana jest na Rys. 3.1. Jeżeli taką granicę oświetli się skierowaną z ośrodka 1 do ośrodka 2 pod kątem α do normalnej wiązką elektromagnetyczną spełniającą równanie falowe, to część światła zostanie odbita od takiej granicy pod takim samym kątem jak kąt padania, a część przejdzie przez tę granicę, ulegając załamaniu, tzn. zmieniając kierunek propagacji w drugim ośrodku. Kąt załamania β zależy od kąta padania α w następujący sposób [115]:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\sqrt{\epsilon_{r,2}}}{\sqrt{\epsilon_{r,1}}}. \quad (3.52)$$

W ogólności, jeżeli względne przenikalności ośrodków $\epsilon_{r,1}$; $\epsilon_{r,2}$ dla danej długości fali wyrażone są liczbami zespolonymi, α i β tracą sens fizyczny kąta padania i załamania, a stają się jedynie argumentami dla wyznaczenia zespolonych wektorów falowych fali padającej $\vec{k}_\alpha$ i załamanej $\vec{k}_\beta$:

$$\vec{k}_\alpha = \vec{k}_{\alpha,x} + \vec{k}_{\alpha,z} = k_0 \sqrt{\epsilon_{r,1}} \cdot \sin \alpha \cdot \vec{e}_x + k_0 \sqrt{\epsilon_{r,1}} \cdot \cos \alpha \cdot \vec{e}_z \quad (3.53)$$

$$\vec{k}_\beta = \vec{k}_{\beta,x} + \vec{k}_{\beta,z} = k_0 \sqrt{\epsilon_{r,2}} \cdot \sin \beta \cdot \vec{e}_x + k_0 \sqrt{\epsilon_{r,2}} \cdot \cos \beta \cdot \vec{e}_z \quad (3.54)$$

gdzie $\vec{e}_x$ i $\vec{e}_z$ są wersorami odpowiednio w kierunkach x – równoległym do granicy i z – prostopadłym do granicy. Analiza powyższych dwóch wzorów po podstawieniu zależności (3.52) prowadzi do wniosku, że równoległa do granicy ośrodków składowa wektora falowego wiązki światła nie ulega zmianie przy przejściu przez tę granicę. Ponadto, przekształcenie wzoru (3.52) z uwzględnieniem zależności:

$$\sin^2 x + \cos^2 x = 1, \quad (3.55)$$

prowadzi do wniosku, że:

$$\cos \beta = \sqrt{1 - \frac{\epsilon_{r,1}}{\epsilon_{r,2}} \sin^2 \alpha}. \quad (3.56)$$

W szczególnym przypadku, gdy kąt padania jest równy kątowi granicznemu:

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_{r,2}}}{\sqrt{\varepsilon_{r,1}}}\right), \quad (3.57)$$

to kąt załamania β wynosi 90 stopni. Wtedy $\sin \beta = 1$, $\cos \beta = 0$, a zatem zgodnie z równaniem (3.53) wektor falowy k przyjmuje postać:

$$k = k_0 \sqrt{\varepsilon_{r,2}} \cdot \vec{e}_x. \quad (3.58)$$

Oznacza to, że fala propaguje się dokładnie wzdłuż granicy ośrodków. Taka sytuacja może mieć miejsce tylko wtedy, gdy światło pada z ośrodka optycznie gęstszy na ośrodek optycznie rzadszy, tj.:

$$|\sqrt{\varepsilon_{r,1}}| > |\sqrt{\varepsilon_{r,2}}|. \quad (3.59)$$

Dla kątów padania α większych od kąta granicznego zgodnie z równaniem (3.52), $\sin \beta > 1$, co oznacza, że fala nie może propagować się w ośrodku drugim, w związku z czym występuje całkowite wewnętrzne odbicie. Wtedy $\cos \beta$ przyjmuje wartości czysto urojone, co z kolei oznacza, że w ośrodku drugim istnieje pole, które zanika wykładniczo wraz z odległością od granicy ośrodków – brak członu oscylacyjnego fali. Ostatecznie, fala na granicy ośrodka przyjmuje postać:

$$\vec{E} = \text{Re} \left(\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_x \vec{x} - \omega t)} e^{-\vec{k}_z \vec{z}} \right), \quad (3.60)$$

gdzie

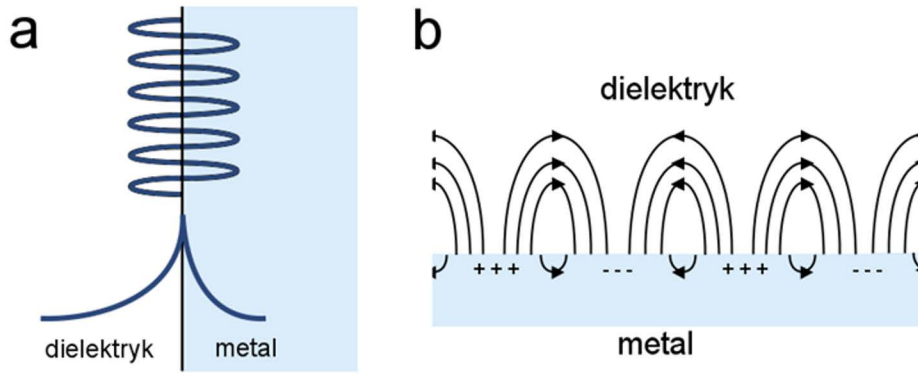
$$\vec{k}_x = k_0 \sqrt{\varepsilon_{r,1}} \sin \alpha \cdot \vec{e}_x, \quad (3.61)$$

$$\vec{k}_z = k_0 \sqrt{\varepsilon_{r,2} - \varepsilon_{r,1} \sin^2 \alpha} \cdot \vec{e}_z. \quad (3.62)$$

Pole fali zanikającej nie niesie energii w kierunku prostopadłym do granicy ośrodków, o czym można się przekonać obliczając odpowiednią składową wektora Poyntinga [119, 120]. Nie oznacza to jednak, że fala zanikająca nie może pośredniczyć w przekazie energii – napotykając na niejednorodności powierzchni pole może się rozproszyć do fali propagującej. Zjawisko to zostało zaobserwowane już przez Newtona [135], który badał tunelowanie światła w warunkach całkowitego wewnętrznego odbicia przez dwa blisko położone pryzmaty. Fale zanikające są także podstawą funkcjonowania wielu urządzeń optycznych, jak np. skaningowego mikroskopu optycznego pola bliskiego (SNOM) [13,14].

Równania Maxwella przewidują nie tylko istnienie fal zanikających, ale także propagujących się wzdłuż granicy ośrodków fal powierzchniowych, które zanikają wykładniczo po obu stronach granicy. Ponieważ mogą one zostać wzbudzone na granicy metalu i dielektryka, nazywane są najczęściej powierzchniowymi polarytonami plazmonowymi lub powierzchniowymi falami plazmonowo-polarytonowymi²⁸ i zilustrowane są schematycznie na Rys. 3.2.

²⁸ W literaturze można natknąć się niekiedy na sformułowanie powierzchniowy plazmon-polaryton. Choć pojęcie to jest zrozumiałe, to w ścisłym sensie nie jest poprawne, gdyż sugeruje jakoby polaryton był podtypem plazmonu, co nie jest prawdziwe. W istocie to przymiotnik „plazmonowy” określa naturę polarytonu – istnieją bowiem także m. in. polarytony ekscytonowe oraz fononowe. W publikacjach z dziedziny fotoniki stosuje się też często skrótowo nazwę plazmon na określenie powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej, co też nie jest ściśle słuszne, gdyż plazmon jest osobną quasicząstką, odpowiadającą kwantowi drgań elektronów w wiązaniu metalicznym.



Rys. 3.2. a – propagacja powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej na granicy dwóch ośrodków. Szybkość wykładniczego zaniku amplitudy jej pola zależy od przenikalności elektrycznej i magnetycznej materiałów i różni się po obu stronach granicy. b – rozkład pola elektrycznego części polarytonowej w warstwie dielektryka oraz rozkład ładunków części plazmonowej w trakcie propagacji powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej wzdłuż granicy ośrodków. Rysunek wykonany na podstawie obrazu z pracy [119].

Gdy na granicę ($z = 0$) dwóch półnieskończonych ośrodków pada fala o polaryzacji TM (por. Rys. 3.1), to rozkład pola elektrycznego w obu ośrodkach można opisać za pomocą następującego wyrażenia:

$$\vec{E}_n = \text{Re} \left(\begin{bmatrix} E_{n,x} \\ 0 \\ E_{n,z} \end{bmatrix} e^{\pm i k_{n,z} z} e^{\pm i (k_{n,x} x - \omega t)} \right), \quad (3.63)$$

gdzie $n = 1, 2$ indeksuje ośrodek, a znaki przy składowych k_z przyjmują postać odpowiednio $+$ dla $z > 0$ i $-$ dla $z < 0$. Jeżeli w rozważanych ośrodkach nie ma nieskompensowanych ładunków, to $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$, a więc:

$$k_{n,x} E_{n,x} + k_{n,z} E_{n,z} = 0. \quad (3.64)$$

Dodatkowo, na granicy rozważanych bezźródłowych ośrodków warunki brzegowe przyjmują następującą postać:

$$E_{1,x} - E_{2,x} = 0, \quad (3.65)$$

$$\varepsilon_{r,1} E_{1,z} - \varepsilon_{r,2} E_{2,z} = 0. \quad (3.66)$$

Rozwiązania równań (3.64), (3.65) i (3.66) wyznaczają zależność pomiędzy składowymi wektora falowego prostopadłymi do granicy ośrodków:

$$\varepsilon_{r,1} k_{1,z} - \varepsilon_{r,2} k_{2,z} = 0. \quad (3.67)$$

Składowa wektora falowego równoległa do granicy ośrodków nie ulega zmianie przy przejściu przez granicę. A zatem wyrażenie na wektor falowy można zapisać w postaci:

$$k_x^2 + k_{n,z}^2 = k_0^2 \varepsilon_{r,n}. \quad (3.68)$$

Rozwiązując układ równań (3.67) i (3.68) ze względu na k_x i k_z otrzymuje się następujące wyrażenia:

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{r,1} \varepsilon_{r,2}}{\varepsilon_{r,1} + \varepsilon_{r,2}}}, \quad (3.69)$$

$$k_{n,z} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_n^2}{\varepsilon_{r,1} + \varepsilon_{r,2}}}. \quad (3.70)$$

Analiza tych wyrażeń pozwala określić warunki wzbudzenia powierzchniowych polarytonów plazmonowych. Skoro k_x musi mieć niezerową składową rzeczywistą, a k_z tylko składową urojoną w obu ośrodkach, wymusza to odpowiednią relację pomiędzy przenikalnościami obu ośrodków. Dla polaryzacji TM warunek rzeczywistej składowej k_x i urojonej k_z prowadzą do następujących relacji pomiędzy rzeczywistymi częściami przenikalnościami ośrodków:

$$\varepsilon'_{r,1} \cdot \varepsilon'_{r,2} < 0, \quad (3.71)$$

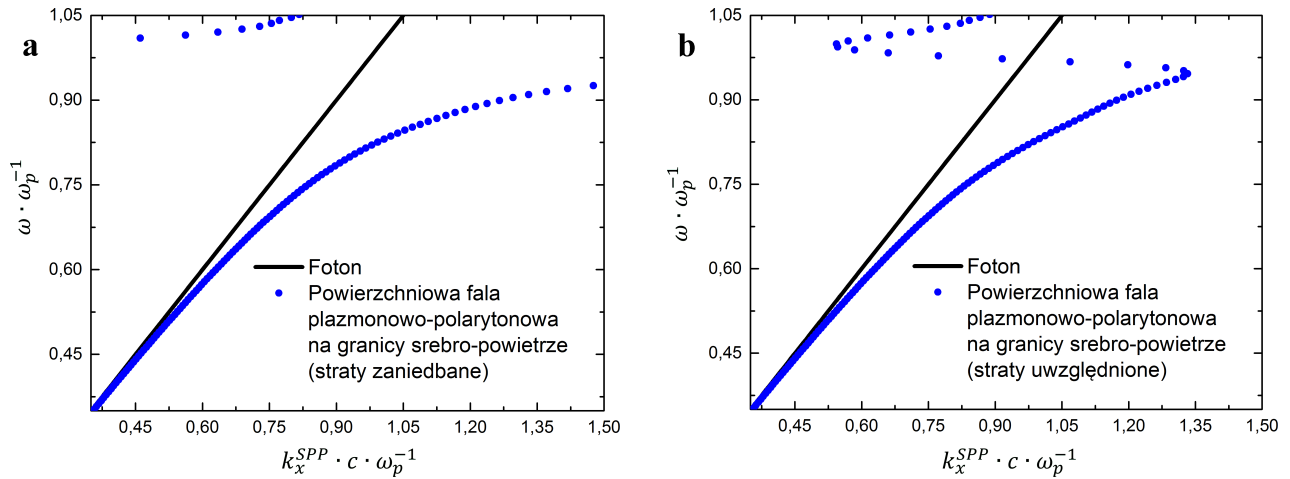
$$\varepsilon'_{r,1} + \varepsilon'_{r,2} < 0, \quad (3.72)$$

co oznacza, że części rzeczywiste przenikalności muszą różnić się znakiem a ujemna przenikalność musi być co do wartości bezwzględniej większa od przenikalności dodatniej. Warunki takie są w naturalny sposób spełnione na granicy dielektryka ($\varepsilon'_r > 0$) oraz metalu ($\varepsilon'_r < 0$). Zasięg propagacji powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej (tj. odległość, po której przebyciu natężenie pola fali plazmonowo-polarytonowej maleje e razy opisywana jest wzorem [136]:

$$L = \frac{\lambda \varepsilon'_{r,m} (\varepsilon'_{r,m} + \varepsilon'_{r,d})}{2\pi \varepsilon''_{r,m} \varepsilon'_{r,d}} \left(\frac{\varepsilon'_{r,m} \varepsilon'_{r,d}}{\varepsilon'_{r,m} + \varepsilon'_{r,d}} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.73)$$

gdzie L to zasięg powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej, $\varepsilon_{r,m}$ to współczynnik przenikalności względnej metalu, a $\varepsilon_{r,d}$ to współczynnik przenikalności względnej dielektryka. Wynika stąd, że im większa część urojona przenikalności, tym mniejszy zasięg plazmonu. Z tego powodu w układach plazmonicznych wykorzystuje się metale, które charakteryzują się jak najmniejszą częścią urojoną przenikalności – rodzinę metali plazmonicznych, tj. srebro, złoto czy miedź. Niestety w przypadku tych metali – a w szczególności srebra, dla którego część urojona przenikalności jest dla zakresu widzialnego najniższa spośród wszystkich metali – trudno jest wyhodować gładkie warstwy, w wyniku czego zasięg plazmonu jest zmniejszany poprzez rozpraszanie na szczegółach powierzchni, co wymusza stosowanie specjalnych technik wygładzających – np. używania warstw zwilżających na granicy podłoże/metal.

Podsumowując, powierzchniowy polaryton plazmonowy można wzbudzić na granicy dielektryka i metalu plazmonicznego światłem o polaryzacji TM . Spełnienie tego kryterium jest jednak niewystarczające. Wzbudzenie jest możliwe tylko wtedy, gdy wektor falowy wzbudzającego fotonu i wzbudzonego przezeń polarytonu plazmonowego są takie same. Tymczasem, zależność dyspersyjna fotonu dana równaniem (3.27) jest zasadniczo różna od zależności dyspersyjnej powierzchniowego polarytonu plazmonowego, danej równaniem (3.68). Na Rys. 3.3. widać, że dyspersja powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej zbiega do linii światła tylko dla małych częstotliwości fali padającej. Pomiedzy składowymi równoległymi wektora falowego fotonu i powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej istnieje niedopasowanie, które trzeba skompensować, aby dokonać wzbudzenia fali powierzchniowej. Można to uzyskać na trzy sposoby, zilustrowane na Rys. 3.4.



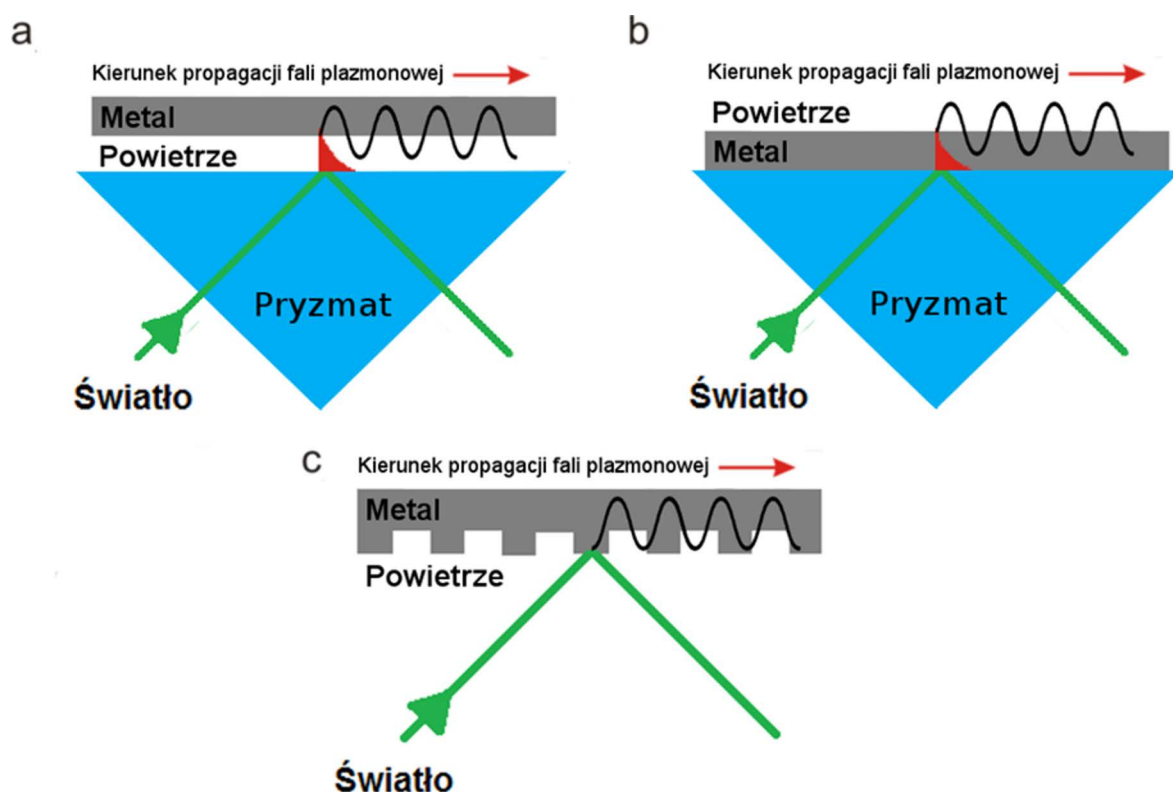
Rys. 3.3. Zależność dyspersyjna powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych (niebieskie punkty) dla granicy metalu i dielektryka – w tym wypadku warstwy Ag o grubości 35 nm oraz powietrza, obliczona na podstawie danych zmierzonych dla rzeczywistej próbki wytworzonej przez autora rozprawy. Na rysunku (a) zobrazowana jest sytuacja, gdy zaniedbana zostanie część urojona przenikalności metalu, a na (b) gdy zostanie ona uwzględniona. Wartość wektora falowego została przedstawiona na wykresie w jednostkach liczby falowej, natomiast częstość fali elektromagnetycznej w jednostkach częstości plazmowej srebra. Ciągłymi liniami zostały wykreślone zależności dyspersyjne światła w powietrzu.

Pierwszym z nich, o największym znaczeniu historycznym, jest zastosowanie pryzmatu. Jeżeli jedną ze ścian bocznych pryzmatu pokryje się cienką warstwą metalu, to wykorzystując zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia można na granicy pryzmatu metalu wzbudzić falę zanikającą. Prostopadła do granicy składowa wektora falowego jest wtedy czysto urojona, ale składowa równoległa do granicy ma niezerową część rzeczywistą i to większą niż w przypadku wzbudzenia takiej fali na granicy powietrze metal, co wynika z większej wartości przenikalności dla materiału pryzmatu niż dla powietrza. W efekcie, na granicy metalu z powietrzem, wzbudzone pole zanikające może skompensować różnicę w wektorach falowych fotonu padającego na granicę powietrze/metal i powierzchniowego polarytonu plazmonowego, co umożliwia jego wzbudzenie na tej właśnie granicy. Opisana konfiguracja została zaproponowana przez Ericha Kretschmanna i Heinza Raethera [7] (Rys. 3.4b) w opozycji do konfiguracji zaproponowanej przez Andreasa Otto [6] (Rys. 3.4a), w której warstwa metalu oddalona była od pryzmatu o nanometrowej grubości warstwą powietrza, co jest mało praktyczne.

Innym sposobem wzbudzania powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych jest wytworzenie struktury periodycznej – np. siatki dyfrakcyjnej – na granicy dwóch ośrodków [8] (Rys. 3.4c). Stała siatki dyfrakcyjnej może dostarczyć dodatkowego pędu dla wzbudzenia fali powierzchniowej, jeżeli spełniony jest następujący warunek:

$$k_{SPP} = k \sin \alpha \pm \frac{2\pi m}{a}, \quad (3.74)$$

gdzie k_{SPP} oznacza wektor falowy powierzchniowego polarytonu plazmonowego, k wektor falowy fotonu, α kąt padania wiązki światła, a to stała siatki, a m numeruje kolejne liczby naturalne odpowiadające rzędom ugięcia na siatce. Okres siatki może nie tylko wspomagać sprzęganie fotonów do polarytonów plazmonowych, ale także proces odwrotny [137]. Oznacza to, że dla efektywnego wprzęgania światła do powierzchniowych polarytonów plazmonowych, należałoby wykonać strukturę periodyczną tylko w miejscu oświetlania. W szczególnym przypadku, struktura składająca się z pojedynczego rowka [138] umożliwia wzbudzanie fal powierzchniowych, zapobiegając ich wypromieniowywaniu w postaci fotonu.



Rys. 3.4. Najpowszechniejsze metody wzbudzenia powierzchniowych fal plazmonowo-polaritonowych. a – metoda pryzmatu w konfiguracji Otto, b – metoda pryzmatu w konfiguracji Kretschmanna-Raethera, c – metoda wykorzystująca siatkę dyfrakcyjną.

Różnica w wektorach falowych fotonu i powierzchniowego polarytonu plazmonowego może zostać skompensowana przez jeszcze jeden efekt. Jeżeli granica pomiędzy ośrodkami jest chropowata, to dzięki rozpraszaniu fotonów na szczegółach międzypowierzchni dochodzi do zmiany ich wektora falowego – co umożliwia wzbudzenie fal powierzchniowych. Metoda ta jest najprostsza, gdyż chropowatą powierzchnię można uzyskać na wiele sposobów, np. dzięki samoorganizacji, jednak wydajność wzbudzania fal powierzchniowych wykorzystując jedynie chropowatość jest ograniczona. Niezależnie od metody wzbudzania plazmonów, fakt ich wzbudzenia jest najczęściej wykrywany poprzez obniżenie współczynnika odbicia – w widmie odbicia widoczne jest wtedy wyraźne minimum.

Omawiane powyżej zjawiska dotyczyły fal propagujących się wzdłuż makroskopowych granic dwóch ośrodków. Jeżeli jednak granica taka ma skończenie małe wymiary, nie obserwuje się propagacji fali plazmonowo-polaritonowej, a statyczny, zlokalizowany rezonans, zwany zlokalizowanym plazmonem powierzchniowym. Sytuacja taka ma miejsce m. in. w przypadku nanometrowych wcięć (ang. *indentation*) wzdłuż granicy ośrodków, zawierających punkty osobliwe, lub też w przypadku nanocząstek metalicznych w zatopionych w ośrodku dielektrycznym. W takim wypadku sama krzywizna obiektu zapewnia niezbędne do wzbudzenia zlokalizowanego plazmonu dopasowanie wektorów falowych [139, 140]. Lokalizacja plazmonu nie oznacza jednak nieskończonego czasu życia. Podobnie jak fale propagujące, plazmony zlokalizowane wytracają z czasem energię na termalizację ze względu na niezerową oporność metalu. W takim wypadku, równanie (3.73) nie będzie opisywało zasięgu plazmonu zlokalizowanego; można się jednakże posłużyć wartością L do wyznaczenia czasu zaniku takiego zlokalizowanego plazmonu.

Rozdział 4

Współczynniki optyczne metali plazmonicznych

Odpowiedź ośrodka materialnego na zewnętrzne pole elektryczne zależy od makroskopowego współczynnika przenikalności elektrycznej ε . Także właściwości powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych zależą od wartości przenikalności obu ośrodków, na granicy których taka fala się propaguje. W szczególności, znajomość przenikalności oraz długości fali elektromagnetycznej oddziałującej z ośrodkiem wystarcza do wyznaczenia zasięgu propagacji powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej opisanego równaniem (3.73). Z tego powodu, możliwość wpływania na przenikalność metalu jest niezwykle istotna z punktu widzenia budowy urządzeń plazmonicznych

W niniejszym rozdziale zostaną omówione metody wyznaczania przenikalności materiałów a także zależności dyspersyjne dla cienkich warstw srebra i złota. Nie jest jednak celem tego rozdziału wyznaczenie jak najwłaściwszych wartości przenikalności Ag i Au, a raczej omówienie ich zmienności w zależności od różnych parametrów – np. grubości czy chropowatości. Rozdział ten opiera się częściowo na danych literaturowych, częściowo zaś na pomiarach własnych autora – tam gdzie przedstawiane są wyniki uzyskane przez autora jest to wyraźnie zaznaczone.

4.1 Wyznaczanie przenikalności materiałów

Przenikalność elektryczna ośrodka opisuje jego odpowiedź na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne, dlatego najprostszym sposobem wyznaczenia przenikalności są pomiary elektryczne lub optyczne. Oba rodzaje pomiarów są wobec siebie komplementarne i są stosowane w różnych przedziałach częstotliwości. Współczynnik odbicia fali elektromagnetycznej padającej na granicę ośrodków opisywanych przenikalnościami $\varepsilon_{r,1}$ i $\varepsilon_{r,2}$, padającej pod kątem α i załamującej się pod kątem β (sytuacja jak na Rys. 3.1) wyraża się wzorami Fresnela [116, 118, 141]:

$$R_{TE} = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_{r,1}} \cos \alpha - \sqrt{\varepsilon_{r,2}} \cos \beta}{\sqrt{\varepsilon_{r,1}} \cos \alpha + \sqrt{\varepsilon_{r,2}} \cos \beta} \right|^2, \quad (4.1)$$

$$R_{TM} = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_{r,1}} \cos \beta - \sqrt{\varepsilon_{r,2}} \cos \alpha}{\sqrt{\varepsilon_{r,1}} \cos \beta + \sqrt{\varepsilon_{r,2}} \cos \alpha} \right|^2, \quad (4.2)$$

gdzie indeksy TE i TM oznaczają kolejno przypadek, w którym wektor pola elektrycznego oscyluje prostopadle do rozważanej dwuwymiarowej płaszczyzny (ang. *Transverse Electric*), oraz przypadek, w którym wektor pola elektrycznego oscyluje równolegle do tej płaszczyzny, wtedy prostopadle do płaszczyzny oscyluje wektor pola magnetycznego (ang. *Transverse Magnetic*). Przekształcając dowolne z tych równań – na przykład równanie (4.2) – ze względu na przenikalność ośrodka 2 otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$\varepsilon_{r,2} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_{r,1}} \cos \beta \cdot (1 - \sqrt{R_{TM}})}{\cos \alpha \cdot (1 + \sqrt{R_{TM}})} \right)^2. \quad (4.3)$$

A zatem znając kąt padania i kąt załamania wiązki świetlnej a także przenikalność jednego z ośrodków, to z pomiarów współczynnika odbicia można wyznaczyć przenikalność drugiego ośrodka. Niestety, o ile w materiałach przezroczystych (czyli takich, dla których $Im(\varepsilon) = 0$) kąt załamania można zmierzyć, o tyle w materiałach nieprzezroczystych ($Im(\varepsilon) \neq 0$) często jest to niemożliwe. Co prawda z równania (3.52) da się wyznaczyć zależność kąta załamania od kąta padania, ale wprowadza to w równaniu (4.3) uwikłaną zależność od przenikalności elektrycznej, co dodatkowo komplikuje wyznaczenie tego współczynnika. Sytuacja upraszcza się znacznie przy ograniczeniu do padania prostopadłego do granicy ośrodków. Wtedy $\cos \alpha = \cos \beta = 1$ niezależnie od wartości przenikalności obu ośrodków. A zatem równanie (4.3) można uprościć do:

$$\varepsilon_{r,2} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_{r,1}}(1-\sqrt{R_{TM}})}{(1+\sqrt{R_{TM}})} \right)^2. \quad (4.4)$$

Wzór ten jest użyteczny, gdyż pozwala na otrzymanie przenikalności ze współczynnika odbicia w sposób jednoznaczny, ma jednak swoje ograniczenia. Można zastosować go tylko do grubych warstw, dla których uzasadnione jest przybliżenie półnieskończonego ośrodka. Dla cienkich warstw, zwłaszcza o grubości rzędu kilku-kilkudziesięciu nanometrów, wartość współczynnika odbicia nie będzie zależała jedynie od przenikalności ośrodków. Ze względu na wielokrotne odbicia od granic ośrodków, istotnym parametrem będzie także grubość poszczególnych warstw. W takiej sytuacji nie można skorzystać ze wzoru (4.3) – konieczne jest posłużenie się modelem teoretycznym, który opisywałby wpływ wielokrotnych odbić na wartość makroskopowego współczynnika odbicia.

Jednym z najczęściej używanych, a zarazem najprostszych modeli pozwalających na uwzględnienie tego typu zjawisk, jest model macierzy przejścia [116, 142]. W modelu tym rozważa się wielowarstwę złożoną z N warstw o przenikalnościach $\varepsilon_{r,1}, \varepsilon_{r,2}, \dots, \varepsilon_{r,N}$, gdzie fala pada z warstwy 1 w kierunku pozostałych warstw. Każdej pojedynczej warstwie oznaczonej indeksem j można przypisać macierz propagacji o następującej postaci:

$$M_j^{prop} = \begin{bmatrix} e^{\frac{2i\pi d_j \sqrt{\varepsilon_{r,j}}}{\lambda}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{2i\pi d_j \sqrt{\varepsilon_{r,j}}}{\lambda}} \end{bmatrix}, \quad (4.5)$$

gdzie d oznacza grubość warstwy, a λ długość fali elektromagnetycznej. Natomiast każdej granicy ośrodków j i k można przypisać następującą macierz przejścia:

$$M_{j,k}^{transfer} = \frac{1}{1+r_{j,k}} \begin{bmatrix} 1 & r_{j,k} \\ r_{j,k} & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.6)$$

gdzie r_{jk} oznacza amplitudowy współczynnik odbicia od granicy warstw j i k wyliczony ze wzorów Fresnela (4.1) lub (4.2) $|r_{j,k}|^2 = R_{j,k}$. Dla całej wielowarstwy można utworzyć macierz układu postaci:

$$M = M_{N-1,N}^{transfer} \cdot M_{N-1}^{prop} \cdot M_{N-2,N-1}^{transfer} \cdot M_{N-2}^{prop} \cdot \dots \cdot M_{2,3}^{transfer} \cdot M_2^{prop} \cdot M_{1,2}^{transfer}. \quad (4.7)$$

Ponieważ każda z macierzy opisywanych równaniami (4.5) i (4.6) jest macierzą 2×2 , to macierz wynikowa również będzie macierzą 2×2 , którą schematycznie można zapisać jako:

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}. \quad (4.8)$$

Natężeniowy współczynnik odbicia od takiej struktury wyrażony będzie wzorem:

$$R = \left| \frac{C}{D} \right|^2. \quad (4.9)$$

Dopasowując wartość odbicia wyznaczoną na podstawie modelu macierzy przejścia do wartości zmierzonej doświadczalnie, można wyznaczyć przenikalność pojedynczej warstwy pod warunkiem, że znana jest jej grubość, a także grubości i przenikalności pozostałych warstw w wielowarstwie²⁹. Niestety, w tym przypadku zależność przenikalności od współczynnika odbicia nie jest dana *explicite*,

²⁹ W przypadku zbadania zależności widmowej lub kątowej współczynnika odbicia, mnogość punktów pomiarowych pozwala iteracyjnie dopasować więcej niż jeden nieznan parametr modelu, jednak wtedy istnieje ryzyko znalezienia minimum lokalnego lub przypadkowego dopasowania wartości poprawnych matematycznie, ale нефизycznych [129].

jak w przypadku dwóch półnieskończonych ośrodków, co powoduje, że wyznaczenie przenikalności pojedynczej warstwy musi odbywać się poprzez optymalizację numeryczną, w której niewiadoma przenikalność warstwy jest iteracyjnie zmieniana, a wyliczony numerycznie współczynnik odbicia porównywany jest ze współczynnikiem odbicia wyznaczonym doświadczalnie.

Metoda macierzy przejścia jest łatwa w implementacji, łatwo ją także zmodyfikować w celu lepszego dopasowania modelu do rzeczywistej struktury. Przykładowo – podstawowa metoda zakłada idealnie gładkie granice pomiędzy warstwami. W rzeczywistości jednak granice te są czasami chropowate. W modelu teoretycznym macierzy przejścia można więc dodać pomiędzy warstwami o chropowatej granicy, dodatkową, sztuczną warstwę, której przenikalność będzie opisana za pomocą teorii ośrodków efektywnych – jako skuteczna (efektywna) przenikalność warstwy składającej się w jakiejś części z jednego materiału, a w pozostałej z innego [129, 143]. Teorię ośrodków efektywnych można zastosować zawsze, gdy pojedyncze elementy struktury są znacznie mniejsze niż długość fali, jednak w zależności od struktury należy zastosować odpowiedni model. Taki ośrodek efektywny będzie opisywany za pomocą skutecznego (efektywnego) parametru przenikalności. Dwa najpopularniejsze modele opisujące taką efektywną przenikalność to model Dirka Bruggemana i model Maxwella Garnetta³⁰. Model Bruggemana jest prostszy gdyż nie rozróżnia materiałów składowych inaczej niż poprzez odniesienie ich wartości przenikalności do ich wkładów objętościowych. Jego niewątpliwą zaletą jest fakt, że może być stosowany dla dowolnie wysokich wkładów objętościowych materiałów składowych. Efektywna przenikalność ośrodka dana jest wzorem [143]:

$$\varepsilon_{r,BG} = \frac{\varepsilon_{r,1}(2f_1 - f_2) + \varepsilon_{r,2}(2f_2 - f_1) \pm \sqrt{8\varepsilon_{r,1}\varepsilon_{r,2}(\varepsilon_{r,1}(2f_1 - f_2) + \varepsilon_{r,2}(2f_2 - f_1))}}{4}. \quad (4.10)$$

gdzie indeksy 1,2 numerują materiały, a współczynniki f określają procenty wypełnienia przestrzeni poprzez dany materiał, takie, że $\sum f = 1$. Model Garnetta jest nieco bardziej skomplikowany, gdyż został wyprowadzony dla sferycznych inkluzji jednego materiału zatopionego w innym materiale. A zatem, rozróżnia materiał inkluzji od materiału matrycy, jak również uwzględnia kształt materiału inkluzji. Jego wadą jest natomiast fakt, że obecne w nim przybliżenia są stosowalne tylko dla małych objętościowo wkładów inkluzji. W tym modelu efektywna przenikalność dana jest wzorem [143]:

$$\varepsilon_{r,MG} = \varepsilon_{r,m} \frac{1 + 2f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}}{1 - f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}}. \quad (4.11)$$

gdzie i, m indeksują odpowiednio materiały inkluzji i matrycy, a f to procent wypełnienia przestrzeni przez materiał inkluzji.

Omawiane dotychczas metody umożliwiają wyznaczenie przenikalności elektrycznej z pomiarów współczynnika odbicia badanej próbki. Choć badanie takie jest szybkie i niezwykle proste i dlatego do dzisiaj z powodzeniem stosowane, to wiąże się ono z kilkoma problemami. Najpoważniejszym z nich jest fakt, że w przypadku warstw próbek o chropowatych granicach pomiędzy poszczególnymi warstwami, część światła ulega rozproszeniu na nierównościach. Prowadzi to do błędów w pomiarze rzeczywistego współczynnika odbicia. Istnieją jednak metody pomiarowe, dla których problem ów jest zaniedbywalny. Najbardziej popularną z nich jest elipsometria. Zaletą tej techniki jest nie tylko niewielki wpływ rozpraszania na wynik pomiaru, ale także możliwość wyznaczenia współczynnika przenikalności dla próbek silnie absorbujących, a dla próbek nieabsorbujących – możliwość jednoczesnego wyznaczania przenikalności i grubości warstw. W pomiarze elipsometrycznym, próbka oświetlana jest wiązką światła o polaryzacji eliptycznej pod kątem bliskim kątowi Brewstera (dla którego różnica współczynników odbicia dla światła o polaryzacji

³⁰ Chodzi tu o Jamesa Clerka Maxwella Garnetta, syna Wiliama Garnetta - nie należy go zatem mylić z Jamesem Clerkiem Maxwellem.

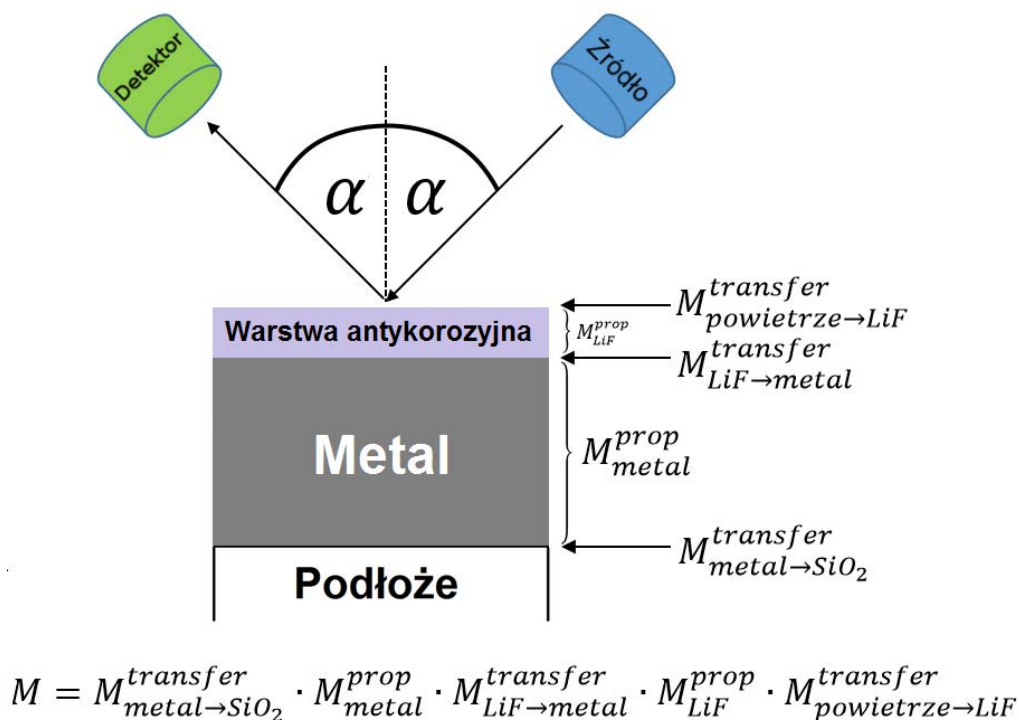
TE i TM jest największa). Do detektora trafia promieniowanie odbite od próbki, jednak nie wykrywa się zmian natężenia odbitej wiązki, a zmianę jej eliptyczności. Wiązka o polaryzacji eliptycznej może zostać opisana, jako składająca się z dwóch wiązek o prostopadłych polaryzacjach liniowych, opóźnionych względem siebie w fazie oraz o różnej amplitudzie. W elipsometrii wiązkę taką opisuje się za pomocą dwóch współczynników – różnicy amplitud oraz opóźnienia fazowego. Przy odbiciu od powierzchni próbki oba te parametry ulegają zmianie. Zmiana różnicy amplitud ψ oraz zmiana opóźnienia fazowego Δ są dwiema wielkościami stanowiącymi wynik pomiaru elipsometrycznego. Wielkości te powiązać można z amplitudowymi współczynnikami odbicia za pomocą następującego wyrażenia [125, 129]:

$$\frac{r_{TM}}{r_{TE}} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta}. \quad (4.12)$$

A zatem, zestaw parametrów ψ i Δ można przeliczyć na stosunek amplitudowych współczynników odbicia dla polaryzacji TE i TM . Uwzględniając zależność (4.2) i jej analog dla polaryzacji TE , dla pojedynczej, idealnie gładkiej warstwy można uzyskać wzór na zależność jej przenikalności od wartości azymutów ψ i Δ [129]:

$$\varepsilon_r = \sin^2 \alpha \cdot \left[1 + \tan^2 \alpha \cdot \left(\frac{1 - \tan \psi \cdot e^{i\Delta}}{1 + \tan \psi \cdot e^{i\Delta}} \right)^2 \right], \quad (4.13)$$

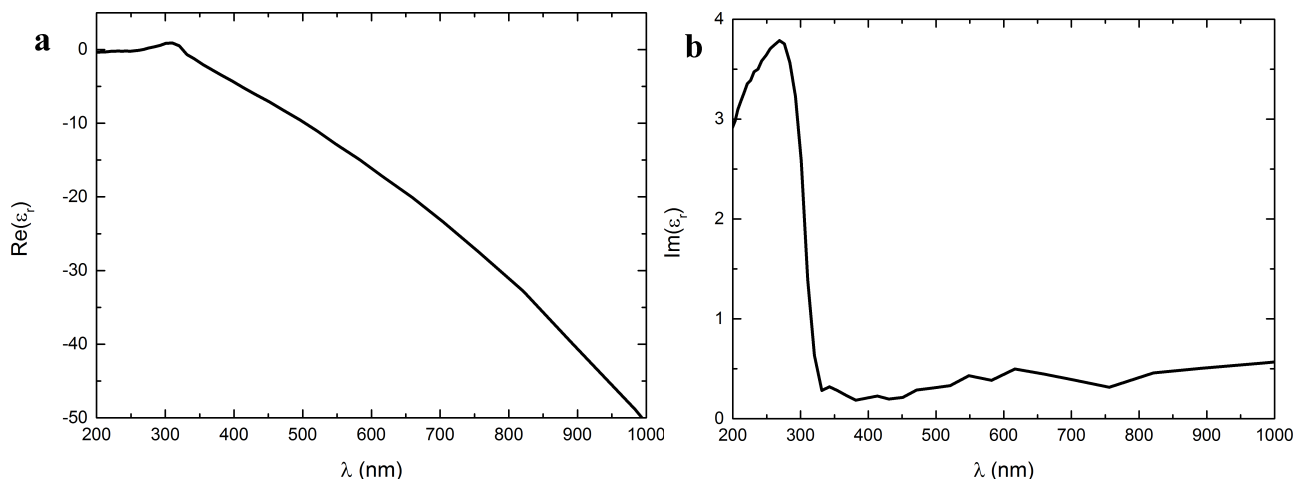
gdzie α to kąt padania wiązki. Dla bardziej skomplikowanych struktur warstwowych, przenikalność elektryczną badanej warstwy uzyskuje się, podobnie jak w przypadku pomiarów natężeniowego współczynnika odbicia, poprzez iteracyjne dopasowanie wygenerowanego z modelu teoretycznego – analogicznego do modelu macierzy przejścia – stosunku współczynników odbicia do stosunku wyliczonego z azymutów elipsometrycznych. Schematycznie, dla wytworzonych przez autora próbek jest to zilustrowane na Rys. 4.1.



Rys. 4.1. Schemat eksperymentu elipsometrycznego i zastosowanego modelu. Wiązka światła pada ze źródła pod pewnym kątem i pod tym samym kątem odbija się od płaskiej próbki warstwowej. W modelu macierzy przejścia każdej warstwie przypisuje się macierz propagacji, a każdej granicy – macierz przejścia. Na powyższym rysunku przedstawiona jest typowa dla niniejszej rozprawy struktura składająca się z warstwy metalu napylonej na podłoże szklane, przykryta warstwą antykorozyjną z fluorku litu. Macierz dla całej struktury, z elementów której na podstawie wzoru (4.7) można wyznaczyć współczynnik odbicia od tej struktury jest wynikiem mnożenia poszczególnych macierzy przejścia i propagacji.

4.2 Przenikalność cienkich warstw srebra

Najpowszechniejszym zestawem wartości przenikalności względnej dla srebra są tabele sporządzone przez Petera Johnsona i Roberta Christy na podstawie pomiarów optycznych warstwy srebra o grubości 34,3 nm wytworzonej w wyniku fizycznego osadzania z fazy gazowej [144]. Krzywe odpowiadające tym wartościom przedstawione są na Rys. 4.2.



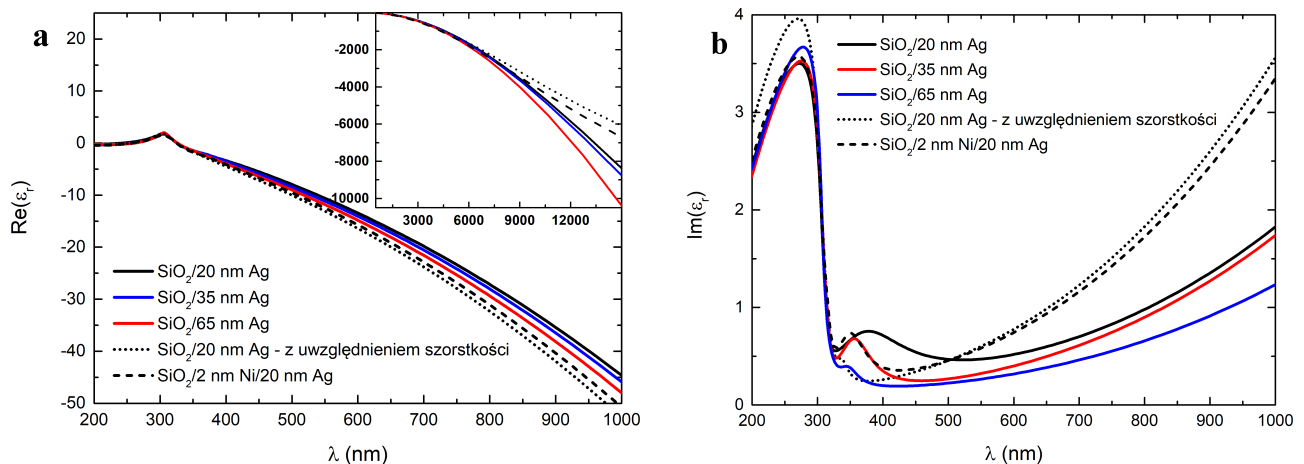
Rys. 4.2. Zależność części rzeczywistej (a) i urojonej (b) względnego współczynnika przenikalności względnej warstwy srebrnej o grubości 34,3 nm od długości fali padającej wg. pracy Johnsona i Christy [144].

W zakresie widzialnym część rzeczywista współczynnika przenikalności warstwy srebrnej jest ujemna i maleje wraz ze wzrostem długości fali, co jest typowym zachowaniem dla metali, wynikającym z modelu gazu elektronowego Drudego, opisanego równaniem (3.49). Część urojona natomiast związana jest z absorpcją w materiale i dla długości fali w zakresie 325-1000 nm jest zanedbywalnie mała w porównaniu do rzeczywistej – dla tego zakresu jej wartość jest mniejsza od jedności. Poniżej 325 nm obserwuje się znaczny wzrost części urojonej przenikalności, związany z przejściami międzypasmowymi.

Wg pracy [145], maksimum absorpcji dla przejść międzypasmowych w punkcie X strefy Brillouina powinno występować dla energii w przedziale 4,6-5,1 eV – co odpowiada długościom fali z przedziału 243-270 nm – natomiast krawędź absorpcji występuje dla długości fali 311 nm. Biorąc pod uwagę, że wartości te wyznaczone są numerycznie dla objętościowego srebra, zgodność z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi przez Johnsona i Christy [144] dla warstwy grubości 34,3 nm jest bardzo dobra. A zatem, maksimum absorpcyjne dla długości fali poniżej 325 nm może być przyporządkowany przejściom międzypasmowym w punkcie X strefy Brillouina.

Johnson i Christy wyznaczyli przenikalność bezpośrednio na podstawie zmierzonych wartości odbicia i transmisji i podane przez nich wyniki są wynikami wyznaczonymi „punkt po punkcie” – osobno dla każdej długości fali. W rozdziale 3 powiedziano jednak, że elektrony związane z rdzeniami atomowymi można traktować jako klasyczny układ oscylatorów harmoniczných, z czego wynika, że przenikalność musi być opisywana równaniami oscylatorów. Dopasowania takiego dokonuje się zwykle dla jednej części przenikalności – albo rzeczywistej albo urojonej – a następnie wyznacza się część komplementarną za pomocą relacji Kramersa-Kroniga (3.38), (3.39). Procedurę tę można wykonać ze względu na fakt, że dopasowanie parametrów oscylatorów pozwala na ekstrapolację wartości przenikalności dla dowolnej częstości. Ma to tę dodatkową zaletę, że pozwala na wyznaczenie dokładnych wartości przenikalności dla dowolnie wybranej energii promieniowania padającego w rozpatrywanym zakresie pomiarowym, nawet, jeżeli dla tej energii nie występują punkty pomiarowe. Jest to szczególnie istotne, gdy dane uzyskane bezpośrednio z eksperymentu są rzadko rozłożone w przestrzeni energii, co niestety ma miejsce w przypadku tego historycznego zestawienia [144], a także wielu innych jemu współczesnych.

Jednak największy problem wynikający z wykorzystywania danych uzyskanych przez Johnsona i Christy czy też innego zestawienia danych materiałowych dokonanego przez Edwarda Palika [146] jest taki, że zestawione dane dotyczą pojedynczych próbek o arbitralnie wybranych lub przypadkowo uzyskanych parametrach takich jak rodzaj podkładu, grubość czy chropowatość powierzchni. I choć w ostatnich latach pojawiło się wiele prac powiększających bazę literaturową wartości przenikalności dla różnych próbek metalicznych, jak np. [147-158], to jednak kwestia wpływu rodzaju podłoża, obecności ewentualnej warstwy zwilżającej, grubości warstwy srebra oraz jej chropowatości na przenikalność warstwy Ag musi zostać uwzględniona, gdyż w zależności od tych czynników, mikrostruktura warstw srebrnych może być skrajnie różna.



Rys. 4.3. Zależność części rzeczywistych (a) i urojonych (b) współczynnika przenikalności względnej wykonanych przez autora rozprawy cienkich warstw srebrnych o różnych grubościach, napylnych na podłoża z SiO₂ od długości fali padającej [39]. W okienku dla części rzeczywistej przedstawione są wartości dla szerszego zakresu długości fali. Wykreślone krzywe są wynikiem iteracyjnego dopasowania parametrów sumy oscylatorów do krzywych wyznaczonych z eksperymentu metodą najmniejszych kwadratów.

Rys. 4.3 przedstawia wartości przenikalności względnej dla wykonanych przez autora rozprawy warstw srebra o grubościach z zakresu 20-65 nm napylnych na podłoża z krzemionki za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej z wykorzystaniem wiązki elektronowej. Co ważne, w modelu warstwowym dopasowującym iteracyjnie współczynniki przenikalności do danych wyznaczonych za pomocą azymutów ψ i Δ założono, że granica pomiędzy warstwą Ag oraz powietrzem jest gładka (nie wprowadzono dodatkowej warstwy o współczynnikach efektywnych na granicy Ag/powietrze mającej modelować wkład tego chropowatości na wyniki pomiaru). W związku z tym, podane wartości nie są wartościami czystymi (ang. *intrinsic*), a wartościami efektywnymi, do których istotny wkład ma charakter powierzchni – a więc przede wszystkim jej chropowatość. Dzięki zastosowaniu metody dopasowania sumy oscylatorów, krzywe na Rys. 4.3 są dużo gładkie niż te przedstawione na Rys. 4.2. Krzywe części rzeczywistych przenikalności mają podobny przebieg dla wszystkich badanych próbek, ponadto ich wartości nie różnią się zbytnio od tych podanych przez Johnsona i Christy. Okienko na Rys. 4.3a pokazuje znaczące rozbieżności widoczne dopiero dla fal elektromagnetycznych o długościach fal z zakresu dalekiej podczerwieni ($\lambda > 7\mu\text{m}$), gdzie wartości przenikalności dla najgrubszej próbki są wyraźnie mniejsze niż dla pozostałych.

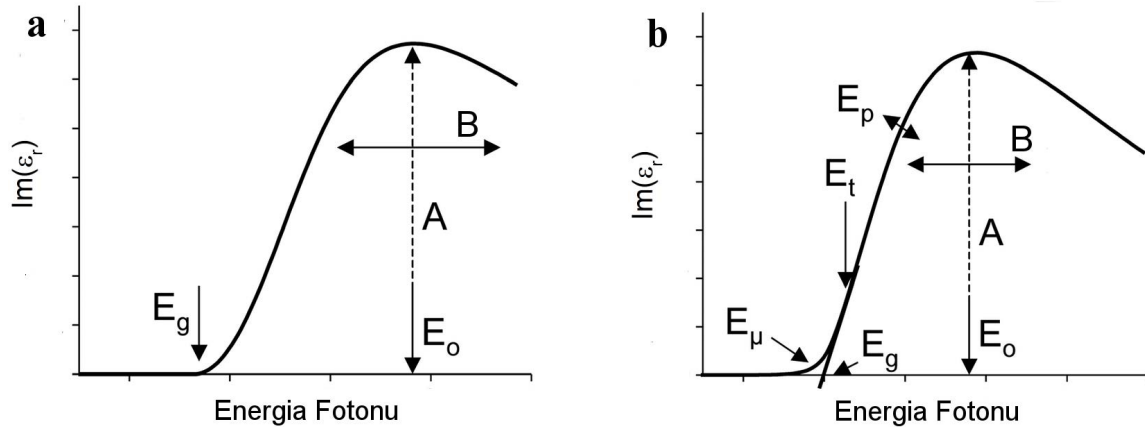
W przypadku części urojonych przenikalności badanych próbek, niezależnie od próbki, poniżej 325 nm znajduje się pik absorpcyjny odpowiadający przejściom międzypasmowym w punkcie X strefy Brillouina. Pik ten opisać można oscylatorem Tauca-Lorentza [129,130] lub Cody'ego-Lorenza [159, 160]. Części urojone przenikalności elektrycznej w tych modelach opisane są poniższymi równaniami:

$$\varepsilon''_{r,TL}(E) = \begin{cases} 0 & E \leq E_g \\ \frac{(E-E_g)^2}{E^2} \cdot \frac{AE_0BE}{(E_0^2-E^2)^2+B^2E^2} & E > E_g \end{cases}, \quad (4.14)$$

$$\varepsilon''_{r,CL}(E) = \begin{cases} \frac{E_t}{E} \cdot \frac{(E_t-E_g)^2}{(E_t-E_g)^2+E_p^2} \cdot \frac{AE_0BE_t}{(E_0^2-E_t^2)^2+B^2E_t^2} \cdot e^{\frac{E-E_t}{E_\mu}} & E \leq E_t \\ \frac{(E-E_g)^2}{(E-E_g)^2+E_p^2} \cdot \frac{AE_0BE}{(E_0^2-E^2)^2+B^2E^2} & E > E_t \end{cases}, \quad (4.15)$$

Gdzie indeks *TL* odpowiada oscylatorowi Tauca-Lorentza, a *CL* oscylatorowi Cody'ego-Lorentza, *E* oznacza energię padającego fotonu, natomiast *A*, *B*, *E_g*, *E_p*, *E_t*, *E_μ* są parametrami modelu, zobrazowanymi na Rys. 4.4. Należy jednak zaznaczyć, że przedstawienie przenikalności elektrycznej metali za pomocą powyższych oscylatorów jest czysto fenomenologiczne, gdyż powyższe parametry mają sens fizyczny jedynie dla półprzewodników, a dla pozostałych materiałów co najwyżej sens matematyczny. Dlatego też Rioux i współpracownicy [161] zaproponowali zastosowanie innego typu oscylatora, ograniczającego liczbę parametrów do 4 względem 8 parametrów oscylatora Cody'ego-Lorentza:

$$\varepsilon_r(E) = A \left[-\frac{\sqrt{E_g-E_0}}{2(E+iB)^2} \ln \left(1 - \left(\frac{E+iB}{E_0} \right)^2 \right) + \frac{2\sqrt{E_0}}{(E+iB)^2} \tanh^{-1} \left(\sqrt{\frac{E_g-E_0}{E_g}} \right) - \frac{\sqrt{E+iB-E_g}}{(E+iB)^2} \tanh^{-1} \left(\sqrt{\frac{E_g-E_0}{E+iB-E_g}} \right) - \frac{\sqrt{E+iB-E_g}}{(E+iB)^2} \tanh^{-1} \left(\sqrt{\frac{E_g-E_0}{E+iB+E_g}} \right) \right]. \quad (4.16)$$



Rys. 4.4. Schemat kształtu części urojonej przenikalności opisanej oscylatorami Tauca-Lorentza (a) oraz Cody'ego-Lorentza (b). Parametr *E_g* to przerwa energetyczna, określająca położenie krawędzi absorpcji. Parametr *A* określa maksymalną intensywność pasma, *E₀* wyznacza położenie maksimum, a *B* szerokość pasma. Parametry *E_p*, *E_t*, *E_μ* opisują subtelne zachowanie pasma w pobliżu krawędzi absorpcji. Rysunek wykonany na podstawie rysunku z pracy [159]

W odróżnieniu od danych otrzymanych przez Johnsona i Christy, dla wszystkich próbek wytworzonych przez autora i badanych w [39] obserwuje się – oprócz pik absorpcyjnego dla długości fali poniżej 325 nm odpowiadającemu przejściom międzypasmowym w punkcie X strefy Brillouina – także dodatkowy, mniejszy pik absorpcyjny, z maksimum, w zależności od próbki, dla długości fali z przedziału 350-378 nm, nazywany modem Ferrella [29, 162]. Jest to zgodne z przewidywaniami N. E. Christensena [145], według którego mod ten jest wynikiem relatywistycznych poprawek do struktury pasmowej srebra i odpowiada przejściom międzypasmowym w punkcie L strefy Brillouina. Skoro struktura pasmowa jest cechą wewnętrzną materiału, jej wkład do kształtu pików absorpcyjnych powinien być niezależny od parametrów

geometrycznych. Tymczasem pozycja, szerokość oraz intensywność takiego piksu są istotnie różne dla warstw o różnej grubości. Może to wynikać z faktu, że wraz ze wzrostem grubości warstwy wprowadzane jest anizotropowe naprężenie sieci krystalicznej ziaren srebra, które zmienia kształt pasm energetycznych w strefie Brillouina. Istotnie, podczas wzrostu nanowarstw występują naprężenia zależne od grubości, jednak relaksują one szybko po zakończeniu procesu [19, 25, 100, 163, 164]. A zatem, zmienność ta musi wynikać z jeszcze innego czynnika. Okazuje się, że wraz ze wzrostem grubości warstwy Ag wzrasta także jej chropowatość, nie jest to jednak zależność liniowa [np. 26, 39] – wraz z rosnącą grubością spada stosunek chropowatości warstwy, (opisywanej np. parametrem RMS³¹) do jej grubości – przykładowe wartości tego stosunku dla warstw Ag o różnej grubości przedstawia tabela 4.1. Zachowanie omawianego piksu dla próbek zmierzonych elipsometrycznie (Rys. 4.3) wydaje się podążać za wartością tego stosunku – im większa wartość stosunku RMS chropowatości do grubości próbki, tym pik utożsamiany z przejściami międzypasmowymi w punkcie L strefy Brillouina jest szerszy, intensywniejszy i bardziej przesunięty ku czerwieni.

Próbka	RMS chropowatości (nm)	Stosunek RMS do grubości
SiO ₂ /10 nm Ag [27]	2,0	0,200
SiO ₂ /20 nm Ag [39]	2,4	0,120
SiO ₂ /30 nm Ag [27]	3,1	0,103
SiO ₂ /35 nm Ag [39]	3,1	0,088
SiO ₂ /65 nm Ag [39]	3,2	0,049
SiO ₂ /100 nm Ag [29]	3,7	0,037
SiO ₂ /1 nm Ni/10 nm Ag [27]	0,9	0,090
SiO ₂ /2 nm Ni/20 nm Ag [39]	1,3	0,065
SiO ₂ /1 nm Ni/30 nm Ag [27]	1,6	0,053

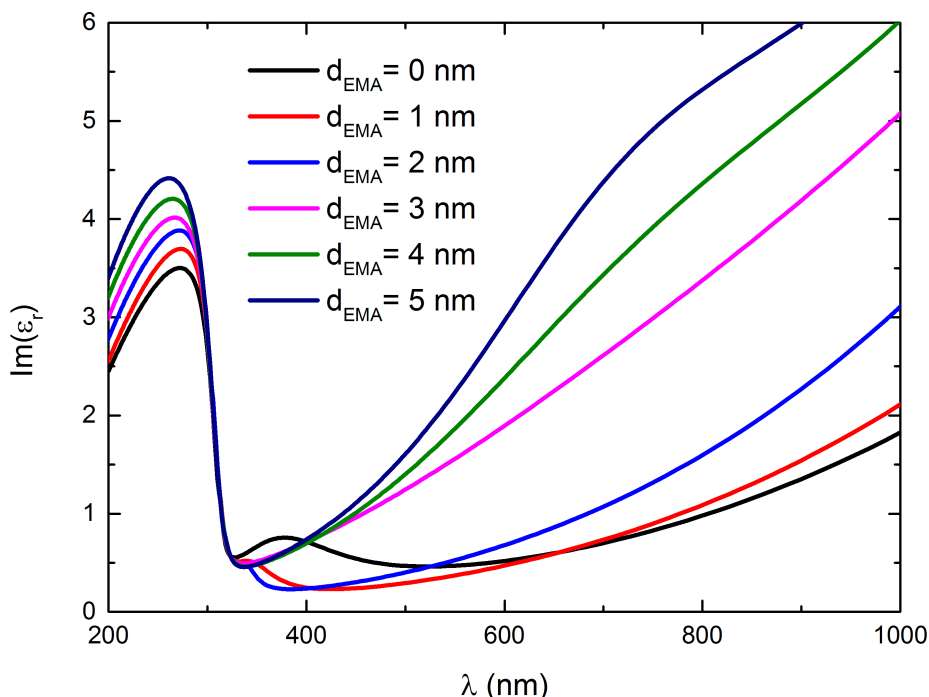
Tabela 4.1. Parametry odchylenia standardowego RMS chropowatości powierzchni oraz jego stosunku do grubości próbek, dla warstw srebrnych o grubościach 10 – 65 nm [27, 29, 39]

Aby to potwierdzić autor rozprawy przeprowadził eksperyment numeryczny. W zobrazowanym na Rys. 4.1 modelu warstwowym, dopasowującym iteracyjnie współczynniki przenikalności do danych wyznaczonych za pomocą zmierzonych azymutów ψ i Δ , warstwa Ag o grubości 20 nm została podzielona na dwie podwarstwy – górną o grubości 2,4 nm, co odpowiada wartości współczynnika RMS chropowatości powierzchni, oraz dolną o grubości $20\text{ nm} - \frac{2,4}{2}\text{ nm} = 18,8\text{ nm}$. Przenikalność górnej warstwy została zadana jako wartość efektywna wyznaczona za pomocą wzoru Bruggemana (4.10) w teorii ośrodków efektywnych z 50% wkładem Ag i 50% udziałem powietrza. Następnie wartości azymutów elipsometrycznych zmierzone dla warstwy Ag o grubości 20 nm zostały wykorzystane do wyznaczenia przenikalności srebra w tak zdefiniowanej strukturze. Procedura ta pozwala zamodelować chropowatość powierzchni przy jednoczesnym zachowaniu ilości metalu w strukturze. W efekcie, pomimo podzielenia badanej warstwy na dwie podwarstwy, wykorzystywane w równaniu (4.12) współczynniki odbicia od struktury warstwowej zaimplementowanej w modelu wciąż zależą tylko od jednego zestawu wartości przenikalności – a zatem nie została wprowadzona do modelu żadna nowa niewiadoma, wzrosła jedynie złożoność numeryczna operacji dopasowania.

Wynik powyższego eksperymentu numerycznego polegającego na wprowadzeniu warstwy przejściowej przedstawia kropkowana krzywa na Rys. 4.3. Poza zmianami parametrów członu Drudego związanego z mniejszą grubością badanej warstwy – co owocuje mniejszymi co do wartości bezwzględnej wartościami części rzeczywistej i większymi wartościami części urojonej przenikalności dla dużych długości fal – charakterystyka omawianego wcześniej dodatkowego piksu Lorentza jest w przedziale długości fal 300-350 nm podobna jak dla warstwy srebra o grubości 65 nm. Ponieważ opisana wyżej procedura efektywnie zaniża stosunek chropowatości do grubości,

³¹ Współczynnik RMS to odchylenie standardowe od średniego poziomu wysokości na danej próbce.

potwierdza to hipotezę autora, że charakter tego pasma zależy od stosunku chropowatości do grubości warstwy³². Należy podkreślić, iż zastosowanie tego modelu nie ma na celu wyznaczenia najwłaściwszych wartości przenikalności warstwy Ag, a jedynie potwierdzenie związku modu Ferrella obserwowanego dla długości fali z przedziału 350-378 nm ze stosunkiem chropowatości warstwy do jej grubości. Jest to tym bardziej istotne, że wyniki dla części długofalowej mogą znacząco różnić się w zależności od przyjętej grubości warstwy przejściowej d_{EMA} (Rys. 4.5). W szczególności, dla warstwy Ag o grubości 20 nm, zastosowanie w modelu warstwy przejściowej o grubości powyżej 3 nm skutkuje wprowadzeniem dodatkowego sztucznego rezonansu z maksimum dla długości fali z przedziału 600-800 nm. Ponieważ optymalna grubość warstwy przejściowej jest zwykle większa niż wartość współczynnika RMS chropowatości powierzchni [129], stosowanie w podobnym modelu warstw przejściowych o grubości nieprzekraczającej wartości tego współczynnika wydaje się rozsądnym rozwiązaniem.



Rys. 4.5. Część urojona względnej przenikalności elektrycznej warstwy Ag o grubości 20 nm napyłonej na podłoże szklane, wyznaczona z pomiaru elipsometrycznego, gdy w modelu warstwowym zostanie uwzględniona chropowatość powierzchni Ag w postaci warstwy przejściowej d_{EMA} pomiędzy srebrem i powietrzem o grubości 0-5 nm, opisanej modelem Bruggemana (4.10) z 50% wkładem Ag i 50 % wkładem powietrza.

Innym dowodem na związek modu Ferrella ze stosunkiem chropowatości do grubości warstwy Ag może być zachowanie przenikalności warstwy Ag o grubości 20 nm, w przypadku napylenia jej nie bezpośrednio na szklany podkład, ale z wykorzystaniem warstwy zwilżającej, co było badane wcześniej w ZOI i w innych pracowniach [20-36, 41]. Spośród wielu materiałów mogących stanowić warstwę zwilżającą dla srebra, takich jak Ti, Cr, Cu, Ni lub Ge [20-36, 41] jednym z najlepszych kandydatów jest nikiel. Co prawda różnica promieni atomowych niklu i srebra wynosi aż 23 pm, to ponieważ energia powierzchniowa niklu jest większa niż energia powierzchniowa srebra, wartość entalpii segregacji ΔH^{seg} jest najprawdopodobniej nieujemna, nawet pomimo wysokiej różnicy promieni atomowych. Można więc przyjąć, że w badanych w pracy skalach czasowych nikiel nie segreguje w warstwach srebrnych, choć w próbkach objętościowych taka segregacja jest obserwowana [165].

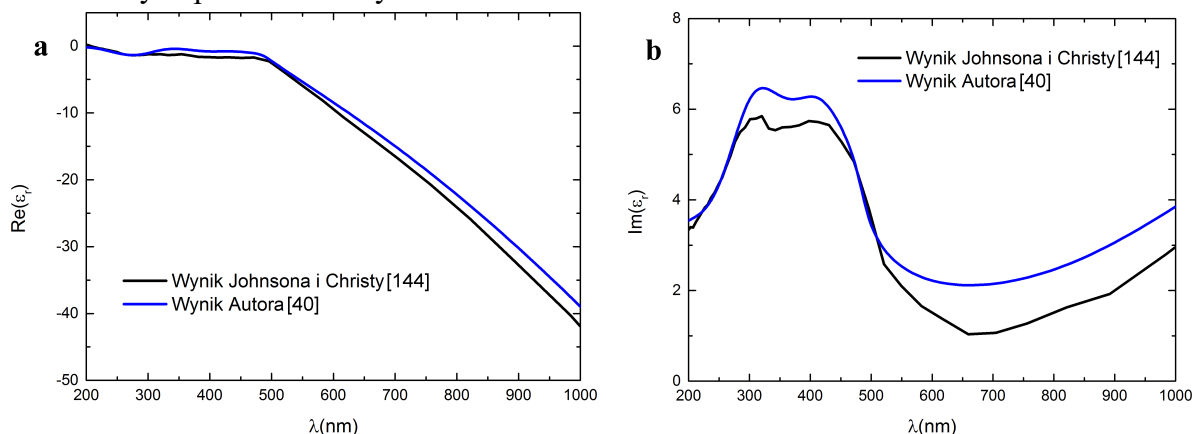
Przenikalność warstwy Ag o grubości 20 nm osadzonej na gładkim podkładzie szklanym, zwilżonym przez 2 nm Ni obrazują przerywane krzywe na Rys. 4.3. Dla tej warstwy mod Ferrela występujący dla długości fali z przedziału 350-450 nm zmniejszył intensywność, przesuwając się jednocześnie ku

³² Wyjaśnia to również fakt, dlaczego dla objętościowego srebra, nawet w przypadku chropowatych próbek, mod Ferrella jest słabo lub nie jest w ogóle obserwowany [29, 162].

fioletowi i wygląda podobnie jak w przypadku warstwy o grubości 35 nm [39]. Zastosowanie warstwy zwilżającej Ni efektywnie obniża chropowatość warstwy Ag (tabela 4.1), obniżając tym samym stosunek chropowatości do grubości. Potwierdza to hipotezę autora o związku modu Ferrela i stosunku chropowatości do grubości warstwy Ag. Może to wynikać z dwóch czynników. Po pierwsze, dla chropowatych warstw, zakres wektorów falowych dostępnych dla wzbudzanych fotonami powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych jest szeroki. Po drugie, w chropowatej i cienkiej warstwie, stany energetyczne w pasmach mogą być rzadko rozłożone w przestrzeni energii [166-168], co powoduje wzrost prawdopodobieństwa przejść wewnątrzpasemowych przy wysokich energiach, które normalnie opisywane są modelem Drudego [39]. A zatem, Lorentzowski pik absorpcyjny zlokalizowany między 350 a 450 nm długości fali, tradycyjnie utożsamiany z przejściami międzypasemowymi w punkcie L strefy Brillouina jest także w pewnym stopniu wynikiem przejść wewnątrzpasemowych oraz wzbudzenia plazmonów zlokalizowanych lub powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych.

4.3 Przenikalność cienkich warstw złota

Podobnie jak w przypadku srebra, najpowszechniej akceptowanym zestawem wartości przenikalności dla cienkiej warstwy Au jest ten podany przez Johnsona i Christy [144]. I choć w ciągu ostatnich lat przenikalność cienkich warstw złota została zmierzona przez innych naukowców z dużo większą precyzją [148, 150, 151, 169], to jednak wartości podane przez Johnsona i Christy wciąż pozostają na tyle dokładne, że mogą być z powodzeniem wykorzystywane. Jest tak dlatego, że złoto, pomimo wzrostu w modzie wyspowym, formuje gładkie warstwy dla mniejszych grubości niż srebro. W przypadku warstwy o grubości 35 nm, średnie odchylenie kwadratowe chropowatości powierzchni wynosi jedynie 0,8 nm [40], co oznacza, że wpływ chropowatości powierzchni na wartość przenikalności powinien być dużo mniejszy niż w przypadku srebra. Nie oznacza to, że nie próbowano dla złota zastosować warstw zwilżających, żeby ten wynik poprawić – w literaturze można znaleźć prace traktujące o wykorzystaniu w ten sposób germanu, niklu, niobu, chromu, tytanu i ich tlenków, a nawet materiałów organicznych [20-36]. Jednakże, ich zastosowanie dotyczy głównie ultracienkich warstw złota (o grubościach rzędu pojedynczych nanometrów), które bez zastosowania warstwy zwilżającej byłyby nieciągłe. Dla warstw o grubości kilkudziesięciu nanometrów, wpływ chropowatości, a więc i zastosowania warstwy zwilżającej na wartości współczynników optycznych warstw złota jest znikomy³³. W związku z tym, szczegółowa analiza, taka jak w przypadku próbek srebra nie jest konieczna. Ograniczymy się zatem do jednej grubości 35 nm oraz dwóch zestawów danych – tego uzyskanego przez Johnsona i Christy [144] oraz drugiego, uzyskanego przez autora rozprawy [40]. Krzywe przenikalności dla tych zestawów danych przedstawia Rys. 4.6.



Rys. 4.6. Zależność części rzeczywistej (a) oraz urojonej (b) przenikalności względnej warstw złota o grubości ok. 35 nm od długości fali elektromagnetycznej, zmierzone w pracy Johnsona i Christy (czarne krzywe) oraz w pracy autora (niebieskie krzywe). Dane uzyskane przez autora rozprawy [40] są danymi wynikającymi z procedury dopasowania oscylatorów, podczas gdy dane z pracy [144] są danymi wyznaczonymi bezpośrednio z eksperymentu.

³³ Wyjątek stanowią materiały wykazujące silną interdyfuzję lub segregację w złocie.

Praktycznie w całym analizowanym zakresie – z wyjątkiem części rzeczywistej w nadfiolecie – wartości przenikalności dla złota są większe niż dla srebra. Dotyczy to zarówno części rzeczywistej, jak i części urojonej. Oznacza to, że złoto nie jest aż tak dobrym materiałem plazmonicznym jak srebro. Dwa intensywne piki absorpcyjne widoczne dla urojonej części przenikalności złota odpowiadają przejściom międzypasmowym. Oba piki można zamodelować oscylatorem zaproponowanym w pracy [161] opisanym równaniem (4.16). Pierwszy z tych pików, z maksimum dla 320 nm, odpowiada przejściom w punkcie L, natomiast drugi, z maksimum dla 410 nm, odpowiada przejściom w punkcie X strefy Brillouina³⁴. A zatem, istotna część absorpcji międzypasmowej przypada na fale elektromagnetyczne o długościach z zakresu widzialnego. Według Christensena i Seraphina [170] krawędź pików absorpcyjnych wynikających z przejść międzypasmowych powinna przypadać dla fali elektromagnetycznej o długości 521 nm (2,38 eV). Pomimo, że ich wyliczenia dotyczyły nieskończonego, idealnego kryształu, a przedstawiane dane dotyczą cienkich warstw, to zarówno w przypadku krzywej Johnsona i Christy, jak i krzywej autora na Rys. 4.6, położenie krawędzi nie odbiega znacząco od tej wartości. Oznacza to jednak, że nie można wzbudzić powierzchniowej fali plazmonowo-polarytonowej za pomocą fotonu o energii równej lub większej niż 2,38 eV. A zatem, w przypadku struktur wykorzystujących złoto, zakres wzbudzania plazmonów jest mocno ograniczony względem struktur wykorzystujących srebro. Złoto ma jednak tę przewagę nad srebrem, że formuje dużo gładziej warstwy przy porównywalnych grubościach. A zatem, pomimo ograniczenia zakresu wzbudzania plazmonów do długofalowej części widma światła widzialnego oraz wyższych stałych tłumienia w modelu Drudego, straty na rozpraszanie powierzchniowych fal plazmonowo-polarytonowych są w warstwach Au ograniczone. Podobnie jak dla srebra, wartości wyznaczone przez autora w wyniku dopasowania oscylatorów są prawie w całym zakresie większe niż wartości uzyskane bezpośrednio z eksperymentu przez Johnsona i Christy. Różnica ta jest szczególnie istotna dla częstości nieco mniejszych od częstości plazmowej ($\lambda = 600\text{-}800\text{ nm}$), gdzie wartość przenikalności wynika prawie wyłącznie z wkładu Drudego. Dla częstości odpowiadającej długości fali około 700 nm, różnica względna wynosi nawet 100 %.

4.4 Stosowanie warstw antykorozyjnych a przenikalność

Srebro i złoto należą do grupy metali szlachetnych, tj. takich, które wykazują słabą reaktywność, w szczególności z substancjami chemicznymi zawartymi w powietrzu. Innymi słowy, tworzenie wiązań chemicznych przez metale szlachetne jest utrudnione i zachodzi jedynie w ściśle określonych warunkach. Dzięki temu metale szlachetne charakteryzują się wysoką trwałością, tj. przez długi czas zachowują swoje właściwości. To przekonanie powstało przed rewolucją przemysłową i ma sens jedynie w odniesieniu do materiałów objętościowych. Jednakże w przypadku nanomateriałów, reakcje zachodzące na grubości nawet kilku nanometrów przy powierzchni, mogą istotnie wpłynąć na właściwości próbek. Oznacza to, że nanowarstwy, nawet metali szlachetnych podatne są na zachodzącą w czasie korozję, która wpływa na parametry strukturalne oraz optyczne takich warstw. W celu jej uniknięcia należy zastosować warstwy antykorozyjne nakładane na powierzchnię warstw metalicznych, których zadaniem jest odseparowanie metalu od działania zewnętrznych substancji chemicznych.

Materiał warstwy antykorozyjnej musi spełniać następujące kryteria:

1. charakteryzować się wysoką przezroczystością,
2. formować gładkie, ciągłe warstwy już przy grubościach rzędu pojedynczych nanometrów,
3. nie reagować z materiałem warstwy, na której jest osadzany.

Pierwsze kryterium jest niezwykle istotne z punktu widzenia pomiarów optycznych. Pomiar

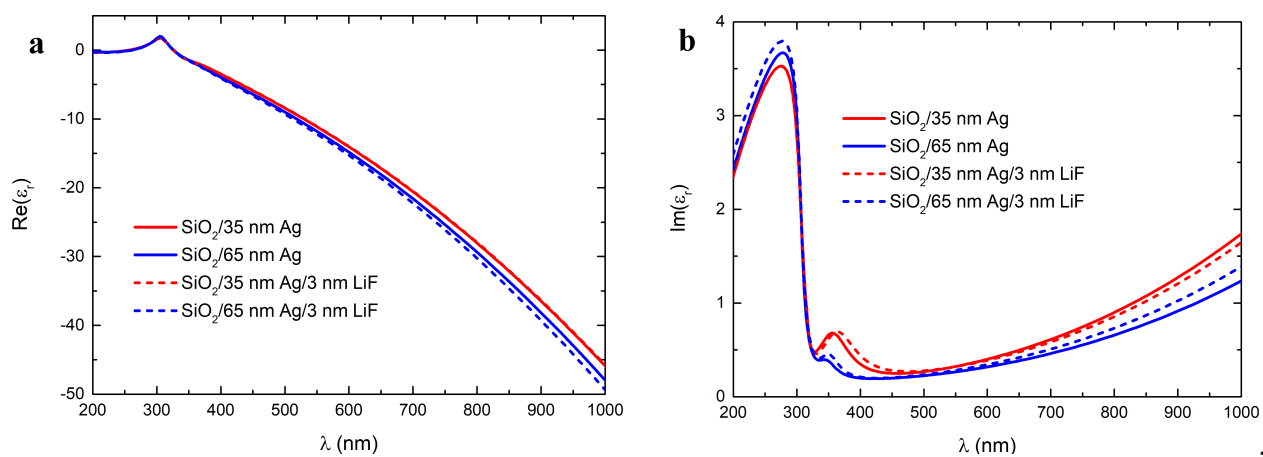
³⁴ W złocie, odwrotnie niż w przypadku srebra, przejście międzypasmowe w punkcie X przypada dla niższych energii niż w punkcie L. Wynika to z istotnej poprawki relatywistycznej [170].

elipsometryczne przeprowadzane są zwykle w świetle odbitym od próbki. Jeżeli główną warstwą, od której badane jest odbicie jest warstwa metalu, która pokryta jest warstwą antykorozyjną, to wiązka przejdzie przez warstwę antykorozyjną dwukrotnie, nim trafi do detektora. A zatem, warstwa taka musi charakteryzować się wysokim współczynnikiem transmisji; w przeciwnym razie sygnał docierający do detektora będzie zbyt słaby, aby jego analiza była poprawna. Wysoką transmisję przez warstwę antykorozyjną można uzyskać na dwa sposoby. Po pierwsze, można tak dobrać materiał, aby część urojona jego przenikalności była jak najmniejsza. W zakresie widzialnym spełniają to głównie tlenki i fluorki. Po drugie, w przypadku warstw o grubości rzędu pojedynczych nanometrów, współczynnik transmisji zawsze będzie dość wysoki, nawet jeśli część urojona przenikalności dla danego materiału także jest duża. W takim wypadku jednak, materiał musi formować gładkie i ciągłe warstwy już przy tej grubości, gdyż musi on pokryć całą powierzchnię próbki; w przeciwnym razie nie będzie spełniał swojego zadania, jako materiał antykorozyjny. Aby określić, który materiał antykorozyjny będzie formował gładkie i ciągłe warstwy już przy niskich grubościach należy posłużyć się takim samym rozumowaniem, jak w rozdziale 1.2. Jego energia powierzchniowa powinna być mniejsza niż energia powierzchniowa warstwy metalicznej, a dopasowanie sieci krystalograficznych powinno być możliwie jak najlepsze. O ile więc kryterium przezroczystości spełniane jest przez większość tlenków i fluorków, o tyle najczęściej stosowane tlenki – jak np. SiO_2 , Al_2O_3 rosną w strukturze amorficznej lub w innych układach krystalograficznych niż Ag i Au. Fluorki natomiast – jak LiF czy MgF_2 , krystalizują, tak jak srebro i złoto, w strukturze kubicznej, dając większą szansę na ciągłe pokrycie warstw Ag i Au, nawet przy niskich grubościach (zob. rozdział 1.2)

Spełnienie trzeciego kryterium jest nieco bardziej problematyczne. Nie należy bowiem reagowania rozumieć tylko w charakterze czysto chemicznym, tj. tworzenia wiązań kowalencyjnych, ale także jako oddziaływania termodynamicznego, np. interdyfuzji. I o ile tlenki takie jak SiO_2 czy Al_2O_3 nie reagują ze srebrem lub złotem w ścisłym tego słowa znaczeniu, to obie te substancje – a Al_2O_3 w szczególności – wykazują silną dyfuzję wzdłuż granic ziaren srebra i złota [29]. Z tego powodu muszą zostać zdyskwalifikowane jako kandydaci na warstwę antykorozyjną. Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe kryteria, oraz dodatkowo kryterium łatwości osadzania danego materiału autor wybrał fluorek litu (LiF) jako najlepszy materiał antykorozyjny dla cienkich warstw Ag i Au. Jest to podyktowane trzema czynnikami:

1. W odróżnieniu od materiałów tlenkowych, LiF charakteryzuje się niską wartością części urojonej współczynnika załamania także w bliskim nadfiolecie, nawet do długości fali 200 nm [146], co idealnie pokrywa się z badanym obszarem.
2. LiF krystalizuje w dokładnie tej samej grupie przestrzennej, co srebro i złoto, daje więc szansę na ciągłe pokrycie warstw Ag i Au nawet przy niskich grubościach. W niniejszej pracy został przeprowadzony eksperyment napyłania warstwy LiF o grubości 2 nm na podkład szklany. Wartość przenikalności elektrycznej takiej warstwy wyznaczona z eksperymentu elipsometrycznego przy założeniu idealnie gładkiej warstwy LiF o grubości dokładnie 2 nm pokrywa się z wartościami zestawionymi przez Palika [146], co pozwala sądzić, że warstwa ta formuje gładkie warstwy już przy grubościach rzędu 2 nm. Ponadto, z badań AFM wynika, że RMS chropowatości warstw metalu bez pokrycia i pokrytych warstwą LiF nie różnią się o więcej niż 0,1 nm.
3. Jego osadzanie za pomocą metody e-beam PVD jest łatwe i dobrze kontrolowane. W powtarzalny sposób uzyskuje się warstwy o grubości $3 \pm 0,5$ nm.

W związku z tym autor zdecydował się wykorzystać warstwy LiF o grubości 3 nm w charakterze warstw antykorozyjnych dla warstw Ag i Au. Rys. 4.7 pokazuje, że jest to dobry wybór – wpływ warstwy antykorozyjnej LiF na przenikalność warstwy metalu jest zauważalny – widać spodziewane przesunięcie modu Ferrella ku czerwieni – jednak niewielkie w porównaniu do zależności od grubości czy chropowatości.



Rys. 4.7. Porównanie zależności części rzeczywistej (a) i urojonej (b) współczynnika przenikalności względnej cienkich wytworzonych przez autora warstw srebrnych o różnych grubościach, napyłonych na podłoża z SiO_2 od długości fali padającej w przypadku stosowania warstwy antykorozyjnej LiF, jak i bez niej [39]. Pomiary były wykonane możliwie najszybciej od momentu ich wytworzenia, aby ograniczyć czas korozji próbek niepokrytych warstwą antykorozyjną LiF. Warstwa LiF była uwzględniona w modelu, więc przedstawione wartości dotyczą samej warstwy srebra.

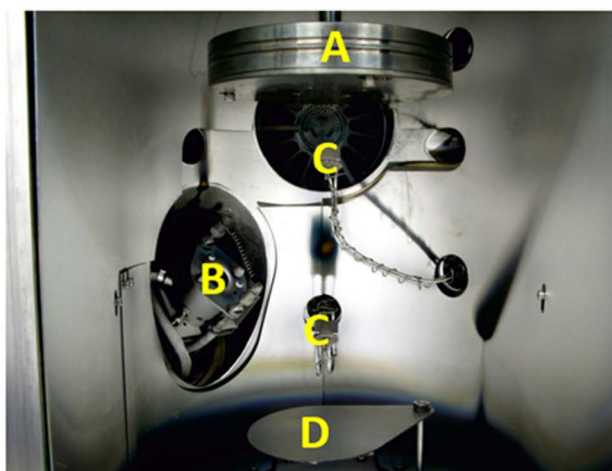
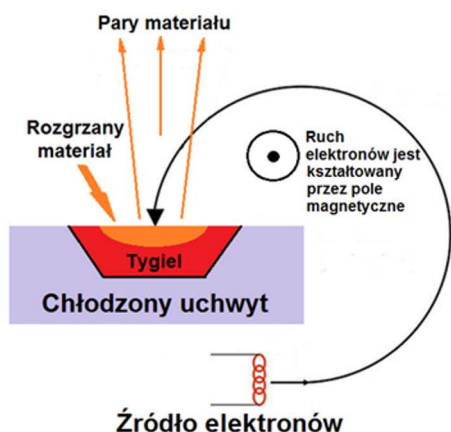
Rozdział 5

Techniki wytwarzania i charakteryzacji próbek

W niniejszym rozdziale omówione zostaną techniki eksperymentalne wykorzystane do wytworzenia oraz charakteryzacji omawianych w rozprawie próbek, z uwzględnieniem specyfikacji wykonywanych procesów.

5.1 Techniki wytwarzania próbek

PVD. Cienkie warstwy Ag i Au, a także warstwy zwilżające Ni i Ge oraz warstwy antykorozyjne LiF wytworzone zostały przez autora rozprawy za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej uzyskiwanej za pomocą wiązki elektronowej. W tym celu wykorzystany został reaktor PVD75 firmy Lesker, należący do ZOI FUW. Zasada działania tej techniki przedstawiona jest na Rys. 5.1. W materiał w tyglach uderzają wysokoenergetyczne elektrony, rozgrzewając je lokalnie i powodując parowanie lub sublimację. Poprzez dobór strumienia elektronów oraz napięcia przyspieszającego można kontrolować szybkość parowania materiału w tyglu. Warstwy Ag oraz Au osadzone były ze stałą szybkością wynoszącą 2 Å/s , a warstwy zwilżające Ni i Ge ze stałą szybkością $0,5 \text{ Å/s}$. Warstwy antykorozyjne LiF były nanoszone ze zmienną szybkością $1 \pm 0,5 \text{ Å/s}$, gdyż szybkość sublimacji LiF jest bardzo podatna na nawet drobne zmiany strumienia elektronów. Szybkość nanoszenia oraz ostateczna grubość nanoszonych warstw były monitorowane przez dwie niezależne wagi kwarcowe, których wskazania są co pewien czas weryfikowane przy użyciu profilometru optycznego WYKO NT200 należącego do ZOI FUW oraz profilometru mechanicznego Dektak 6M należącego do ZFCS FUW. Ciśnienie w komorze reaktora podczas całego procesu nie przekraczało wartości $5 \cdot 10^{-5}$ tora.



Rys. 5.1. Po lewej – schemat rozgrzewania materiału w tyglu wiązką elektronową. Elektrony emitowane ze źródła znajdującego się pod tygłem, kierowane są w polu magnetycznym tak, aby uderzać w powierzchnię materiału w tyglu. Rozkładem pola magnetycznego można manipulować, dostosowując w ten sposób kształt i promień wiązki elektronów bombardujących materiał. Dzięki temu, że elektrony uderzają bezpośrednio w powierzchnię materiału, występuje silne rozgrzanie lokalne tej powierzchni. Szybkość parowania jest precyzyjnie kontrolowana poprzez zmianę natężenia wiązki elektronowej lub napięcia przyspieszającego. Uchwyt tygla jest chłodzony intensywnym przepływem cieczy, co zapobiega przegrzaniu materiału, stopowaniu materiału w tyglu z materiałem, z którego został wykonany tygiel, a także uszkodzeniom tygla. Po prawej – zdjęcie wnętrza komory próżniowej napyłarki Lesker PVD75 z wiązką elektronową. Charakterystyczne elementy wnętrza komory zaznaczone są literami: A – uchwyt, na którym mocuje się podłoża do napyłania, posiadający możliwość grzania lub chłodzenia podłoży w zakresie 93–523 K. B – grzałka wolframowa i zawór dopływu argonu, pozwalające przed procesem napyłania oczyścić powierzchnię podłoża za pomocą plazmy argonowej. C – wagi kwarcowe służące do monitorowania prędkości parowania materiału w tyglu oraz ostatecznej grubości osadzonego materiału, z dokładnością rzędu 1 nm. D – przesłona blokująca parom napyłanego materiału dotarcie do podłoża. Otwiera się ją dopiero po ustabilizowaniu pożądanej prędkości napyłania materiału, co umożliwia przeprowadzenie jednorodnego procesu, a zatem wyhodowanie jednorodnej próbki.

MBE. Warstwy Se i Te naniesione zostały na podłoża szklane lub krzemowe przez dra hab. Wojciecha Pacuskiego za pomocą reaktora do epitaksji z wiązek molekularnych (ang. *Molecular Beam Epitaxy, MBE*) firmy SVT Associates, będącego na wyposażeniu ZFCS FUW. W technice tej, pierwiastki wchodzące w skład docelowej warstwy rozgrzewane są osobno w komórkach efuzyjnych, będących tyglami z pojedynczą szczeliną. Dla danej ilości materiału w komórce, można tak dobierać moc grzania, aby kontrolować sublimację, a przez to strumień atomów opuszczających komórkę efuzyjną. Ponieważ w danej komórce jest tylko jedna szczelina, przez którą atomy mogą opuszczać komórkę, to kierunek strumienia atomów jest ściśle kontrolowany. Warstwy nanoszono rozgrzewając prekursor o czystości 7N, podczas gdy w komorze panowało ciśnienie $5 \cdot 10^{-10}$ tora. Charakterystyka optyczna warstw Se i Te o nominalnej grubości 2 nm wykazała, że są to warstwy nieciągłe.

5.2 Techniki charakteryzacji próbek

AFM. Pomiar mikroskopii sił atomowych został wykonany we współpracy z profesorem Ewą Górecką, za pomocą mikroskopu Bruker Dimension Icon będącego na wyposażeniu Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UW. Skany wykonano w trybie przerywanego kontaktu (ang. *tapping mode*), gdy próbka znajdowała się w środowisku powietrznym. Do pomiaru wykorzystano dźwignię o stałej sprężystości wynoszącej $0,4 \text{ Nm}^{-1}$ – częstość rezonansowa dla tych sond jest położona w przedziale 70-80 kHz. Typowe skany wykonywane były na obszarze $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ w rozdzielczości 512×512 pikseli z częstością 1 linii (512 pikseli) na sekundę. Skany te wykonane zostały w celu zbadania chropowatości powierzchni, którą liczbowo scharakteryzować można za pomocą wartości współczynnika RMS: jeżeli j -ty piksel charakteryzuje się wysokością z_j w nanometrach, to współczynnik chropowatości μ , opisujący średnią wartość wysokości, jest dany wzorem:

$$\mu = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P z_j, \quad (5.1)$$

gdzie P oznacza liczbę pikseli. Średnie odchylenie kwadratowe powiązane jest ze współczynnikiem chropowatości μ następującą relacją:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P (z_j - \mu)^2}. \quad (5.2)$$

Wyznaczenie współczynnika RMS dla poszczególnych próbek zostało wykonane przez autora za pomocą programu Gwyddion, na podstawie kilku skanów powierzchni próbki z kilku różnych miejsc, a w niektórych przypadkach, także dla innych próbek wytworzonych w tym samym procesie napyłania. Wartości parametru RMS, przypisane przedstawionym w niniejszej rozprawie skanom, odpowiadają dokładnie tym skanom. Ponieważ dla pojedynczej próbki, dla różnych skanów, wyznaczone wartości RMS nie różniły się o więcej niż $\pm 0,1 \text{ nm}$, można przyjąć te wartości z taką właśnie dokładnością.

Elipsometria. Pomiar elipsometryczny wykonano we współpracy z dr. Łukaszem Skowrońskim w Instytucie Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy za pomocą dwóch urządzeń: elipsometru V-Vase firmy J. A. Woolam Co., Inc. w zakresie długości fali 190-1700 nm; oraz elipsometru Sendira firmy Sentech GmbH w zakresie długości fali 1700-15000 nm. W eksperymencie tym, mierzona jest zmiana różnicy amplitud ψ oraz zmiana opóźnienia fazowego Δ liniowych składowych polaryzacji fali elektromagnetycznej po jej odbiciu od płaskiej powierzchni próbki. Przeprowadzone zostały pomiary azymutów elipsometrycznych ψ oraz Δ dla trzech różnych kątów padania względem normalnej do powierzchni próbki - $65^\circ, 70^\circ, 75^\circ$. Następnie, w oparciu o opisaną w rozdziale 4.1 metodę macierzy przejścia, został dla każdej próbki skonstruowany model odwzorowujący jej strukturę warstwową, gdzie każdej warstwie o określonej grubości przypisana jest macierz propagacji, a każdej

granicy warstw – macierz przejścia. Implementując liczbowe wartości grubości poszczególnych warstw oraz ich przenikalności, można, zgodnie ze wzorami (4.5)-(4.9) wyliczyć współczynnik odbicia od badanej próbki, a w konsekwencji – zgodnie ze wzorem (4.12) – także wartości azymutów ψ oraz Δ . Przyjmując wskazania wag kwarcowych po procesie osadzania próbek jako wyjściowe wartości grubości poszczególnych warstw oraz wartości przenikalności warstw Ag i Au raportowane w szeroko cytowanej pracy Johnsona i Christy [144] jako wyjściowe wartości przenikalności srebra lub złota, dokonano, za pomocą oprogramowania VASE32 (będącego natywnym oprogramowaniem elipsometru V-Vase), dopasowania metodą najmniejszych kwadratów azymutów ψ oraz Δ wygenerowanych z modelu do azymutów zmierzonych eksperymentalnie. Dopasowania tego dokonano zmieniając iteracyjnie wartości przenikalności, a także grubości warstw Ag i Au.

Choć w programie VASE32 możliwe jest ustawienie stałych wartości grubości poszczególnych warstw, to dopasowanie o najmniejszym średnim błędzie kwadratowym uzyskano, pozostawiając, oprócz wartości przenikalności, także wartości grubości warstw Ag jako parametry do dopasowania. W efekcie, wyznaczone z modelu elipsometrycznego grubości warstw Ag i Au nieznacznie różniły się od wartości wskazanych przez wagi kwarcowe po procesie nanoszenia w reaktorze Lesker PVD75 – grubości wyznaczone elipsometrycznie były, w zależności od próbki, do 15% mniejsze niż wynikało to ze wskazań wag kwarcowych w reaktorze. W przypadku stosowania warstw dodatkowych – np. warstw zwilżających na granicy podłoże/metal, lub też warstw zabezpieczających przed korozją na granicy metal/powietrze – grubości oraz wartości przenikalności tych warstw zmierzone zostały w osobnym pomiarze elipsometrycznym, w którym badano próbki, w których warstwa zwilżająca lub antykorozyjna były naniesione bezpośrednio na podłoża szklane. Wyznaczone w ten sposób wartości przenikalności warstw zwilżających (w szczególności Ni) oraz warstwy antykorozyjnej LiF zostały zaimplementowane do warstwowego modelu próbek zawierających także warstwy Ag i Au. Wyjątek stanowiły struktury, o których przypuszczano, że atomy z warstw zwilżających (w szczególności Ge, Te, Si) intensywnie segregują w warstwach metalicznych – w takim przypadku nie implementowano w modelu osobnych warstw zwilżających. A zatem, dla tych próbek wyznaczone przenikalności mają charakter parametrów efektywnych. Dodatkowo, w przypadku, gdy warstwa zwilżająca wykonana była z materiału segregującego w srebrze lub złocie, notowano okres pomiędzy wytworzeniem próbki a jej pomiarem elipsometrycznym.

Wyznaczone za pomocą opisanej wyżej procedury wartości przenikalności określa się mianem wartości wyznaczonych „punkt po punkcie”, gdyż dopasowanie wykonywane jest dla każdej długości fali osobno. Jednakże, ze względu na szum występujący podczas pomiaru, w szczególności dla fal elektromagnetycznych o długości poniżej 250 nm, wyznaczone w ten sposób wartości, dla niektórych długości fali mogą być obarczone dużym błędem. Z tego względu we współczesnych pracach nie podaje się wartości przenikalności wyznaczonych punkt po punkcie bezpośrednio z eksperymentu elipsometrycznego – natomiast do wyznaczonych w ten sposób wartości dopasowuje się metodą najmniejszych kwadratów równanie sumy oscylatorów zmieniając iteracyjne kolejne parametry oscylatorów. W tym celu, ręcznie wybiera się typ i liczbę oscylatorów, potem dobiera się wstępne parametry oscylatorów tak, aby jak najdokładniej odwzorować wartości wyznaczone z eksperymentu, a następnie korzysta się z algorytmu iteracyjnie zmieniającego wartości poszczególnych parametrów tak, aby średni błąd kwadratowy był jak najmniejszy. Dodatkowo, w obszarze silnie zaszumionym ($\lambda < 250$ nm) przypisuje się niższą wagę dopasowania – błąd kwadratowy dla punktów pomiarowych mieszczących się w tym zakresie jest mnożony przez czynnik mniejszy od jedności. Wyniki autora przedstawione w niniejszej rozprawie są wynikiem dopasowania za pomocą algorytmu Levenberga-Marquadta [171 – 175] oscylatorów Drudego [128], Lorentza [116], Cody’ego-Lorentza [159, 160] oraz zmodyfikowanego Lorentza [161] do wartości wyznaczonych eksperymentalnie.

XRD. Pomiary dyfrakcji promieni X (*ang. X-Ray Diffraction, XRD*) i niskokątowej reflektometrii promieni X (*ang. X-Ray Reflectometry, XRR*) wykonane zostały we współpracy z prof. Ewą Górecką oraz drem. hab. Damianem Pocięchą za pomocą dyfraktometru Bruker Discover D8 wyposażonego w źródło miedziowe (Cu K α) o długości fali elektromagnetycznej wynoszącej 0,154 nm, będącego właściwością Zakładu Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii UW. Pomiary XRD zostały wykonane w odbiciu, w geometrii θ -2 θ , w której wiązka promieni X pada na powierzchnię płaskiej próbki pod kątem θ do płaszczyzny próbki (czyli $90^\circ - \theta$ do normalnej), a następnie do detektora trafia promieniowanie odbite pod tym samym kątem. Tradycyjnie, na wykresach natężenia promieniowania ugiętego (odbitego) na strukturze jako kąt ugięcia podaje się dwukrotność kąta θ . Dla struktur badanych w niniejszej rozprawie wartość 2 θ mieściła się w przedziale 30° - 90° . W przypadku próbek krystalicznych, dla pewnych kątów ugięcia występują maksima związane z konstruktywną interferencją fal odbitych od poszczególnych płaszczyzn atomowych. Z szerokości połówkowej takich pików wyznaczyć można, za pomocą wzoru Debye'a-Scherrera (1.15), średnią wielkość krystalitów w danej próbce. Raportowane w niniejszej pracy wartości średniego rozmiaru krystalitów zostały wyznaczone w następujący sposób: na podstawie przebiegu krzywej natężenie promieniowania ugiętego dla szerokiego zakresu kątów, wyznaczono bliskie otoczenie pików, w którym wykonano pomiary z wysoką rozdzielczością. Następnie do tak zmierzonych pików dyfrakcyjnych dopasowane zostały metodą najmniejszych kwadratów funkcje Gaussa, a następnie odczytano szerokość połówkową (FWHM) pików dla połowy wartości parametru amplitudy w dopasowanej w ten sposób funkcji. Wartość ta została następnie podstawiona do wzoru Debye'a-Scherrera (1.15), co pozwoliło wyznaczyć średni rozmiar krystalitów w badanych próbkach. Przyjmuje się, że dokładność wyznaczenia rozmiaru krystalitów tą metodą jest na poziomie kilku nanometrów, co w przypadku ziaren o rozmiarze mniejszym niż 30 nm jest dużo grubszym błędem niż błąd wynikający z pomiaru lub niepewności dopasowania krzywej Gaussa do pików pomiarowych.

XRR. Pomiary XRR, wykonane także za pomocą dyfraktometru Bruker Discover D8 opierają się na podobnej zasadzie, co pomiary XRD, jednakże w tym wypadku bada się promieniowanie odbite dla dużo mniejszych kątów ugięcia ($<10^\circ$), za to z dużo większą czułością. Uzyskane wartości odbicia są porównywane z wartościami odbicia wygenerowanymi na podstawie modelu macierzy przejścia (por. rozdział 4.1), w którym każdej warstwie przypisuje się grubość oraz wartość przenikalności elektrycznej, a składowe współczynniki odbicia $r_{j,k}$ na granicy dwóch warstw j i k obliczyć można za pomocą wzorów Fresnela (4.1), (4.2). Jest to sytuacja analogiczna jak w przypadku pomiarów optycznych, różnicę stanowi jedynie długość wykorzystanej do pomiaru fali elektromagnetycznej. O ile w zakresie od bliskiego nadfioletu do dalekiej podczerwieni wartość przenikalności jest wynikiem przejść międzypasmowych i polaryzowalności ośrodka, z którym oddziałuje fala elektromagnetyczna, o tyle w przypadku promieni X wielkość ta jest jednoznacznie powiązana z gęstością elektronów w kryształach, ponieważ długość fali promieniowania X jest na tyle mała, że oddziałuje bezpośrednio z pojedynczymi elektronami. W ogólności, zależność przenikalności od gęstości elektronowej η_e można zapisać w następującej postaci [176]:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{r_0 \lambda^2 \eta_e}{2\pi} \left(f_1 + \frac{if_2}{Z} \right) \right)^2, \quad (5.3)$$

gdzie r_0 to promień Bohra, λ to długość fali elektromagnetycznej, Z to liczba atomowa, a f_1 i f_2 to atomowe współczynniki rozpraszania koherentnego (tj. na elektronach związanych, w rdzeniach atomowych) i niekoherentnego (tj. na elektronach swobodnych, np. w wiązniu metalicznym). Gęstość elektronową można powiązać z gęstością masową ρ następującym równaniem:

$$\eta_e = \frac{ZN_{Av}\rho}{M_{at}}, \quad (5.4)$$

gdzie N_{Av} to liczba Avogadro, a M_{at} to masa atomowa danego pierwiastka. Podstawiając równanie (5.4) do równania (5.3) otrzymuje się:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{r_0 \lambda^2 N_{Av} \rho}{2\pi M_{at}} (Zf_1 + if_2) \right)^2. \quad (5.5)$$

Wzór ten zawiera liczbę atomową, a zatem zdefiniowany jest dla czystych pierwiastków. Wszystkie wielkości poza ρ są zwykle znane *a priori*, a zatem można wykorzystać pomiary XRR do wyznaczenia faktycznej gęstości badanej warstwy, przy założeniu, że znana jest jej grubość. Można też oczywiście wykonać rozumowanie w drugą stronę – znając gęstość danej warstwy można wyznaczyć jej grubość. W modelu macierzy przejścia, gęstość warstwy i jej grubość są ze sobą ściśle powiązane – oba parametry wpływają na położenie ekstremów odbicia w widmie kątowym. Ekstrema takie obserwuje się ze względu na fakt, że dla niezerowych kątów, część promieniowania wnika w warstwę i może się odbić od jej dolnej powierzchni, co wprowadza interferencję typu Fabry-Perota. Wartości kątów θ_m , dla których obserwuje się położenie minimów dane są wzorem:

$$\theta_m = \lambda \sqrt{\frac{m^2}{4d^2} + \frac{r_0 N_{Av} \rho Z f_1}{2\pi M_{at}}}, \quad (5.6)$$

gdzie d to grubość warstwy, a m numeruje kolejne minima.

Ostatnim parametrem, który wpływa na wartość współczynnika odbicia jest chropowatość międzypowierzchni w strukturze warstwowej. W przypadku pomiarów w świetle widzialnym, chropowatość powierzchni jest zwykle na poziomie dużo mniejszym niż charakterystyczna długość fali. W związku z tym, jedynie niewielka część fotonów ulega rozproszeniu na detalach powierzchni, w małym stopniu obniżając współczynnik odbicia kierunkowego. Dla promieni X, dla których zachodzi bezpośrednie oddziaływanie z pojedynczymi elektronami, chropowatość w istotny sposób wpływa na wartość odbicia. Najprostszy model uwzględniający chropowatość polega na wprowadzeniu efektywnej gęstości na chropowatej granicy dwóch ośrodków. Można to zrobić na dwa sposoby – albo wprowadzić w modelu warstwę o gęstości wyznaczonej równaniem efektywnym, która będzie wpływać na przenikalność, albo wyliczyć efektywną przenikalność warstwy na granicy dwóch ośrodków na przykład z równania Bruggemana (4.10). Nowoczesne komputery są jednak na tyle szybkie, że bez problemu można wprowadzić gradientową zmianę gęstości na granicy ośrodków, dzieląc ją nawet na kilkadziesiąt podwarstw. Inną metodą, zaproponowaną, przez Nevota i Croce [177-179] jest założenie niejednorodnej grubości warstwy. W tym prostym podejściu, modyfikuje się współczynniki odbicia $r_{j,k}$ na granicy dwóch warstw j i k wyznaczone ze wzorów Fresnela (4.1), (4.2) poprzez domnożenie odpowiedniego wyrazu związanego z chropowatością:

$$r_{j,k}^* = r_{j,k} e^{-\frac{d}{2 \cdot RMS^2}}. \quad (5.7)$$

W efekcie, wartość parametrów chropowatości determinuje szybkość tłumienia oscylacji w widmie odbicia wraz ze wzrostem kąta pomiaru.

Procedurę dopasowania krzywych wygenerowanych na podstawie modelu macierzy przejścia do krzywych wyznaczonych eksperymentalnie wykonano za pomocą oprogramowania Bruker Leptos 4.02 w następujący sposób:

1. W oprogramowaniu skonstruowano model warstwowy próbki, analogiczny do przedstawionego na Rys. 4.1, w którym jako wyjściowe wartości grubości poszczególnych warstw – tj. warstw zwilżających, warstw Ag i Au oraz warstw antykorozyjnych LiF – zaimplementowano wskazania wag kwarcowych po procesie wytwarzania w reaktorze Lesker PVD75; jako wyjściowe wartości gęstości masowej wykorzystano wartości dla materiałów objętościowych; jako wyjściowe wartości chropowatości poszczególnych międzypowierzchni wykorzystano wartości RMS wyznaczone za pomocą oprogramowania

Gwyddion na podstawie wykonanych wcześniej pomiarów AFM. Wartości parametru RMS mogą zostać wykorzystane w równaniu (5.7).

2. W modelu podzielono warstwę metalu na 10 podwarstw o równej grubości i wykładniczo zmiennej gęstości.
3. Manualnie zmieniano wartości początkowej podwarstwy srebra i końcowej warstwy srebra, aby jak najlepiej (posługując się jednakże zgrubnym kryterium wizualnym) dopasować położenie minimów odbicia na wykresie natężenia promieniowania odbitego w zależności od kąta odbicia.
4. W razie konieczności, korygowano manualnie także wartości grubości, aby poprawić to dopasowanie. Należy zaznaczyć, że zmiana wartości grubości w jednorodny sposób wpływa na zmianę odległości pomiędzy każdymi dwoma sąsiednimi minimami w widmie odbicia, natomiast zmiana parametrów początkowej lub końcowej gęstości dla opisanej powyżej sytuacji – niejednorodnie. Podobnie jak w przypadku pomiarów elipsometrycznych, wyznaczone z modelu wartości grubości były nieznacznie mniejsze od wskazań wag kwarcowych.
5. Zmieniano manualnie wartości chropowatości kolejnych międzypowierzchni, aby dopasować amplitudę (szybkość zaniku) oscylacji widma wygenerowanego na podstawie modelu do widma zmierzonego eksperymentalnie.
6. Posługując się kryterium wizualnym powtarzano kroki 3-5, aby jak najbardziej poprawić dopasowanie. Należy jednak zaznaczyć, iż głównym parametrem, jaki starano się wyznaczyć z pomiarów XRR, jest profil gęstości warstw metalu, dlatego dużo większą wagę przywiązywano do dopasowania położenia minimów odbicia niż do amplitudy oscylacji.
7. Powyższa procedura miała na celu znalezienie otoczenia minimum globalnego. Dzięki jej wykonaniu można było wykorzystać algorytm zmieniający iteracyjnie, w ograniczonym zakresie parametry grubości poszczególnych warstw, gęstości oraz chropowatości poszczególnych międzypowierzchni, tak, aby zminimalizować średni błąd kwadratowy. W niniejszej pracy, zastosowano zaimplementowany w oprogramowaniu Leptos algorytm Levenberga-Marquadta [171-175], będący wariantem metody najmniejszych kwadratów.

Niektóre próbki były poddane pomiarom XRR zarówno 3 dni po wytworzeniu, jak i 2 miesiące po wytworzeniu. W zależności od tego faktu, lepsze dopasowanie (o mniejszym średnim błędzie kwadratowym) uzyskiwano uwzględniając w modelu istnienie warstwy zwilżającej (dla próbek mierzonych 3 dni po wytworzeniu) lub nie uwzględniając tej warstwy (dla próbek mierzonych 2 miesiące po wytworzeniu). Wyniki XRR zostały w rozprawie przedstawione w sposób odpowiadający przyjętej narracji – krzywe zmierzone i dopasowane teoretycznie prezentowane są obok siebie. Jednak ze względu na istotność wyników XRR, krzywe zmierzone i zamodelowane przedstawione zostały dodatkowo w sposób ułatwiający ocenę dopasowania w Załączniku A: Zestawienie wyników XRR znajdującym się na końcu rozprawy.

XPS. Pomiary spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (ang. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, *XPS*) wykonane zostały przez doktora Marka Trzcinskiego w Instytucie Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. W pomiarze, na próbkę znajdującą się w próżni kierowana jest wiązka promieni X o energii z zakresu dopasowanego do energii poziomów elektronowych w atomie. Atom może zaabsorbować foton promieniowania X, emitując jednocześnie elektron z którejś z powłok elektronowych atomu³⁵.

³⁵ Może zajść także proces kaskadowy, w którym emitowany jest więcej niż jeden elektron. w takim procesie, dziura po emitowanym elektronie zapełniana jest poprzez spadek innego elektronu z powłoki o niższej energii. Spadek taki skutkuje emisją fotonu o energii równej różnicy energii wspomnianych powłok. Jeżeli energia tego fotonu odpowiada w przybliżeniu energii jednej z następnych powłok, foton ten może zostać pochłonięty i kolejny elektron może zostać wyemitowany. Te wtórne elektrony nazywane są elektronami Augera.

Energię kinetyczną wyemitowanego w ten sposób elektronu można następnie zmierzyć za pomocą elektrostatycznego analizatora ruchu cząstek naładowanych. Energię powłoki, z której został wyemitowany elektron, zwanej także energią wiązania można wyznaczyć z jego energii kinetycznej za pomocą następującej formuły:

$$E_{wiaz} = E_{X-ray} - E_{kinet} + \Delta W \quad (5.8)$$

gdzie E_{wiaz} to energia wiązania, E_{X-ray} to energia padających promieni X, E_{kinet} to energia kinetyczna wyemitowanego elektronu, a ΔW jest różnicą pracy wyjścia pomiędzy materiałem próbki i materiałem detektora. Energie wiązania elektronów w atomach różnych pierwiastków są inne, więc różne materiały wykazują sygnały w widmie XPS dla różnych energii. Porównując ze sobą intensywności pików odpowiadających różnym pierwiastkom, można wyznaczyć stosunek ilości atomów różnych pierwiastków w badanej próbce. Pomimo faktu, iż promienie X penetrują próbkę bardzo głęboko, prawdopodobieństwo dotarcia elektronu do powierzchni maleje drastycznie wraz z drogą, którą musi on pokonać w materiale. Z tego powodu technika ta daje informację jedynie o składzie pierwiastkowym powierzchni. Praca [180] podaje, że rozdzielczość wgłębna spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich nie przekracza 6 nm. Jednak w praktyce, ze względu na stosowne rozwiązania sprzętowe można mówić o rozdzielczości wgłębnej rzędu 2-3 nm. Nie oznacza to jednak, iż niemożliwe jest zbadanie za pomocą tej techniki kompozycji atomowej próbki w głębi. W tym celu, wykonuje się serię pomiarów XPS przerywanych procesem trawienia powierzchni za pomocą wysokoenergetycznych jonów argonu. W zależności od stosowanej aparatury i trawionego materiału, 1 minuta trawienia strumieniem jonów argonu odpowiada za usunięcie powierzchniowych 2-3 nm grubości. Dzięki temu, można zbadać profile koncentracji atomów danego pierwiastka warstwa po warstwie w głąb badanej próbki.

Raportowane w pracy wyniki XPS zostały uzyskane z pomiarów wykonanych pod ciśnieniem bazowym nieprzekraczającym $2 \cdot 10^{-10}$ mbar, przy użyciu źródła Al K α o długości fali 0,834 nm. Energia wybitych z powłok elektronów zmierzona została przy użyciu półsferycznego detektora VG Scienta R3000 zorientowanego prostopadle do powierzchni próbki. Na powierzchni próbki wykonano skany przekrojowe w zakresie 50-1300 eV, dające jakościową informację o składzie pierwiastkowym próbki, jednakże zbyt niskorozdzielcze, aby przeprowadzić analizę ilościową³⁶. Aby to zrobić, wybrano najintensywniejsze piki dla poszczególnych pierwiastków (O 1s, Ge 2p, Au 3d, Ag 4f, Si 2s, F 1s) i wykonano wysokorozdzielcze skany w ich najbliższym otoczeniu. Do tak uzyskanych wyników dopasowano za pomocą oprogramowania CasaXPS profile Voigta. Stosunek intensywności poszczególnych pików znormalizowany do względnego czynnika czułości techniki XPS na poszczególne pierwiastki (ang. *Relative Sensory Factor, RSF*) pozwala na wyznaczenie ilościowego stosunku atomowego pierwiastków na powierzchni badanej próbki. Dla każdej próbki, procedurę powtarzano wielokrotnie, kolejne kroki przerywając procesem trawienia strumieniem jonów argonu o energii 4 keV, co pozwala na usunięcie powierzchniowych 2-3 nm substancji, w zależności od próbki. W ten sposób możliwe było wyznaczenie koncentracji atomowej germanu i telluru w funkcji głębokości. Ponieważ german i tellur segregują w metalach, czas od wytworzenia do pomiaru może niezwykle istotnie wpływać na wynik eksperymentu – wartość ta podana jest w odpowiednich miejscach w tekście.

³⁶ Jest teoretycznie możliwe, aby wykonać wysokorozdzielcze skany XPS w pełnym zakresie energii, jest to jednak niezwykle czasochłonne oraz wiąże się z poważnym zużyciem sprzętu.

Inne. Widma spektroskopii Ramana wykonane były we współpracy z magistrem Jakubem Kierdaszukiem za pomocą spektrometru Renishaw wyposażonym w laser Nd:YAG o długości fali 532 nm, będącego na wyposażeniu ZFCS FUW. W technice tej oświetla się próbkę światłem laserowym o konkretnej długości fali, natomiast detektor zbiera promieniowanie z dużo szerszego zakresu. Ponieważ atomy w cząsteczkach i kryształach nie pozostają w bezruchu, ale drgają w różnych modach z charakterystycznymi energiami własnymi, podczas oświetlania materiału światłem, foton może rozproszyć się na takiej strukturze oddając część energii atomom na wzbudzenie wyższego poziomu wibracyjnego lub odbierając część energii od atomów, gdy te spadają na niższy poziom wibracyjny. W efekcie do detektora docierają fotony nie tylko o energii promieniowania padającego, ale także o energii niższej i wyższej³⁷. Widma zostały zebrane z kilku obszarów na próbce o powierzchni 2,25 μm^2 a następnie uśrednione. Moc lasera była utrzymywana na poziomie 1 mW, aby zapobiec uszkodzeniu próbek.

Widma transmisji normalnej zostały uzyskane przez autora za pomocą spektrometru METASH UV-6000, będącego własnością ZOI WF UW. Jako że zarówno srebro jak i german charakteryzują się wysokim współczynnikiem ekstynkcji (część urojona współczynnika załamania), sumaryczna grubość struktur badanych w ten sposób nie przekraczała 20 nm. Widma odbicia normalnego zostały uzyskane przez autora za pomocą spektrometru F3-UV firmy Filmetrics będącego na wyposażeniu ZOI WF UW.

³⁷ Określa się je jako pasma Stokesa i anty-Stokesa. Pozycję sygnałów w widmie Ramana podaje się najczęściej względem linii lasera, w jednostkach cm^{-1} .

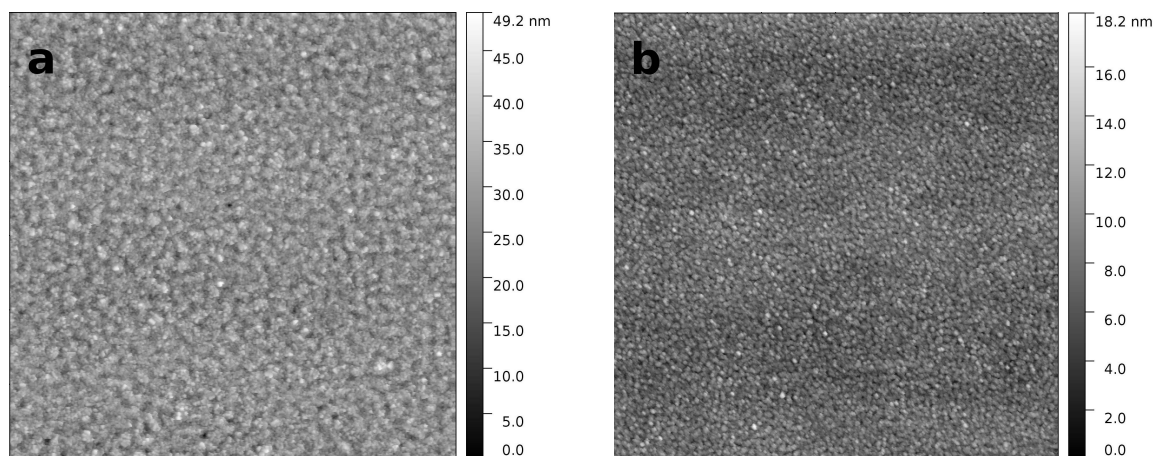
Rozdział 6

Segregacja Ge i Te w warstwach Ag i Au

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań mikrostrukturalnych, rentgenowskich oraz optycznych, mających na celu wyjaśnienie przyczyn, przebiegu i skutków procesu segregacji atomów germanu i telluru z warstw zwilżających w naniesionych na nich warstwach metali plazmowych – srebra i złota.

6.1 German jako warstwa zwilżająca dla srebra

Energia powierzchniowa γ_w srebra zawiera się w przedziale $1,12 - 1,29 \frac{J}{m^2}$ [66], co jest wartością ponad trzykrotnie większą od energii powierzchniowej podłoża krzemionkowego $\gamma_p < 0,35 \frac{J}{m^2}$ [73]. W związku z tym, zgodnie z równaniem (1.5), należy się spodziewać, iż kąt zwilżania podłoża z SiO_2 przez srebro będzie duży, a wzrost Ag nastąpi w modzie wyspowym Volmera-Webera. W istocie, warstwa srebra o nominalnej grubości rzędu kilku nanometrów nie jest ciągła, a raczej uformowana z rzadko rozłożonych, elipsoidalnych (w przekroju prostokątnym do podłoża) nanocząstek o wymiarach rzędu 10-30 nm [42]. Jednak nawet dla grubszych warstw, dla których nastąpiło już zrośnięcie wysp (ang. *coalescence*) hodowane warstwy charakteryzują się strukturą ziarnistą, a wartości współczynników chropowatości są duże [np. 15, 27]. Na Rys. 6.1 przedstawione są skany AFM warstw Ag o grubości 35 nm osadzonych bezpośrednio na podłożu krzemionkowym (Rys. 6.1a) oraz z wykorzystaniem 2 nm warstwy zwilżającej germanu (Rys. 6.1b). Dla próbki osadzonej bezpośrednio na podłożu widać grubą strukturę ziarnistą, a amplituda wysokości (różnica pomiędzy najniższym i najwyższym punktem na skanie) wynosi prawie 50 nm, co stanowi 142% nominalnej grubości warstwy. Biorąc pod uwagę wartości energii powierzchniowej srebra [66], krzemionki [73] i germanu [105] można spodziewać się że zastosowanie warstwy zwilżającej z Ge poprawi przyleganie warstwy Ag do podłoża. Wartość energii powierzchniowej dla germanu zawiera się w przedziale $\gamma_{Ge} = 1,06 - 1,84 \frac{J}{m^2}$ [105] – jest więc większa od energii powierzchniowej SiO_2 , a być może nawet od energii powierzchniowej srebra. Ponadto german ma tendencję do krystalizowania w tej samej grupie przestrzennej co srebro i złoto. Mimo że różnica stałych sieci jest dość spora – ok. $5,65\text{\AA}$ dla germanu [181] i $4,08\text{\AA}$ dla srebra lub złota [182], to jednak fakt osadzania warstwy metalu na materiale krystalizującym w tej samej grupie przestrzennej powinien przyczynić się do gładszego wzrostu tej warstwy. W istocie, dla warstwy Ag zwilżanej germanem amplituda wysokości zmalała 2,7 raza – z 49,2 nm do 18,2 nm; widać również drobniejszą strukturę ziarnistą. Ta ostatnia obserwacja jest nieintuicyjna i może wynikać ze zjawiska przypinania granic ziaren (ang. *grain boundary pinning*) [183], które jest możliwe tylko dzięki segregacji atomów germanu w strukturze Ag. Zjawisko to zostanie dokładniej omówione w dalszej części rozważań.



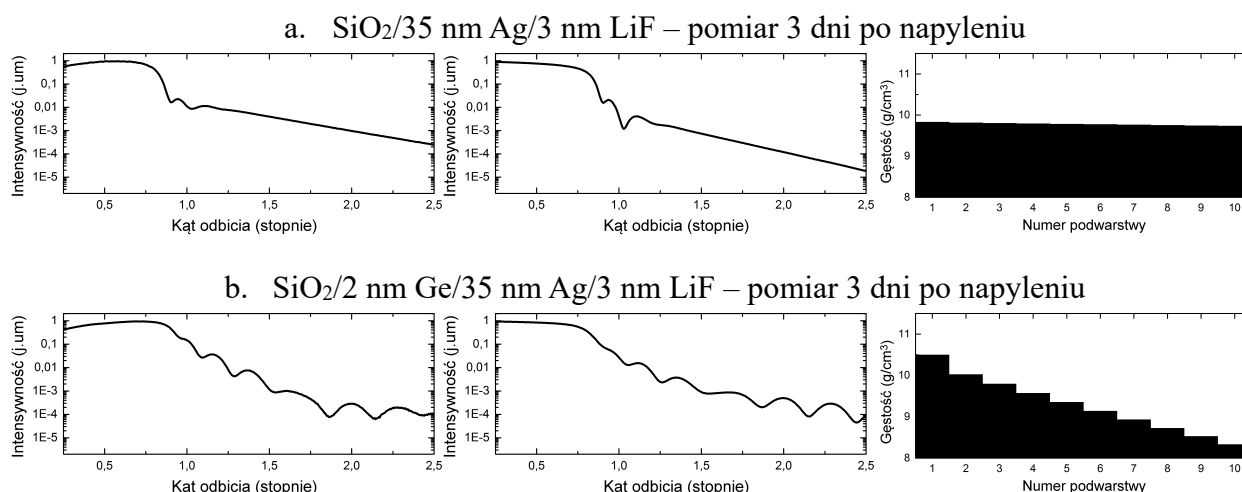
Rys. 6.1. Skany AFM powierzchni nanowarstw srebra o grubości 35 nm, położonych bezpośrednio na podłożu z SiO_2 (a) oraz z zastosowaniem warstwy zwilżającej Ge o grubości 2 nm (b) [43]. Skany zostały wykonane na reprezentatywnym obszarze $3 \times 3 \mu m^2$. Skala szarości przedstawia wysokość od najniższego punktu na skanie.

Skany z Rys. 6.1 najłatwiej porównać za pomocą średniego odchylenia kwadratowego chropowatości powierzchni (RMS). Współczynnik ten wynosi $3,6 \pm 0,1$ nm dla warstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu oraz $1,4 \pm 0,1$ nm dla warstwy zwilżanej germanem, co oznacza prawie trzykrotne wygładzenie powierzchni. Rekordowy stopień wygładzenia powierzchni dzięki wykorzystaniu warstwy zwilżającej germanu raportowany jest w pracach [20, 27], w których autorom udało się uzyskać ponad dziesięciokrotne zmniejszenie parametru RMS.

Głębsza analiza skanów AFM prowadzi do nieoczywistych wniosków. Powierzchniowa ziarnistość warstwy Ag osadzonej na szklanym podłożu zwilżonym germanem jest mniejsza niż warstwy osadzonej bezpośrednio na szklanym podłożu. Skoro adhezja srebra do germanu jest lepsza niż do SiO_2 – ze względu na większą energię powierzchniową germanu niż krzemionki – to należałoby się spodziewać, że kąt zwilżania ziaren srebrnych ulegnie zmniejszeniu, promując wzrost dużych i płaskich krystalitów. Nawet zakładając, że w miarę wzrostu warstwy Ag na podłożu, kolejne, coraz bardziej oddalone od podłoża adatomy srebra coraz mniej oddziałują z warstwą zwilżającą, a coraz mocniej odczuwają jedynie sąsiadujące atomy Ag, to można by się spodziewać, że przy granicy z powietrzem rozmiar krystalitów będzie nie mniejszy niż w przypadku niezwilżanej warstwy. Tymczasem sytuacja jest odwrotna – przy granicy z powietrzem rozmiar ziaren Ag jest mniejszy niż w przypadku próbki niezwilżanej.

Aby to wyjaśnić, zbadano ziarnistą strukturę badanej warstwy, nie tylko przy powierzchni, ale także w głębi. Technika, która pozwala uzyskać takie informacje, jest niskokątowa reflektometria promieni X. Przy odpowiednich założeniach pozwala ona na wyznaczenie wglębnego profilu gęstości próbki o strukturze warstwowej. Rys. 6.2 [43] przedstawia widma XRR zmierzone doświadczalnie (lewa kolumna) oraz wygenerowane na podstawie opisanego w rozdziale 5 modelu iteracyjnie dopasowującego współczynniki odbicia do krzywych eksperymentalnych (środkowa kolumna). Teoretycznie, dla badanych układów bazujących na warstwach Ag, znane są wszystkie parametry modelu – grubość wyznaczona jest na podstawie pomiaru dwóch wag kwarcowych umieszczonych w komorze napyłarki PVD, chropowatość powierzchni granicznych na podstawie pomiarów AFM, a gęstość srebra z literatury [np. 184]. Należy jednak pamiętać, iż gęstość masowa srebra $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ dotyczy próbek objętościowych o grubej strukturze ziarnistej – rzędu dziesiątek mikrometrów – a zatem o niskiej gęstości granic ziaren, których obecność obniża wartość gęstości masowej.

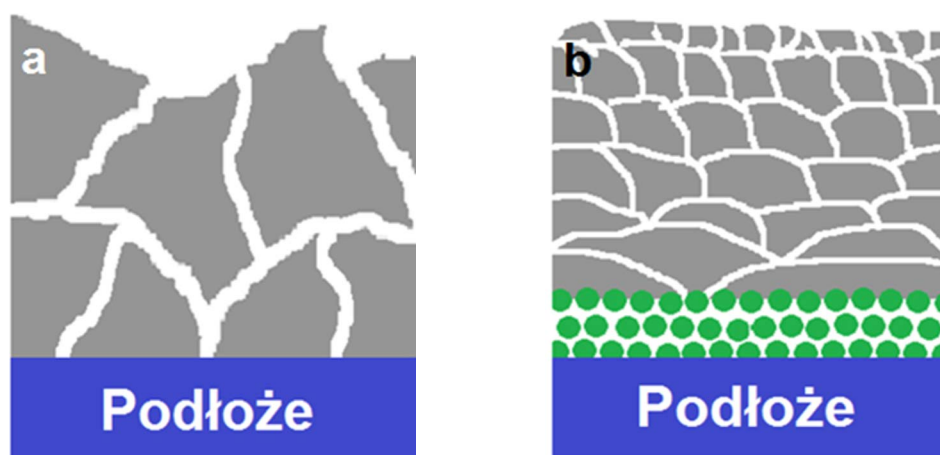
Dla warstw nanometrowych, gęstość granic ziaren może być inna niż dla próbek objętościowych, a nadto ich dystrybucja może być niejednorodna. W związku z tym, przyjmując za wyjściowe wartości grubości poszczególnych warstw – wskazania wag kwarcowych, za wyjściowe wartości chropowatości – wartości współczynnika RMS chropowatości wyznaczone na podstawie pomiarów AFM, a za wyjściową wartość gęstości warstwy Ag – gęstość masową objętościowego srebra ($\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), dokonano, za pomocą opisanej w poprzednim podrozdziale procedury iteracyjnie zmieniającej powyższe parametry, dopasowania krzywej odbicia wygenerowanej z modelu do krzywej zmierzonej eksperymentalnie. Szczególną cechą zastosowanego modelu, pozwalającą uwzględnić niejednorodność rozkładu granic ziaren, jest fakt, że warstwa Ag została w modelu podzielona na 10 podwarstw z wykładniczo zmienną gęstością wraz z odległością od podłoża. Na Rys. 6.2 (prawa kolumna) przedstawiony jest wyekstrahowany z modelu profil gęstości samej warstwy Ag, zarówno dla warstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu (górny rząd, Rys. 6.2a), jak i zwilżanej germanem (dolny rząd, Rys. 6.2b). W obu przypadkach srebro pokryte warstwą antykorozyjną 3 nm LiF. Należy zwrócić uwagę na skalę rzędnych wykresów przedstawiających profile gęstości – dla czytelności skala rozpoczyna się od 8 g/cm^3 .



Rys. 6.2. Zmierzone (lewa kolumna) i wygenerowane na podstawie modelu (środkowa kolumna) widma XRR dla próbek Ag o grubości 35 nm osadzonych bezpośrednio na podłożu szklanym (a) oraz z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu (b), zmierzone 3 dni po napyleniu [43]. W prawej kolumnie znajdują się profile gęstości warstwy srebrnej wyekstrahowane z modelu warstwowego. Warstwa srebrna podzielona jest na 10 podwarstw z gradientowo zmienną gęstością. Podwarstwa nr 1 jest na granicy z podłożem, a podwarstwa nr 10 jest na granicy Ag/LiF. Należy zwrócić uwagę na skalę rzędnych wykresów przedstawiających profile gęstości – skala rozpoczyna się od $8 \frac{g}{cm^3}$ dla czytelności, może to sprawiać wrażenie większej zmiany niż w rzeczywistości.

Dla warstwy Ag osadzonej bezpośrednio na podłożu widocznych jest jedynie kilka oscylacji w widmie odbicia, które zanikają całkowicie powyżej kąta padania wynoszącego 1,5 stopnia. Jest to związane z dużym współczynnikiem RMS chropowatości powierzchni wynoszącym aż $3,6 \pm 0,1$ nm. Gęstość tej warstwy jest praktycznie niezależna od odległości od podłoża i zawiera się w przedziale $9,7-9,8 \frac{g}{cm^3}$, czyli nieco (około 7%) poniżej gęstości objętościowego srebra. Oznacza to, że dystrybucja granic ziaren jest jednorodna a ich gęstość nieco większa niż w objętościowym srebrze.

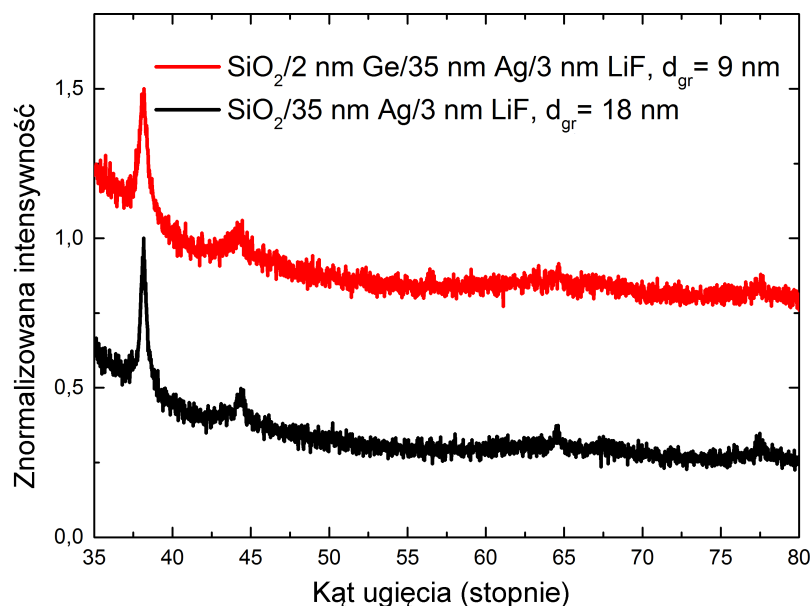
W przypadku warstwy zwilżanej germanem sytuacja wygląda zupełnie inaczej. Oscylacje są wyraźnie widoczne do kąta padania wynoszącego 2,5 stopnia, co zdecydowanie ułatwia dopasowanie krzywej odbicia wygenerowanej na podstawie modelu teoretycznego do krzywej zmierzonej eksperymentalnie. Dla warstwy o jednorodnym rozkładzie gęstości odległość w przestrzeni kątowej widma odbicia pomiędzy dwoma dowolnie wybranymi sąsiednimi minimami lub maksimami powinna być stała. Dla próbki zwilżanej germanem zależność ta nie jest spełniona. W szczególności, obserwuje się jedną oscylację o szerokości znacznie większej od pozostałych oscylacji z nią sąsiadujących. Jest to cecha charakterystyczna widm uzyskanych dla warstw o wyraźnie niejednorodnej gęstości. W istocie, gęstość tej warstwy na granicy z podłożem wynosi dokładnie $10,5 \frac{g}{cm^3}$ – co odpowiada gęstości objętościowej – natomiast w miarę oddalania się od podłoża, gęstość warstwy Ag spada. Oznacza to, że liczba granic ziaren – które ze względu na pustki (ang. *grain boundary voids*) obniżają gęstość materiału – rośnie wraz z oddalaniem się od podłoża. Gęstość granic ziaren jest odwrotnie proporcjonalna do średniego rozmiaru ziaren. Można zatem wnioskować, że na granicy z podłożem ziarna Ag są płaskie i szerokie, tj. mają duże wymiary w kierunkach równoległych do granicy, ale małe w kierunku prostopadłym. W miarę oddalania się od granicy z podłożem lateralne wymiary ziaren srebrnych ulegają zmniejszeniu, aż do poziomu poniżej rozmiaru ziaren dla warstwy niezwilżanej germanem [43]. Sytuację obrazuje Rys. 6.3.



Rys. 6.3. Schemat poglądowy struktury krystalicznej warstwy srebra osadzonej bezpośrednio na podłożu (a) oraz z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu (b). Szarym kolorem zaznaczone są ziarna srebra a zielonym atomy germanu w warstwie zwilżającej. Dla warstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu rozmiary ziaren są porównywalne, natomiast w przypadku warstwy naniesionej z wykorzystaniem zwilżającego filmu Ge rozmiary ziaren zmniejszają się wraz z oddalaniem się od granicy podłoże/Ag.

Należy w tym miejscu odpowiedzieć na pytanie, dlaczego wewnętrzna struktura ziarnista warstwy Ag osadzonej z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Ge ma taką postać. Jak wspomniano wcześniej (zob. Tabela 2.1), energia powierzchniowa germanu jest większa niż energia powierzchniowa podłoża z SiO_2 [73, 105]. Ponadto, atomy germanu mają tendencję do krystalizowania w tej samej grupie przestrzennej, co atomy srebra, co sprawia, że energia międzypowierzchni Ge/Ag jest niewielka. Na dodatek, atomy germanu mogą tworzyć z atomami srebra wiązania kowalencyjne. W związku z tym atomy Ge mogą dopasowywać się do struktury srebra – a nawet wbudowywać się w nią. Dzięki temu kąt zwilżania pierwszych ziaren srebra jest mały, co prowadzi do dużych i płaskich krystalitów Ag. Jednak ze względu na różnice promieni atomowych oraz energii powierzchniowych srebra i germanu, w układach takich zarówno człon entropowy ΔS^{seg} wyznaczony z równania (2.23) jak i człon entalpowy ΔH^{seg} opisany równaniem (2.22) (zob. Tabela 2.2) będą ujemne. Wynika z tego, że w rozważanych układach zachodzić będzie segregacja atomów germanu ku powierzchni warstwy Ag. Jak pokazał Flötotto [25], niewielka liczba atomów Ge – rzędu pojedynczej monowarstwy – migruje ku powierzchni osadzonej warstwy Ag już w trakcie procesu nanoszenia, a im dłużej trwa proces – tj. im większa grubość naniesionej już warstwy – tym mniejsza część atomów Ge znajduje się faktycznie na tej powierzchni. W rezultacie, adatomy srebra nanoszone na powierzchnię wzrastającej warstwy w początkowej fazie procesu osadzania w istotny sposób oddziałują z warstwą atomów Ge, nawet, jeżeli zdążyło już narosnąć kilka nanometrów srebra, ponieważ monowarstwa atomów germanu ciągle obecna jest na powierzchni. Wraz ze wzrostem grubości warstwy Ag, atomów germanu na powierzchni jest coraz mniej, w związku z czym poprawa zwilżalności adatomów srebra poprzez oddziaływanie z segregującymi atomami germanu jest najprawdopodobniej mniejsza. A zatem, w trakcie wzrostu wielkość ziaren powinna zbiegać do poziomu dla niezwilżanej warstwy Ag. Można więc postawić hipotezę, że dla pewnej grubości, liczba wysegregowanych do powierzchni atomów germanu jest na tyle mała, że nie obserwuje się w ogóle poprawienia zwilżalności adatomów Ag. Możliwe jednak, że atomów Ge jest wciąż na tyle dużo, aby wprowadzić zjawisko przypinania granic ziaren [183]. Polega ono na tym, że obecne na powierzchni atomy germanu stają się barierami dla dalszego wzrostu ziaren srebrnych, w wyniku czego pełnią funkcję załączków formowania granic ziaren, przez które znów resegregują do powierzchni osadzonej warstwy. Wynikiem tego zjawiska jest dużo mniejszy rozmiar ziaren Ag przy powierzchni niż na granicy z podłożem. Choć sam proces wzrostu warstwy Ag jest wynikiem segregacji atomów Ge ku powierzchni w jego trakcie, należy zaznaczyć, że liczba wysegregowanych atomów Ge zaraz po procesie wytwarzania warstwy metalicznej jest wciąż na tyle niewielka, że praktycznie niewykrywalna w pomiarach optycznych.

Pomiarami dopełniającymi informacje uzyskane z widm XRR są pomiary ugięcia promieniowania rentgenowskiego w wysokich kątach (XRD) pozwalające określić średni rozmiar ziaren oraz ich orientację względem płaszczyzny podłoża. Widmo XRD dla warstw Ag o grubości 35 nm przedstawia Rys. 6.4.



Rys. 6.4. Widmo XRD warstwy Ag o grubości 35 nm nałożonej bezpośrednio na podłoże (czarna krzywa) oraz z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu (czerwona krzywa). Jako że na skalowanie intensywności może wpływać wiele czynników aparaturowych, obie krzywe są znormalizowane do maksimum intensywności zarejestrowanej w danym pomiarze. Czerwona krzywa jest sztucznie podniesiona (offset) o 0,5 dla czytelności. Współczynniki d_{gr} określające średni rozmiar ziaren wyliczone są z formuły Debye’a-Scherrera (1.15) na podstawie szerokości połówkowej pików przy $38,2^\circ$ [43].

Zarówno w przypadku warstwy niezwilżanej jak i zwilżanej germanem widma wyglądają podobnie. Dominuje wyraźnie pik przy $38,2^\circ$ pochodzący od płaszczyzn 111 ułożonych równolegle do płaszczyzny podłoża³⁸. Wyraźnie obecny jest także pik odpowiadający płaszczyznom 200, przypadający dla kąta $44,3^\circ$, jednakże jest on o wiele mniej intensywny niż od próbek proszkowych, dla których jego intensywność powinna wynosić połowę tej dla orientacji 111 [185] – w tym przypadku jego intensywność jest na poziomie dziesiątej części. Występujące w tym zakresie piki odpowiadające płaszczyznom 220 oraz 311, przypadające dla kątów wynoszących odpowiednio $64,3^\circ$ oraz $77,6^\circ$ są ledwo obserwowalne. W związku z tym można założyć, że w badanych warstwach ziarna srebrne są uporządkowane prawie wyłącznie płaszczyznami 111 ułożonymi równolegle względem podłoża. Dzięki temu, można wyznaczyć średni rozmiar ziaren ze wzoru Debye-Scherrera (1.15) na podstawie pojedynczego pików – tego dla orientacji 111³⁹. Z krzywych na Rys. 6.4 widać, że szerokość pików przy $38,2^\circ$ dla warstwy zwilżanej germanem jest większa niż dla warstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu. Może mieć to dwojaką przyczynę: albo w warstwie srebra występują duże, izotropowe naprężenia – co jest wątpliwe, biorąc pod uwagę skuteczne zwilżanie podłoża przez srebro przy zastosowaniu warstwy germanu – albo też średnia średnica ziaren jest mniejsza. Korzystając z formuły Debye’a-Scherrera obliczono, że dla niezwilżanej warstwy średni rozmiar ziaren wynosi 18 nm, a dla warstwy zwilżanej germanem – 9 nm. Potwierdza to wyniki uzyskane w pomiarach AFM i XRR – gdyż dla próbki $\text{SiO}_2/2 \text{ nm Ge}/35 \text{ nm Ag}/3 \text{ nm LiF}$ ziarna na powierzchni są dużo mniejsze niż w przypadku warstwy Ag osadzonej bezpośrednio na podłożu, bez wykorzystania germanu.

³⁸ W języku osi krystalograficznych oznacza to, że oś 111 pokrywa się z normalną do płaszczyzny podłoża.

³⁹ W przypadku, gdy nie ma wyraźnie dominującej orientacji krystalograficznej ziaren, jak ma to miejsce w przypadku próbek proszkowych, procedura wyznaczenia ich rozmiaru staje się dużo bardziej skomplikowana. Nie można bowiem wyznaczyć średniego rozmiaru osobno dla każdej orientacji a następnie uśrednić, gdyż od intensywności pików zależy stosunek ilości atomów obecnych w ziarnach o danej orientacji. Dodatkowo, anizotropowe naprężenia występujące w próbce mogą wpływać na stosunek szerokości pików odpowiadających różnym orientacjom.

Ponieważ ziarna srebrne rosną w orientacji 111 względem podłoża, to segregujący do powierzchni german także będzie występował w orientacji 111. Jest to istotne z punktu widzenia entalpii segregacji ΔH^{seg} germanu w srebrze, opisanej równaniem (2.22), które, po uwzględnieniu wkładu zarówno od powierzchni warstwy srebrnej S (tj. międzypowierzchni Ag/LiF), jak i od powierzchni granic ziaren Φ przyjmuje następującą postać:

$$\Delta H_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} = -\frac{24\pi\zeta_{Ag}\gamma_{Ge}r_{Ag}r_{Ge}(r_{Ge}-r_{Ag})^2}{3\zeta_{Ag}r_{Ag}+4\gamma_{Ge}r_{Ge}} + (\gamma_{Ge} - \gamma_{Ag})A_{S/\Phi} + 2\omega \left[z_{lat}(X_{Ge}^b - X_{Ge}^{S/\Phi}) + z_v(X_{Ge}^b - 0.5) \right] \quad (6.1)$$

gdzie r to promienie atomowe, ζ to moduły sprężystości objętościowej, γ to moduły sprężystości poprzecznej, γ to energie powierzchniowe, $A_{S/\Phi}$ to sumaryczna powierzchnia interfejsu Ag/LiF i granic ziaren, ω to parametr stopu, z_{lat} i z_v to liczby koordynacyjne układu w płaszczyźnie równoległej do granicy ziaren oraz prostopadłe do tej płaszczyzny, X^b to ułamek liczby atomów w objętości próbki, $X^{S/\Phi}$ to ułamek liczby atomów na granicach ziaren i na międzypowierzchni Ag/LiF, a Ag i Ge indeksują odpowiednio atomy srebra i germanu.

Z tabeli 2.1 wiadomo, że różnica promieni atomowych srebra i germanu wynosi 22 pm. Ponieważ pierwszy wyraz w równaniu (6.1), odpowiadający energii naprężeń elastycznych zależy od tej różnicy w kwadracie, to będzie miał istotnie ujemną wartość, niezależnie od charakterystycznych wartości modułów sprężystości objętościowej ζ i poprzecznej γ . Analiza tego wyrazu będzie zawsze sugerować zachodzenie segregacji germanu ku powierzchni w rozważanych układach. Wkład do entalpii segregacji wynikający z drugiego wyrazu w tym równaniu jest mniej oczywisty – to, czy na jego podstawie można stwierdzić o występowaniu segregacji, zależy nie tylko od wartości bezwzględnej różnicy energii powierzchniowych srebra i germanu, ale także od tego, która z tych energii jest większa, co będzie wpływać na znak tego członu. Jeżeli wartość tego wyrazu będzie ujemna, będzie on dawał dodatkowy wkład do entalpii segregacji, natomiast jeżeli jego wartość będzie dodatnia, będzie on równoważył wyraz pierwszy. Z tabeli 2.1 odczytać można, że widełki energii powierzchniowej dla germanu są szersze niż dla srebra, a zatem może być ona zarówno niższa jak i wyższa, w zależności od orientacji krystalograficznej. W badanym układzie ma zatem kluczowe znaczenie fakt, że ziarna srebrne rosną w orientacji 111 względem płaszczyzny podłoża. W pracy [66] pokazano, że dla płaszczyzny 111 energia powierzchniowa srebra γ_{Ag} powinna wynosić $1,12 \frac{J}{m^2}$, choć wartości mierzone eksperymentalnie są zwykle nieco wyższe. Natomiast energia powierzchniowa tej samej płaszczyzny dla germanu wynosi $1,06 \frac{J}{m^2}$ [105]. Oznacza to, że wyraz $(\gamma_{Ge} - \gamma_{Ag})A_{S/\Phi}$ będzie miał wartość ujemną i także na jego podstawie można wnioskować o segregacji. Gdyby jednak ziarna srebrne wzrastały w innej orientacji względem płaszczyzny podłoża, energia powierzchniowa germanu byłaby wyższa [66, 105], a człon $(\gamma_{Ge} - \gamma_{Ag})A_{S/\Phi}$ miałby wartość dodatnią i znosiłby przynajmniej częściowo człon opisujący energię naprężeń elastycznych.

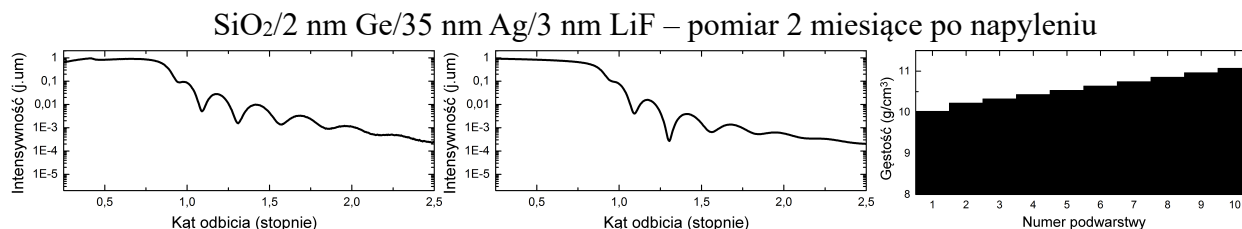
Wkład od trzeciego członu w równaniu (6.1) jest trudniejszy do wyznaczenia. Ułamek atomowy atomów Ge w badanych próbkach jest dużo mniejszy niż wyznaczona w rozdziale 2.2 wartość graniczna 16,6%. A zatem wartość nawiasu kwadratowego jest ujemna, niezależnie od dokładnych wartości X^b , $X^{S/\Phi}$. A zatem, znak tego wkładu będzie determinowany znakiem parametru ω . Niestety, jak wspomniano w rozdziale 2.2, dokładna znajomość wartości tego parametru wymaga pomiaru wartości entalpii mieszania, czego autor nie mógł przeprowadzić. Jak pokazano jednak w rozdziale 2.2, maksymalna bezwzględna wartość członu $2\omega[z_{lat}(X_{Ge}^b - X_{Ge}^{S/\Phi}) + z_v(X_{Ge}^b - 0.5)]$ w równaniu (6.1) dla układów Ag-Ge nie powinna przekraczać bezwzględnej wartości członu $\frac{24\pi\zeta_{Ag}\gamma_{Ge}r_{Ag}r_{Ge}(r_{Ge}-r_{Ag})^2}{3\zeta_{Ag}r_{Ag}+4\gamma_{Ge}r_{Ge}}$. W związku z tym autor postanowił skupić się na analizie pierwszych dwóch wyrazów w równaniu (6.1).

Z powyższego wynika, że termodynamika układu wymusza segregację atomów germanu ku powierzchni warstwy srebra (w badanych układach – w kierunku międzypowierzchni Ag/LiF), i to nie tylko w trakcie procesu nanoszenia, ale także po nim. Jednakże, ze względu na szczególną strukturę ziarnistą, charakteryzującą się zmniejszającym się rozmiarem ziaren wraz z odległością od granicy Ag/podłoże, proces ten powinien przebiegać szybciej niż w przypadku warstw o jednorodnym rozkładzie rozmiarów ziaren. Aby to udowodnić, rozważyć można hipotetyczny układ, w którym srebro naniesione na warstwę zwilżającą germanu charakteryzuje się jednorodnym rozkładem rozmiaru ziaren. Ponieważ zarówno entalpia segregacji $\Delta H_{Ge \rightarrow Ag}^{seg}$ jak i związana z ilością dostępnych pozycji powierzchniowa entropia segregacji $\Delta S_{Ge \rightarrow Ag}^{seg}$ będą wymuszać segregację atomów germanu ku powierzchni, to wiadomo, że proces ten na pewno będzie zachodził. Jednak wartości funkcji termodynamicznych mówią jedynie o różnicy energii w stanach początkowym i końcowym, nie opisują natomiast kinetyki procesu, która zależy od energii aktywacji skoków atomowych, opisywanych równaniem (2.15). Dokonując założenia, że rozmiar ziaren w cienkiej warstwie srebra jest jednorodny można dojść do wniosku, że gęstość i energia granic ziaren są podobne w całej grubości filmu. A zatem, w każdej granicy ziaren liczba pozycji dostępnych dla segregujących atomów germanu jest podobna. W związku z tym, zarówno entalpia jak i entropia układu nie zmieniają się znacząco w zależności od tego, w której granicy ziaren – i w którym punkcie tej granicy – znajduje się atom germanu. A zatem, energia aktywacji skoku atomowego będąca różniczką entalpii swobodnej dG procesu migracji w danym punkcie jest praktycznie taka sama w dowolnym kierunku, więc atom obecny w dowolnym punkcie granicy ziaren może z równym prawdopodobieństwem poruszyć się w kierunku powierzchni jak i w kierunku przeciwnym. Natomiast gdy atom Ge za pomocą skoków atomowych przedyfunduje do powierzchni, zostaje tam „uwięziony” ze względu na dużo większą liczbę dostępnych pozycji. Ostatecznie dojdzie do segregacji atomów Ge ku powierzchni warstwy, lecz ze względu na brak zysku energetycznego dla skoków atomowych zachodzących w głębi filmu, proces ten trwać będzie dość długo.

Inaczej jest w przypadku, gdy ziarna zmniejszają się wraz z odległością od granicy Ag/podłoże. Jak dowodzą pomiary XRR (zob. Rys. 6.2b), gęstość warstwy srebrnej maleje wraz odległością od podłoża, co dowodzi, że liczba granic ziaren – i pustek – zwiększa się [43]. Dodatkowo, im mniejsze ziarna, tym większe prawdopodobieństwo wystąpienia wielostyku lub wielozłącza (ang. *multi-junction*), tj. takiego miejsca gdzie schodzą się trzy lub więcej granic ziaren [112]. Pustki i miejsca wielostyku charakteryzują się większymi lokalnymi naprężeniami oraz większą ilością pozycji dostępnych dla segregujących atomów germanu, w związku z tym zarówno człon entalpowy ΔH jak i entropowy ΔS w wyrażeniu na entalpię swobodną będą faworyzować położenie segregującego atomu germanu w takich miejscach względem prostej granicy ziaren. Ponieważ jednak liczba pustek i miejsc wielostyku rośnie wraz z odległością od granicy Ag/podłoże – zwiększa się prawdopodobieństwo wystąpienia miejsc stykających coraz więcej granic ziaren – to różniczka entalpii swobodnej dG w praktycznie dowolnym punkcie granic ziaren, opisująca lokalną energię aktywacji, będzie mniejsza dla kierunku ku powierzchni warstwy srebra niż dla kierunku przeciwnego. W efekcie częstość skoków w kierunku powierzchni będzie większa niż w kierunku przeciwnym, co powinno znacznie przyspieszyć proces segregacji atomów Ge ku powierzchni warstwy srebrnej, lub też międzypowierzchni Ag/LiF.

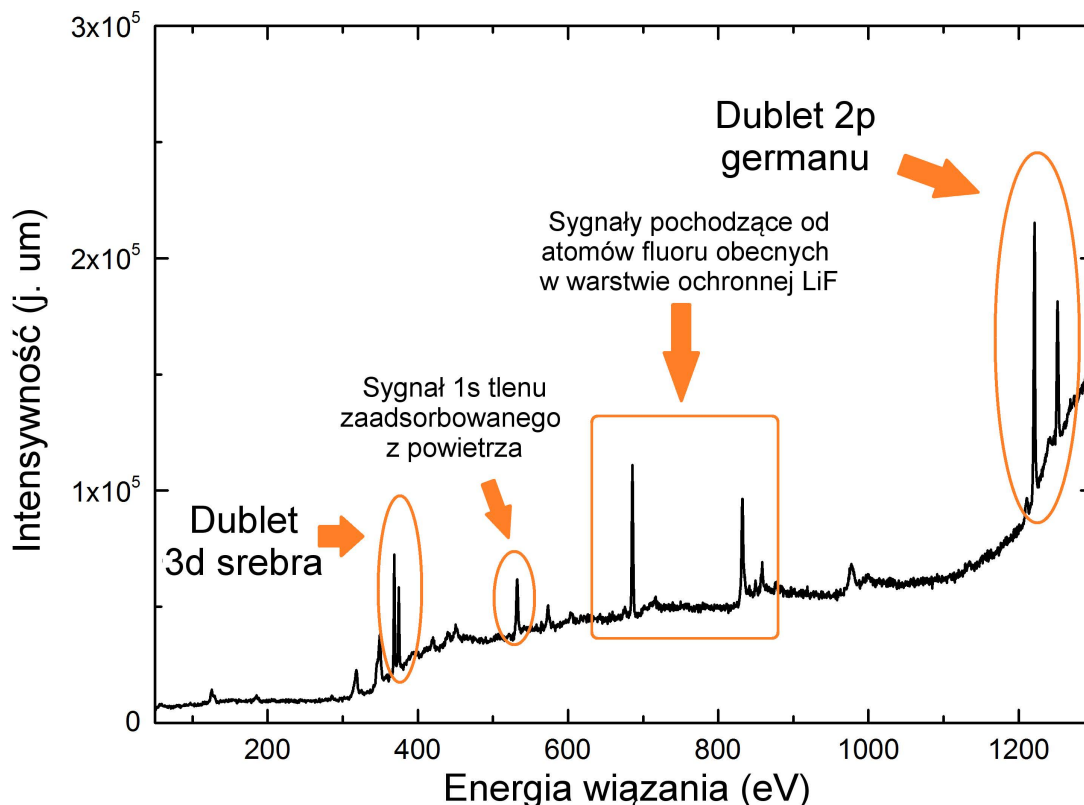
Aby potwierdzić powyższą hipotezę, w toku badań wykonano opóźnione w czasie pomiary XRR. O ile bowiem zmierzony 3 dni po napyleniu profil gęstości warstwy srebrnej osadzonej na warstwie zwilżającej germanu (Rys. 6.2b) maleje wraz z odległością od podłoża, to po upływie dwóch miesięcy tendencja ta ulega odwróceniu (Rys. 6.5) [43]. Oznacza to, że atomy germanu, które 3 dni po wytworzeniu próbki obecne były wciąż w warstwie zwilżającej, wraz z upływającym czasem przemieszczały się do powierzchni, wypełniając pustki w granicach ziaren, zwiększając efektywną gęstość warstwy srebrnej. Przy samej powierzchni warstwy Ag, jej gęstość przekracza nawet wartość dla objętościowego srebra, co sugeruje, że przy powierzchni praktycznie nie ma granic ziaren, które nie byłyby wypełnione atomami germanu.

Fakt, że po dwóch miesiącach gęstość warstwy Ag rośnie monotonicznie potwierdza, że migracja atomów germanu do powierzchni to rzeczywiście segregacja a nie dyfuzja [43]. W przypadku dyfuzji spodziewać by się należało wypłaszczenia profilu gęstości (dla $t = \infty$ profil powinien być idealnie płaski) co świadczyłoby o bardziej jednorodnej dystrybucji atomów germanu w przestrzeni. Skoro jednak profil gęstości rośnie wraz z odległością od podłoża, świadczy to o tym, że najwięcej atomów germanu znajduje się na powierzchni, co potwierdza hipotezę o segregacji [43].



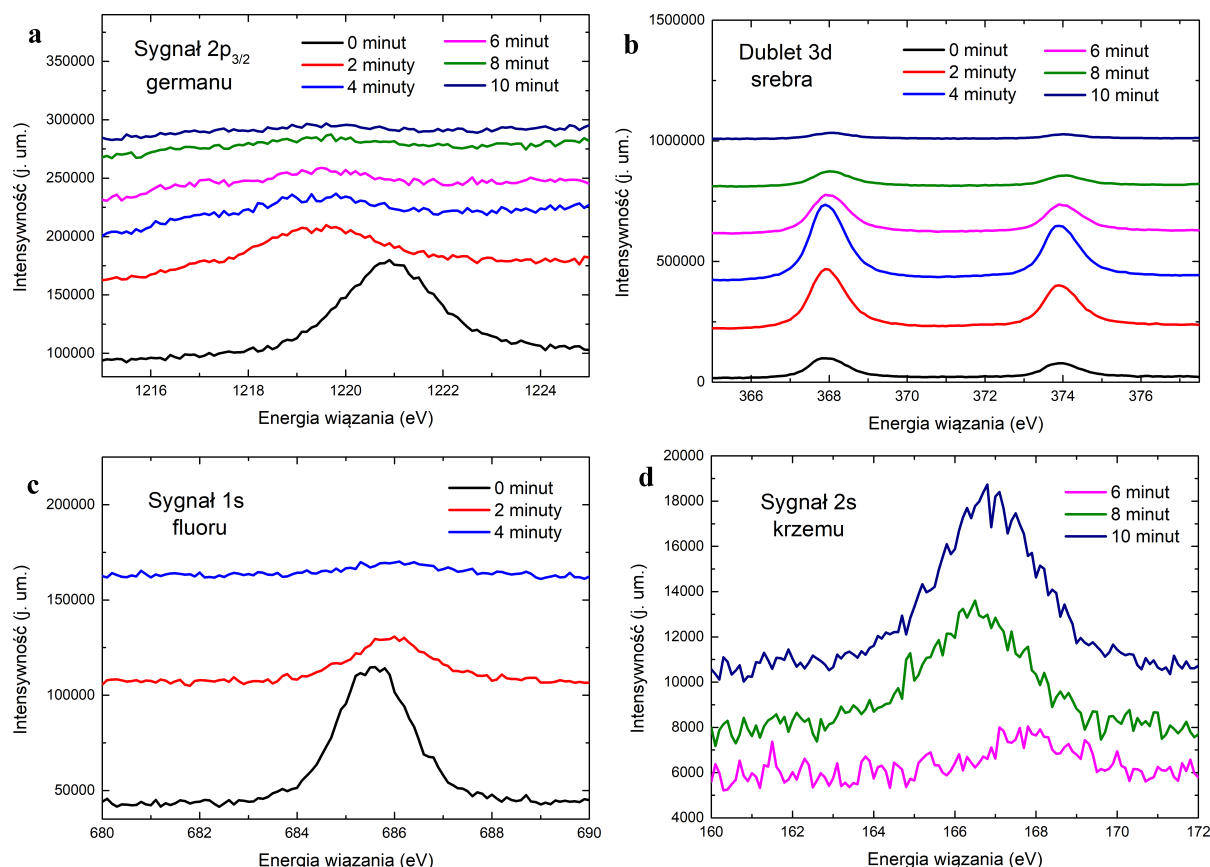
Rys. 6.5. Zmierzone (lewy wykres) i wygenerowane na podstawie modelu (środkowy wykres) widmo XRR dla próbki Ag o grubości 35 nm osadzonej na podłożu szklanym z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu, zmierzone 2 miesiące po napyleniu [43]. W prawej kolumnie znajduje się profil gęstości warstwy srebrnej wyekstrahowany z modelu warstwowego. Warstwa srebrna podzielona jest na 10 podwarstw z gradientowo zmienną gęstością. Podwarstwa nr 1 jest na granicy z podłożem, a podwarstwa nr 10 jest na granicy Ag/LiF. Warto zaznaczyć, że dla pomiarów wykonywanych 3 dni po napyleniu niezbędne było uwzględnienie w modelu warstwy Ge o grubości ~2 nm, podczas gdy w modelu dopasowującym krzywą do pomiarów wykonanych po 2 miesiącach, uwzględnienie tej warstwy pogarszało dopasowanie. Należy zwrócić uwagę na skalę rzędnych wykresów przedstawiających profile gęstości – skala rozpoczyna się od $8 \frac{g}{cm^3}$ dla czytelności, może to sprawiać wrażenie większej zmiany niż w rzeczywistości.

Inną techniką pozwalającą potwierdzić występowanie segregacji w badanych układach jest spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Jak opisano w rozdziale 6.1, pozwala ona na podstawie charakterystycznych sygnałów wyznaczyć atomową koncentrację pierwiastków na powierzchni danej próbki. Rys. 6.6 ilustruje typowe widmo XPS zebrane z powierzchni warstwy Ag o grubości 20 nm osadzonej na podłożu szklanym z wykorzystaniem 2 nm warstwy zwilżającej germanu i pokrytej 3 nm fluorku litu, po około 10 dniach od osadzenia.



Rys. 6.6. Przykładowe widmo XPS z powierzchni warstwy Ag o grubości 20 nm osadzonej na podłożu szklanym z wykorzystaniem 2 nm warstwy zwilżającej germanu, przykrytej 3 nm warstwą antykorozyjną LiF.

Dla energii 365-380 eV widać charakterystyczny sygnał w postaci pary pików (dubletu 3d) pochodzących od elektronów wyemitowanych z powłoki 3d atomów srebra. Dla 530 eV obserwowany jest sygnał pochodzący od elektronów wyemitowanych z powłoki 1s atomów tlenu. Fakt obserwacji atomów tlenu na powierzchni warstwy Ag jest z pozoru zaskakujący, jednak wynika on z przechowywania próbki w atmosferze. Nawet chwilowe przebywanie tego typu próbek w środowisku zawierającym tlen i wodę powoduje trwałe zaadsorbowanie się tych związków na powierzchni, niemożliwe do zwalczenia nawet poprzez umieszczenie próbek w wysokiej próżni. W związku z tym, sygnał pochodzący od atomów tlenu jest widoczny widmie XPS powierzchni każdej próbki⁴⁰. Dla energii 685, 830 i 860 eV obserwuje się charakterystyczne sygnały pochodzące od atomów fluoru. Jest to spowodowane zastosowaniem LiF w charakterze warstwy antykorozyjnej. Dla 1220 i 1252 eV występuje charakterystyczny dublet pochodzący od elektronów wyemitowanych z powłok 2p atomów germanu. Sygnały te są bardzo intensywne, co może świadczyć o dużej koncentracji atomów germanu na powierzchni próbki. Podczas przeprowadzania pomiarów warstwa po warstwie wykorzystując trawienie jonami argonu, widmo XPS ulega zmianie i jedne piki zmniejszają swoją intensywność, a inne zwiększają. W szczególności, wraz z trawieniem sygnały od fluoru i tlenu spadają praktycznie do zera, natomiast w pewnym momencie sygnał od tlenu zaczyna wzrastać, pojawia się także sygnał od krzemu, co sygnalizuje przetrawienie przez całą grubość warstwy Ag i dotarcie do podłoża. Na Rys. 6.7 przedstawione są sygnały XPS w okolicach najważniejszych pików Ge, Ag, F oraz Si, dla próbki SiO₂/2nm Ge/20 nm Ag/3 nm LiF⁴¹, dla różnych czasów trawienia, zmierzone 10 dni po wytworzeniu próbki.

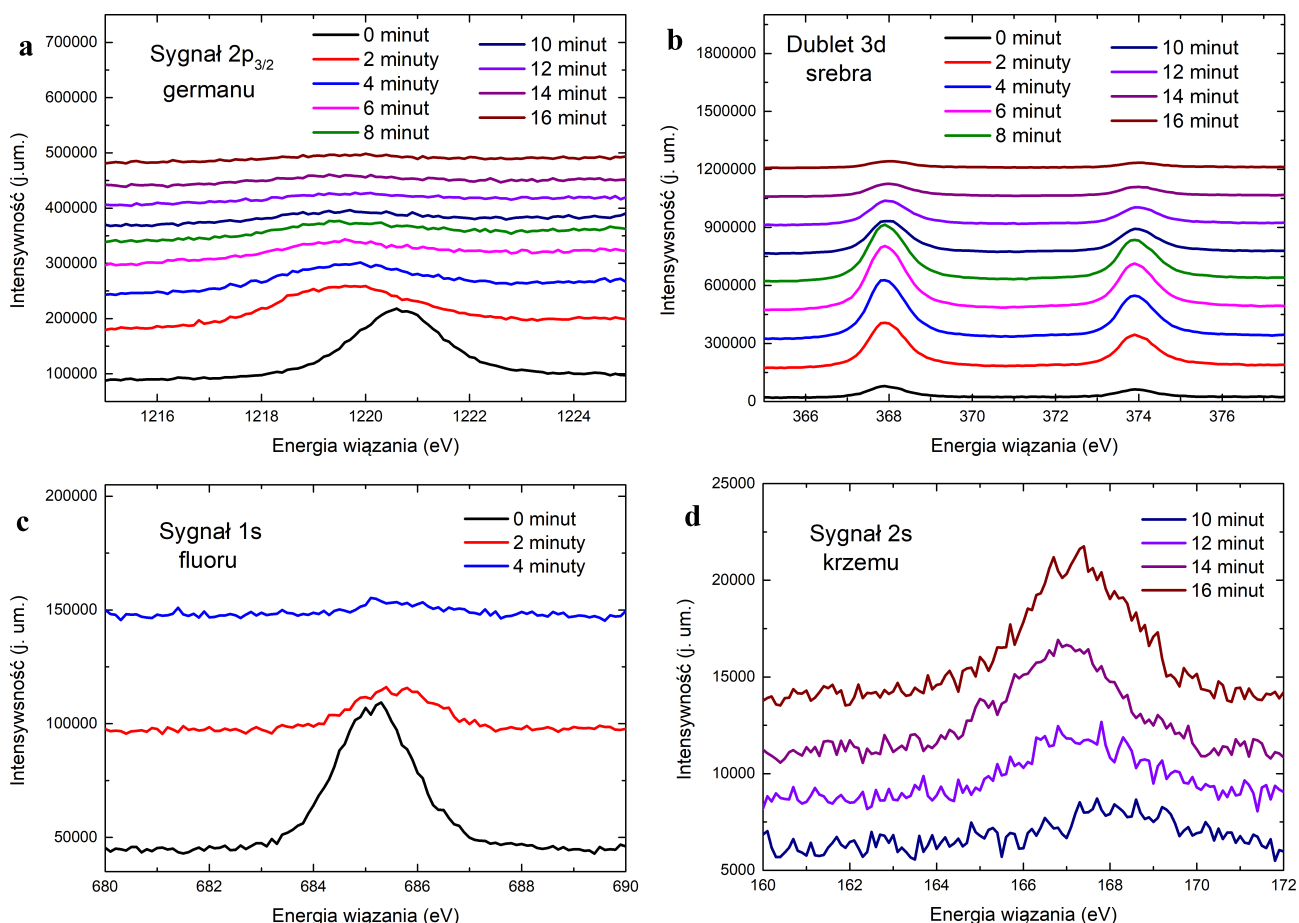


Rys. 6.7. Najważniejsze sygnały XPS dla próbki SiO₂/2 nm Ge/20 nm Ag/3 nm LiF, dla różnych czasów trawienia, zmierzone 10 dni po wytworzeniu próbki. a – sygnał 2p_{3/2} germanu, b – dublet 3d srebra, c – sygnał 1s fluoru, d – sygnał 2s krzemu. Krzywe na wszystkich częściach wykresu są rozsunęte względem siebie (offset) o różne wartości dla czytelności. W zależności od trawionego materiału i jego składu, 1 minuta trawienia jonami argonu odpowiada usunięciu 2-3 nm grubości warstwy.

⁴⁰ Często obserwuje się także sygnały pochodzące od atomów węgla, jednak są one zwykle dużo słabsze niż w przypadku atomów tlenu.

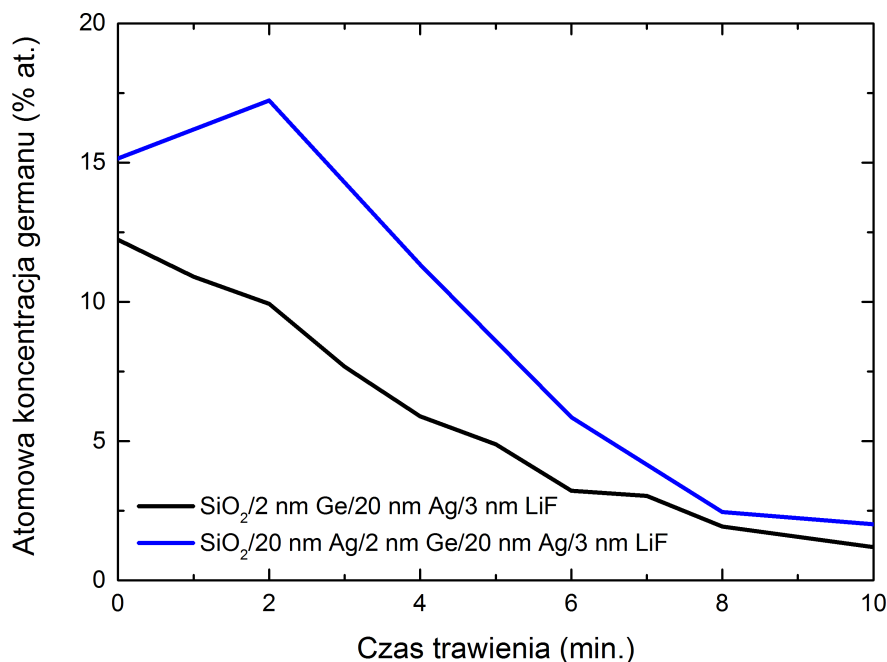
⁴¹ Warstwy metali badane w eksperymencie XPS są nieco cieńsze od warstw badanych w eksperymentach XRR oraz XRD, ze względu na długi czas pomiaru i istotne zużycie sprzętu.

Sygnal pochodzący od atomów germanu (Rys. 6.7a) jest najintensywniejszy na powierzchni (dla 0 minut trawienia) i wraz z trawieniem maleje. Świadczy to o największej koncentracji atomów germanu w odległości do 4-6 nm przy powierzchni, co stanowi kolejne potwierdzenie segregacji. Fakt, że zebrany z powierzchni sygnał $2p_{3/2}$ germanu występuje dla energii wiązania o 2 eV większej niż sygnały zebrane z głębi próbki, jest najprawdopodobniej związany z tym, że atomy germanu obecne na powierzchni nie występują jako czysty pierwiastek, a raczej w formie tlenku lub fluorku, co może mieć wpływ na energię wiązania. Zgodnie z oczekiwaniami, intensywność sygnałów pochodzących od atomów srebra (Rys. 6.7b) przy powierzchni jest mała i najpierw rośnie – ze względu na wytrawianie warstwy LiF, co koreluje się ze spadkiem intensywności sygnałów pochodzących od fluoru (Rys. 6.7c) – a następnie spada, gdyż w eksperymencie zaczynają być wykrywane atomy tlenu i krzemu z krzemionkowego podłoża. Ponieważ dla 8-10 minut trawienia intensywność pików w dublecie 3d srebra pada poniżej intensywności powierzchniowej, co koreluje się także z pojawianiem się sygnału 2s krzemu (Rys. 6.7d), można stwierdzić, że dotarcie do podłoża zajmuje 8-10 minut trawienia. Podobne tendencje zaobserwować można także dla próbki $\text{SiO}_2/20 \text{ nm Ag}/2 \text{ nm Ge}/20 \text{ nm Ag}/3 \text{ nm LiF}$ (Rys. 6.8), w której warstwa germanu umieszczona została pomiędzy dwiema warstwami srebra o równej grubości – choć oczywiście, ze względu na grubość próbki, dublet 3d srebra zanika wolniej, a sygnał od krzemu pojawia się później. Stosując te same kryteria jak dla poprzedniej próbki (intensywność dubletu srebra niższa niż w przypadku widma zebranego z powierzchni oraz wyraźny sygnał od krzemu) można stwierdzić, dotarcie do podłoża zajmuje w przypadku tej próbki zajmuje ok. 14 minut trawienia.



Rys. 6.8. Najważniejsze sygnały XPS dla próbki $\text{SiO}_2/20 \text{ nm Ag}/2 \text{ nm Ge}/20 \text{ nm Ag}/3 \text{ nm LiF}$, dla różnych czasów trawienia, zmierzone 10 dni po wytworzeniu próbki. a – sygnał $2p_{3/2}$ germanu, b – dublet 3d srebra, c – sygnał 1s fluoru, d – sygnał 2s krzemu. Krzywe na wszystkich częściach wykresu są rozsunęte względem siebie (offset) o różne wartości dla czytelności. W zależności od trawionego materiału i jego składu, 1 minuta trawienia jonami argonu odpowiada usunięciu 2-3 nm grubości warstwy.

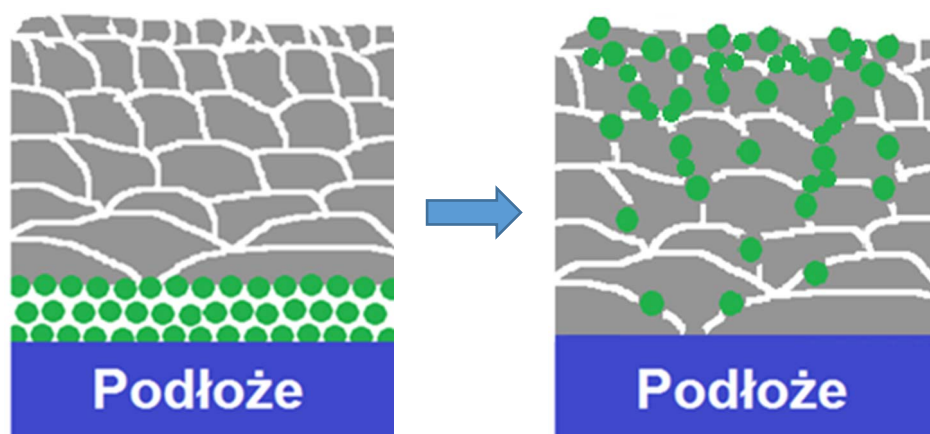
Porównując intensywności sygnałów przedstawionych na Rys. 6.7 i 6.8 oraz uwzględniając czynnik czułości metody XPS na poszczególne pierwiastki, wyliczono koncentrację atomów germanu dla próbek $\text{SiO}_2/2\text{nm Ge}/20\text{ nm Ag}/3\text{ nm LiF}$ oraz $\text{SiO}_2/20\text{ nm Ag}/2\text{ nm Ge}/20\text{ nm Ag}/3\text{ nm LiF}$. Rys. 6.9 przedstawia krzywe koncentracji atomów Ge w powyższych strukturach, jako funkcję czasu trawienia, który jest równoważny głębokości próbki [39].



Rys. 6.9. Atomowa koncentracja germanu w warstwach srebrnych wyznaczona na podstawie widm XPS zebranych 10 dni po napyleniu warstw, w zależności od czasu trawienia próbki jonami argonu [39]. Krzywe powstały przez połączenie punktów odpowiadających pomiarom XPS wykonanym co 1-2 minuty trawienia.

Dla próbki $\text{SiO}_2/2\text{nm Ge}/20\text{ nm Ag}/3\text{ nm LiF}$, już po 10 dniach od wytworzenia próbki, liczba atomów germanu na powierzchni jest większa niż w jakimkolwiek innym punkcie głębokości (Rys. 6.9, czarna krzywa). Krzywa koncentracji jest monotoniczna – koncentracja germanu spada wraz przybliżaniem się do podłoża. Wynik ten stanowi kolejne potwierdzenie tezy o segregacji atomów germanu ku powierzchni warstwy Ag. Gdyby to była dyfuzja, koncentracja germanu byłaby jednorodna lub przynajmniej największa na granicy Ag/podłoże [39]. Aby uzasadnić, że parametry struktury ziarnistej mają istotne znaczenie dla tego procesu, zbadano również próbkę „kanapkową”, gdzie bezpośrednio na podłożu krzemionkowe nałożono warstwę Ag o grubości 20 nm – która charakteryzuje się jednorodną gęstością (zob. Rys. 6.2a), a następnie napyłono 2 nm germanu i kolejną warstwę Ag o grubości 20 nm – której gęstość powinna maleć wraz oddalaniem się od filmu Ge, zgodnie z wcześniej prezentowanymi pomiarami XRR (zob. Rys. 6.2b). W rezultacie, atomy germanu znalazły się pomiędzy dwiema warstwami Ag różniącymi się strukturą ziarnistą. Gdyby ziarnistość nie wpływała na szybkość i kierunek segregacji germanu, atomy Ge powinny z równym prawdopodobieństwem migrować do powierzchni (granicy Ag/LiF) jak i do granicy z podłożem. Tymczasem zachowanie kluczowych pików w widmie XPS dla tej próbki (Rys. 6.8) jest podobne jak dla próbki z pojedynczą warstwą Ag (Rys. 6.7). Podobny jest także przebieg krzywej koncentracji atomów germanu (Rys. 6.9, niebieska krzywa) - największa liczba atomów germanu znajduje się przy powierzchni (dla 2 minut trawienia) i wraz z odległością od powierzchni spada. Oznacza to, że struktura, w której rozmiar ziaren zmniejsza się wraz z odległością od granicy Ag/podłoże, wymusza i kieruje segregację atomów Ge ku powierzchni warstwy metalicznej, (jak na rys. 6.10 poniżej). Dowodzi to, przynajmniej częściowo, sformułowanej we wstępie pierwszej tezy badawczej, która w odniesieniu do germanu brzmiała:

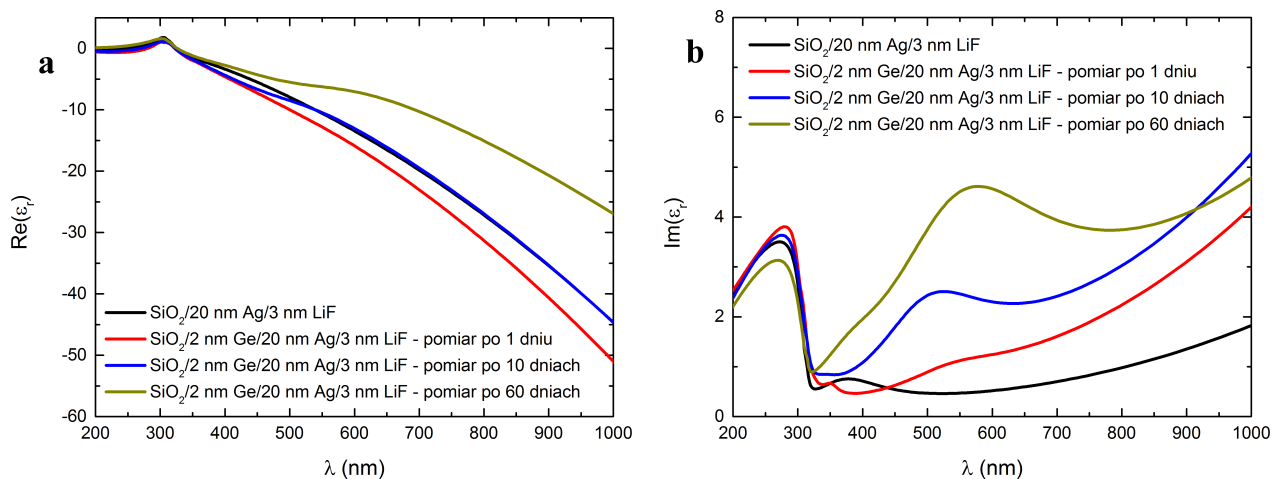
- Osadzanie nanowarstw metali plazmowych na podłoża szklane lub krzemowe z wykorzystaniem warstw zwilżających germanu w taki sposób wpływa na strukturę metali, że kierunkuje to proces segregacji atomów z warstw zwilżających w stronę powierzchni metalu.



Rys. 6.10. Schemat segregacji atomów germanu wzdłuż granic ziaren ku powierzchni warstwy Ag.

Stwierdzono, że w cienkich warstwach srebra atomy germanu segregują ku powierzchni. Skutkuje to odwróceniem profilu gęstości tych warstw ze względu na atomy germanu obecne w przypowierzchniowych granicach ziaren Ag. Ma to głębokie konsekwencje dla właściwości optycznych takich struktur w świetle widzialnym. Skoro w granicy ziaren Ag uformuje się mono- lub trójwarstwa atomów Ge, to takie ziarna są elektrycznie odseparowane i mogą być traktowane jak nanocząstki typu rdzeń-powłoka (ang. *core-shell*) z metalicznym rdzeniem i dielektryczną powłoką. Na takich nanocząstkach mogą zostać wzbudzone plazmony zlokalizowane. Zatem w eksperymencie optycznym, powinny być widoczne dodatkowe pasma absorpcyjne związane ze wzbudzaniem takich plazmonów.

Rysunek 6.11 przedstawia zmierzone elipsometrycznie wartości przenikalności względnej cienkich warstw srebra o grubości 20 nm napyłonych na krzemionkę z wykorzystaniem 2 nm warstwy zwilżającej germanu. Pomiar wykonano dla trzech różnych chwil czasu po wytworzeniu próbek. Niezależnie od opóźnienia pomiaru względem napylenia, część urojona przenikalności dla warstw Ag zwilżanych germanem dla podczerwieni ($\lambda > 800$ nm) – wynikająca z wkładu Drudego opisanego równaniem (3.49) – jest większa niż dla warstwy o tej samej grubości osadzonej bezpośrednio na podłożu krzemionkowym, co wiąże się ze zwiększonym oporem takiej warstwy [27, 29]. Wynika to najprawdopodobniej zarówno ze zwiększonej powierzchni granic ziaren stanowiących centra rozpraszające elektrony swobodne, jak i z obecności atomów germanu w granicach ziaren Ag. Część rzeczywista przenikalności warstw Ag zwilżanych germanem dla pomiarów wykonywanych do 10 dni po napyleniu nie różni się zbyt wiele od wartości dla warstwy niezwilżanej. Jeden dzień po wytworzeniu, w zakresie 200-1000 nm warstwa Ag zwilżana germanem ma nawet bardziej metaliczny charakter ($\text{Re}(\epsilon)$ bardziej ujemne) niż warstwa osadzona bezpośrednio na podłożu. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że zastosowanie warstwy zwilżającej Ge spowodowało wygładzenie warstwy srebrnej (Rys. 6.1). Fakt, że obserwowany w części urojonej $\text{Im}(\epsilon)$ mod Ferrella, którego intensywność związana jest z chropowatością warstwy, uległ znacznemu zmniejszeniu, potwierdza tę hipotezę.

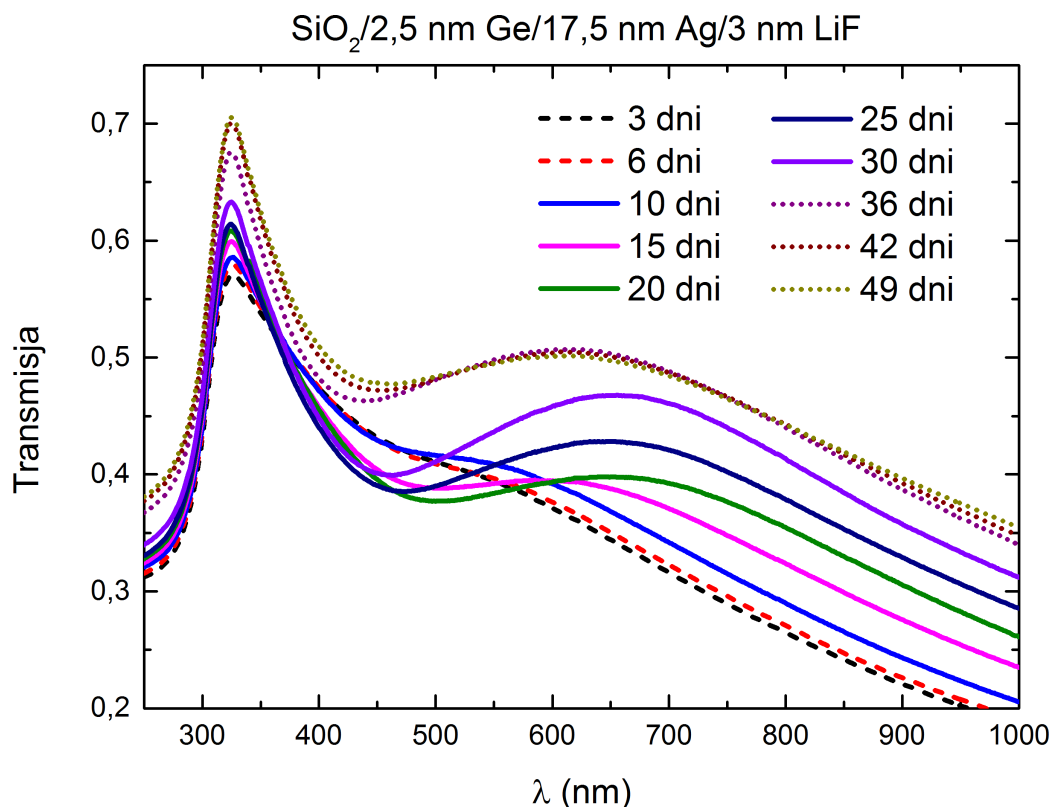


Rys. 6.11. Część rzeczywista (a) oraz urojona (b) współczynnika przenikalności względnej warstw Ag o grubości 20 nm, zmierzone dla trzech różnych chwil czasu po wytworzeniu próbek [39]. Dla porównania, podane są także wartości dla warstwy osadzonej bez wykorzystania warstwy zwilżającej. W części urojonej, w zakresie 450-700 nm obecne jest dodatkowe maksimum absorpcyjne związane z segregacją atomów Ge poprzez granice ziaren Ag ku powierzchni srebra.

Dla próbek zwilżanych germanem obserwuje się dodatkowe, szerokie pasmo absorpcyjne, z maksimum dla długości fali z przedziału 500-600 nm, które w części urojonej objawia się jako pik Lorentzowski, a w części rzeczywistej jako zafalowanie. Wynika ono najprawdopodobniej z faktu, że na pokrytych monowarstwą germanu przypowierzchniowych ziarnach srebra fotony mogą zostać zaabsorbowane wzbudzając plazmony zlokalizowane. Intensywność tego maksimum rośnie z czasem i o ile w przypadku pomiaru przeprowadzonego jeden dzień po wytworzeniu próbki jest pomijalnie mała, o tyle 2 miesiące po wytworzeniu próbki, jest już większa niż intensywność pików związanych z przejściami międzypasmowymi. Jest tak dlatego, że wraz z upływem czasu, coraz więcej atomów Ge dociera do powierzchni i coraz więcej ziaren srebrnych jest całkowicie pokrytych atomami germanu, więc plazmony zlokalizowane mogą zostać wzbudzone na coraz większej liczbie ziaren srebrnych. Taka intensywna zależność czasowa jest kluczowa w symulowaniu i pomiarach działania urządzeń fotonicznych, których właściwości będą silnie zależeć od czasu. A zatem pomiary wykonane natychmiast po wytworzeniu próbki mogą nie być reprezentatywne.

Kinetykę procesu segregacji można wyznaczyć m. in. z pomiarów transmisji, które są szybkie, proste i wygodne. Jednakże minusem tej techniki jest fakt, że nie można w niej badać warstw metalicznych o zbyt dużej grubości, gdyż wtedy intensywność mierzonej transmisji może być na poziomie niepewności pomiarowej. Z tego powodu zdecydowano się na pomiary transmisji warstw o sumarycznej grubości srebra i germanu nieprzekraczającej 20 nm⁴². Wyniki przedstawione są na Rys. 6.12 [43].

⁴² Przedstawione w rozprawie wyniki są częścią większej serii pomiarów. Wyniki dla całej serii znajdują się w pracy [43].



Rys. 6.12. Współczynnik transmisji cienkiej warstwy Ag nałożonej na podłoże szklane z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu, wyrażony w funkcji długości fali [43].

W pierwszym, stabilnym okresie, oznaczonym na Rys. 6.12 przerywanymi liniami, zmiany transmisji są niewielkie. Przez pierwszy tydzień po wytworzeniu warstwy krzywe zależności współczynnika transmisji od długości fali prawie pokrywają się ze sobą. Jest to najprawdopodobniej spowodowane faktem, iż początkowo liczba granic ziaren dostępnych dla atomów germanu jest ograniczona – przy podłożu rozmiary lateralne ziaren są duże, nie ma więc wielu granic ziaren. Atomy germanu obecne w tych granicach ziaren blokują możliwość migracji kolejnym atomom. W drugim etapie, reprezentowanym przez ciągłe linie, między dziesiątym a trzydziestym dniem po wytworzeniu próbek, krzywa transmisji przechodzi duże zmiany, które w przedziale 400-600 nm są niemonotoniczne. W zakresie 400-500 nm transmisja warstw Ag maleje wraz z upływem czasu, natomiast powyżej 500 nm rośnie. Zmianę tę, powiązać można z postępującym procesem segregacji – coraz więcej atomów germanu obecnych jest w granicach ziaren Ag, w wyniku czego plazmony zlokalizowane wzbudzone są na coraz większej liczbie udekorowanych germanem ziaren Ag, co w istotny sposób modyfikuje odpowiedź optyczną układu [43].

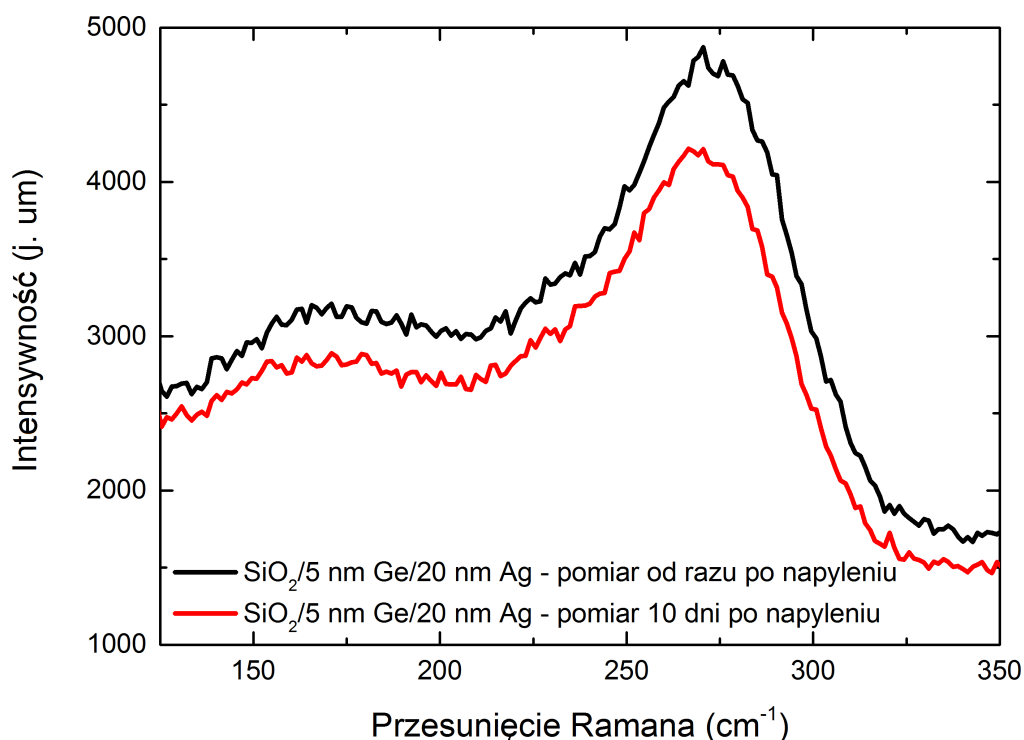
Ostatni etap, powyżej 30 dnia po wytworzeniu próbki, reprezentowany przez kropkowane krzywe nie wykazuje znaczących zmian w kształcie krzywej transmisji, co sugeruje, że w warstwach o grubości ~ 20 nm proces segregacji ustaje po miesiącu. Obserwowany jest jednakże jednorodny wzrost transmisji w całym zakresie widmowym. Jest to najprawdopodobniej związane z dwoma czynnikami. Po pierwsze, pomimo zastosowania warstwy antykorozyjnej LiF, po miesiącu oddziaływania z czynnikami atmosferycznymi, warstwa Ag mogła zacząć się utleniać. Powstały w ten sposób tlenek srebra działa jako warstwa antyrefleksyjna, zwiększająca transmisję układu [43]. Po drugie, ze względu na korozję srebra jak również utlenianie obecnego w granicach ziaren Ag germanu, chropowatość powierzchni Ag może ulec zwiększeniu, co również może zwiększać transmisję układu. Pojawienie się na powierzchni tlenku germanu potwierdza transmisja w podczerwieni w przedziale 800-1000 nm rosnąca od 36. do 49. Utlenianie germanu obecnego na powierzchni srebra w wyniku segregacji zaobserwowano już w pracy na temat gładkich nanowarstw warstw Ag w przezroczystych i przewodzących elektrodach [186]. Hipotezę o zwiększeniu chropowatości potwierdzają pomiary XRR wykonane po dwóch miesiącach od wytworzenia warstw srebrnych zwilżanych germanem –

szybkość zaniku oscylacji w widmie XRR jest większa po dwóch miesiącach niż po trzech dniach (por. Rys. 6.2b i Rys. 6.5) [43]. Powyżej 50 dnia nie obserwuje się już znaczących zmian w krzywej transmisji. Podsumowując można uznać, że ewolucja czasowa parametrów optycznych warstw srebrnych zwilżanych germanem dzieli się na trzy etapy. Przez pierwszy tydzień obserwowane zmiany są niewielkie, przez następne trzy tygodnie obserwuje się intensywne zmiany związane z segregacją atomów germanu w granicach ziaren Ag, a następnie obserwuje się jednorodny wzrost transmisji związany z chropowaceniem się próbki i jej korozją. Po upływie niecałych dwóch miesięcy, ewolucja czasowa takich warstw dobiega końca.

Powyższe wyniki dowodzą sformułowanej we wstępie następującej tezy:

- Atomy półprzewodnika obecne wskutek segregacji na granicach ziaren metalu, silnie wpływają na oporność oraz właściwości optyczne warstw plazmonicznych, między innymi poprzez umożliwienie wzbudzenia zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych.

Dodatkowych informacji na temat badanych struktur, dostarczają badania widma spektroskopii Ramana, tj. nieelastycznego rozpraszania fotonów. Ze względu na różne typy wiązań w różnych materiałach, każdy materiał charakteryzuje się unikalnym zestawem sygnałów w widmie Ramana, dzięki czemu można taki materiał zidentyfikować. Rys. 6.13 przedstawia widmo Ramana dla warstwy Ag o grubości 20 nm osadzonej na warstwie Ge o grubości 5 nm⁴³.



Rys. 6.13. Widmo Ramana warstwy Ag o grubości 20 nm osadzonej na warstwie Ge o grubości 5 nm, zmierzone od razu po wytworzeniu próbki (czarna krzywa) oraz 10 dni później (czerwona krzywa).

W widmie widać dwa charakterystyczne pasma pochodzące od wiązań Ge-Ge. Bardziej intensywne, z maksimum dla 270 cm⁻¹ najprawdopodobniej pochodzi od fononów optycznych, uwięzionych w małych krystalitach germanu, podczas gdy mniej intensywne pasmo, z maksimum dla 160 cm⁻¹ jest wynikiem złożenia pasm pochodzących od fononów optycznych i akustycznych w amorficznej warstwie germanu [187-189]. Wynika stąd, że warstwa zwilżająca Ge jest mieszkanką germanu amorficznego oraz ziaren krystalicznych o niewielkich rozmiarach. Po 10 dniach widmo Ramana badanej próbki ulega bardzo niewielkim zmianom. Jest to zaskakujące, gdyż z pomiarów XPS

⁴³ Ze względu na niską wartość współczynnika transmisji srebra dla światła o długości fali 532 nm, która wykorzystywana jest w eksperymencie ramanowskim, aby zapewnić istotną intensywność sygnału pochodzącego od wiązań Ge-Ge, zdecydowano się zastosować grubszą niż zwykle warstwę germanu.

wiadomo, że po takim czasie większość atomów germanu z warstwy zwilżającej o grubości 2 nm jest już obecna w przypowierzchniowych granicach ziaren (zob. Rys. 6.7, 6.9). W tym wypadku grubość warstwy Ge jest większa, bo wynosi 5 nm, można jednak wysnuć przypuszczenie, że nawet jeśli większość atomów Ge nie dotarła do powierzchni, to jednak większość z nich rozpoczęła migrację wzdłuż granic ziaren warstwy Ag. Można się spodziewać, że atomy germanu obecne w granicach ziaren srebra tworzą dużo mniejszą liczbę wiązań Ge-Ge niż w warstwie germanu i w związku z tym w strukturze takiej obecnych jest mniej fononów pochodzących od drgań Ge-Ge. W efekcie, intensywność pasm w widmie Ramana powinna mocno zmaleć. Tymczasem, po 10 dniach segregacji, różnica w intensywności pików wynosi ledwie 13% lub mniej w zależności od długości fali. Jest to najprawdopodobniej spowodowane plazmonicznym samowzmocnieniem widma Ramana w badanej strukturze - nieelastyczne rozpraszanie światła dla dowolnego materiału jest wzmocnione w pobliżu struktur plazmonicznych ze względu na duże wartości natężenia pola elektrycznego w części polarytonowej plazmonu zlokalizowanego [11]. Skoro na udekorowanych germanem ziarnach srebra wzbudzone są plazmony zlokalizowane, to sygnał w widmie Ramana od atomów germanu obecnych w granicach ziaren Ag może być wzmocniony [43]. Niewielki spadek intensywności sygnałów w widmie Ramana po 10 dniach segregacji atomów Ge w strukturze Ag świadczyć może także o tym, że atomy Ge obecne w strukturze warstwy srebra nie są odizolowanymi atomami, a raczej tworzą większe struktury – jak mono-, dwu-, lub też trójwarstwy, a w większych pustkach występujących w punktach wielostyku mogą tworzyć nawet niewielkie krystality [43].

Dodatkowe rezonanse w widmie przenikalności, zwiększona transmisja dla długich fal, czy zaskakująco niewielki spadek intensywności sygnałów w widmie Ramana to nie jedyne efekty optyczne, które można zaobserwować w tego typu warstwach. W pracy [190] zaobserwowano na podobnych strukturach ogromne wzmocnienie generacji drugiej harmonicznej. Stefaniuk i współpracownicy wyjaśniają [190], że atomy germanu pokrywające ziarna srebrne izolują je elektrycznie, łamiąc symetrię układu, co wprowadza trójwymiarową chropowatość w badanej próbce.

Podsumowując niniejszy podrozdział można stwierdzić, że:

- stosowanie warstwy zwilżającej Ge w istotny sposób zmienia strukturę ziarnistą warstwy srebrnej, wprowadzając zmniejszenie rozmiaru ziaren wraz odległością od podłoża,
- struktura ziarnista warstw Ag naniesionych na warstwy zwilżające germanu kierunkuje proces segregacji atomów germanu wzdłuż granic ziaren Ag w stronę powierzchni warstwy,
- obecne w granicach ziaren Ag atomy Ge formują ciągle powłoki tych ziaren, w skutek czego na ziarnach srebrnych pod wpływem światła wzbudzone są plazmony zlokalizowane, co wpływa na współczynniki optyczne warstwy Ag, wprowadzając dodatkowe, zmienne w czasie rezonanse w widmie przenikalności,
- największe zmiany w parametrach optycznych próbki spowodowane segregacją zachodzą pomiędzy 7 a 30 dniem po osadzeniu.

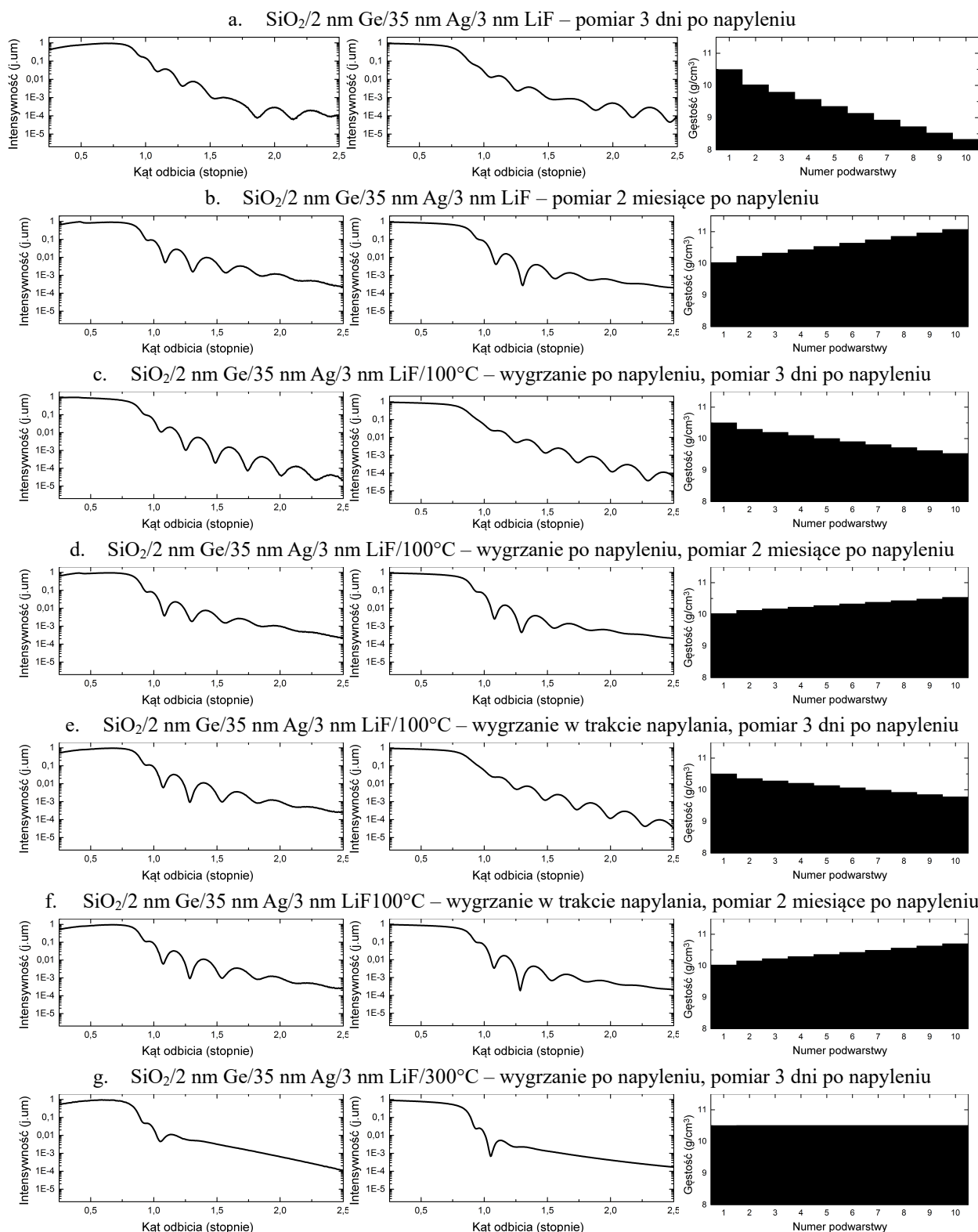
Struktura krystaliczna badanych warstw oraz zachodzący w nich proces segregacji atomów germanu mają także wpływ na parametry wytrzymałościowe takich struktur. W metalurgii od dawna znana jest zasada, że wytrzymałość mechaniczna metalu jest tym większa, im mniejszy rozmiar ziaren, aż do poziomu około 10 nm, poniżej którego tendencja zaczyna się odwracać [191]. Średni rozmiar ziaren dla warstwy Ag zwilżanej germanem wynosi 9 nm, a więc jest blisko optimum. W istocie, parametry wytrzymałościowe warstw Ag osadzanych na warstwach zwilżających z germanu są znacznie lepsze niż dla warstw osadzanych bezpośrednio na podłożach szklanych i krzemowych [192]. Jest to spowodowane najprawdopodobniej nie tylko właściwą strukturą krystaliczną, ale też atomami germanu obecnymi w granicach ziaren Ag, poprawiającymi adhezję pomiędzy ziarnami. Ponieważ autor nie dysponuje sprzętem służącym do pomiarów wytrzymałościowych materiałów, zainteresowanych kieruje do literatury fachowej na ten temat [np. 192 i referencje tamże].

6.2 Kontrolowanie procesu segregacji atomów Ge w warstwie Ag

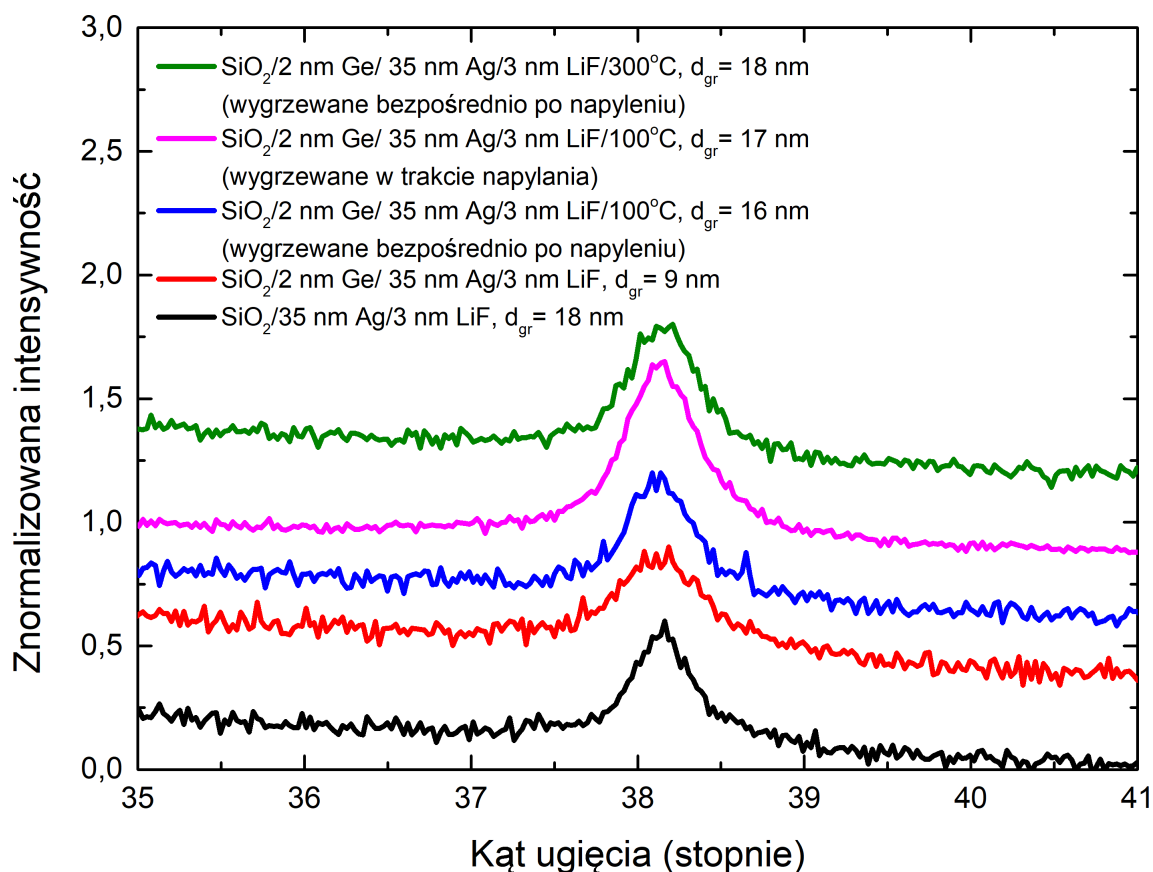
W poprzednim rozdziale zostało pokazane, że naniesienie warstwy srebra na podłoże szklane z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Ge wpływa na strukturę ziarnistą warstwy srebra w taki sposób, że rozmiar ziaren zmniejsza się wraz z odległością od granicy Ag/podłoże. To z kolei indukuje szybką segregację atomów germanu poprzez granice ziaren Ag ku powierzchni, co objawia się intensywnymi zmianami przenikalności warstwy srebrnej. Powstaje więc pytanie, czy da się w prosty sposób kontrolować krystaliczność próbki lub inne czynniki wpływające na kinetykę procesu segregacji i w ten sposób kształtować wartości przenikalności warstw Ag. Ponieważ zjawisko segregacji opisywane jest za pomocą funkcji termodynamicznych, odpowiedź na powyższe pytanie można uzyskać analizując rolę temperatury w tym procesie. Warstwy Ag zwilżane germanem poddano wygrzewaniu w różnych temperaturach zarówno w trakcie procesu jak i po nim, następnie wykonano pomiary XRR, XRD, XPS, AFM oraz optyczne (elipsometria i transmisja). Rys. 6.14 przedstawia zmierzone (lewa kolumna) oraz zamodelowane (środkowa kolumna) krzywe XRR dla warstw Ag o grubości 35 nm zwilżanych germanem, wygrzewanych w różnych warunkach [43]. Podobnie jak na Rys. 6.2, w prawej kolumnie znajdują się wyekstrahowane z modelu profile gęstości warstw Ag. Na Rys. 6.15 przedstawione są wyniki pomiarów XRD, a na Rys. 6.16 skany AFM dla tych samych próbek. Średni rozmiar ziaren wyznaczony na podstawie pomiarów XRD a także wyznaczone z modelu XRR oraz pomiarów AFM wartości parametru RMS chropowatości powierzchni warstw Ag dla pomiarów wykonywanych 3 dni po napyleniu, zestawione zostały w tabeli 6.1.

Rys. 6.14 przedstawia widma XRR próbek z Ag o grubości 35 nm osadzonym na podłożach SiO₂ z warstwą zwilżającą Ge o grubości 2 nm i warstwą antykorozyjną LiF o grubości 3 nm zmierzone 3 dni oraz 2 miesiące po napyleniu. W przypadku warstw wygrzewanych w temperaturze 100°C, profile gęstości warstw Ag wyglądają podobnie, niezależnie od tego, czy warstwa wygrzewana była bezpośrednio po zakończeniu procesu wzrostu (Rys. 6.14c) czy też w trakcie (Rys. 6.14e). W obu przypadkach spadek gęstości warstwy wraz z odległością od podłoża wciąż jest obserwowany, choć jego nachylenie jest dużo mniejsze niż w przypadku warstwy niewygrzewanej. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że w podwyższonej temperaturze małe ziarna Ag uległy zrośnięciu [99, 100], zmniejszając liczbę granic ziaren – a tym samym zwiększając gęstość kolejnych podwarstw Ag. Wartości rozmiaru ziaren wyznaczone z pomiarów XRD (Tabela 6.1) potwierdzają tę hipotezę. Tym niemniej, ponieważ profil gęstości wciąż maleje z odległością od granicy Ag/podłoże (choć w mniejszym stopniu), to proces segregacji wciąż powinien zachodzić w dość szybkim tempie, choć najprawdopodobniej nieco wolniej niż w przypadku warstwy niewygrzewanej. W istocie, dla pomiarów wykonanych po dwóch miesiącach (Rys. 6.14d,f) obserwuje się – tak samo jak dla warstwy niewygrzewanej – odwrócenie profilu gęstości z malejącego na rosnący. Oznacza to, że po dwóch miesiącach, nawet w przypadku próbek wygrzewanych w 100°C, najwięcej atomów germanu obecnych jest w przy powierzchni warstwy Ag. Tym niemniej, maksymalna wartość gęstości osiągnięta przy powierzchni warstwy Ag dla próbek wygrzewanych, jest niższa niż dla próbki niewygrzewanej, co rzeczywiście dowodzi nieco wolniejszego tempa procesu segregacji dla próbek wygrzewanych [43]. Żeby to potwierdzić, postanowiono wygrzać warstwę Ag w wyższej temperaturze, bliskiej temperaturze topnienia dla takiej warstwy. W przypadku warstwy Ag o grubości 35 nm osadzonej bezpośrednio na szkle, wygrzewanie jej w 300°C powoduje prawie natychmiastowe topnienie, co skutkuje przeistoczeniem ciągłej warstwy w nieciągłą macierz nanocząstek. Jest to zgodne z przewidywaniami pracy [70], w której autorzy zaobserwowali, że temperatura topnienia cienkich warstw metali intensywnie spada wraz ze zmniejszającą się grubością, a wartość porównywalną z wartością dla próbek objętościowych otrzymuje się dla grubości znacznie powyżej 100 nm. Jednakże, wygrzewanie w 300°C warstwy Ag o tej samej (a nawet nieco niższej) grubości osadzonej z wykorzystaniem 2 nm warstwy zwilżającej germanu, nie powoduje jej topnienia (Rys. 6.14g). Jest to najprawdopodobniej związane z faktem, że adhezja ziaren srebrnych do warstwy Ge jest dużo większa niż do innych ziaren srebrnych, a zatem konieczna jest większa energia termiczna – a tym samym większa temperatura – aby przezwyciężyć energię

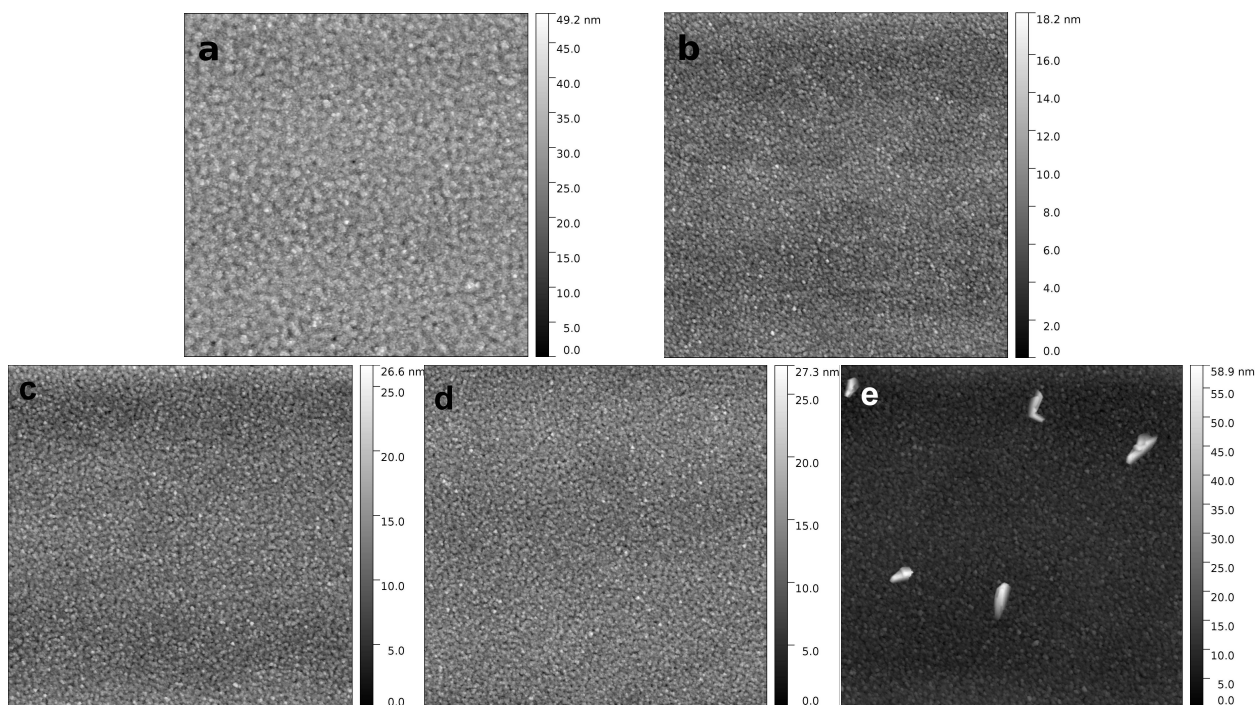
desorpcji atomów Ag z międzypowierzchni Ag/Ge, co nieznacznie podnosi temperaturę topnienia warstwy srebra. Tym niemniej, można uznać, że 300°C jest temperaturą bliską temperaturze topnienia warstwy Ag o grubości z zakresu 20-35 nm.



Rys. 6.14. Zmierzone (lewa kolumna) i wygenerowane na podstawie modelu (środkowa kolumna) widma XRR dla próbek Ag o grubości 35 nm osadzonych na podłożach SiO₂ z wykorzystaniem warstw zwilżających Ge, wygrzewanych w różnych temperaturach, zmierzone 3 dni lub 2 miesiące po napyleniu [43]. W prawej kolumnie znajdują się profile gęstości warstwy Ag wyekstrahowane z modelu warstwowego. Warstwa Ag podzielona jest na 10 podwarstw z gradientowo zmienną gęstością. Podwarstwa nr 1 jest na granicy z podłożem, a podwarstwa nr 10 jest na granicy Ag/LiF. Należy zwrócić uwagę na skalę rzędnych wykresów przedstawiających profile gęstości – skala rozpoczyna się od 8 $\frac{g}{cm^3}$ dla czytelności, może to sprawiać wrażenie większej zmiany niż w rzeczywistości.



Rys. 6.15. Fragment widma XRD dla warstw Ag o grubości 35 nm. Ponieważ na skalowanie intensywności może wpływać wiele czynników aparaturowych, obie krzywe są znormalizowane do maksimum intensywności zarejestrowanej w danym pomiarze. Krzywe są rozsunęte względem siebie (offset) o 0,3 dla czytelności. Współczynniki d_{gr} określające średni rozmiar ziaren wyliczone są na podstawie formuły Debye’a-Scherrera (1.15) na podstawie szerokości połówkowej pików przy $38,2^\circ$ [43].



Rys. 6.16. Skany AFM powierzchni nanowarstw srebra o grubości 35 nm, położonych bezpośrednio na podłożu (a) oraz z zastosowaniem warstwy zwilżającej Ge o grubości 2 nm (b-e), niewygrzewanych (a,b) wygrzewanych w 100°C po procesie napyłania (c), wygrzewanych w 100°C w trakcie procesu napyłania (d) oraz wygrzewanych w 300°C po procesie napyłania (e) [43]. Skany zostały wykonane na reprezentatywnym obszarze $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Skala szarości przedstawia wysokość od najniższego punktu na skanie.

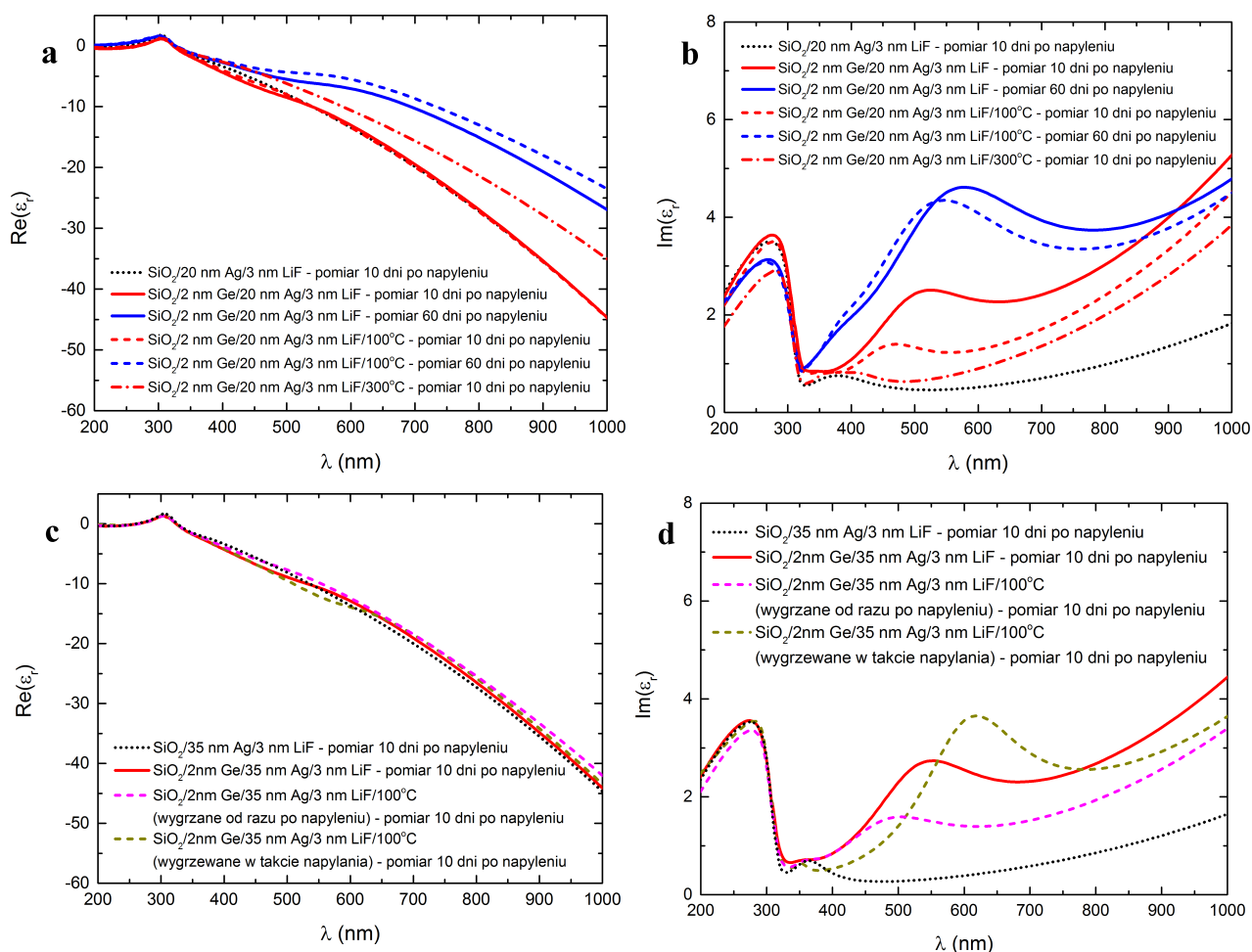
Próbka	Średnia średnica ziaren (nm)	RMS chropowatości wyznaczony z pomiarów AFM/XRR (nm)
SiO ₂ /35 nm Ag/3 nm LiF	18	(3,6 ± 0,1)/3,6
SiO ₂ /2nm Ge/35 nm Ag/3 nm LiF	9	(1,4 ± 0,1)/1,3
SiO ₂ /2nm Ge/35 nm Ag/3 nm LiF/100°C (wygrzewanie bezpośrednio po napyleniu)	16	(2,2 ± 0,1)/2,0
SiO ₂ /2nm Ge/35 nm Ag/3 nm LiF/100°C (wygrzewanie w trakcie napyłania)	17	(2,2 ± 0,1)/2,0
SiO ₂ /2nm Ge/35 nm Ag/3 nm LiF/300°C (wygrzewanie bezpośrednio po napyleniu)	18	(4,4 ± 0,1)/3,8

Tabela 6.1. Wyznaczone z pomiarów XRD wartości średniej średnicy ziaren oraz wyznaczone z pomiarów AFM i XRR wartości odchylenia standardowego RMS chropowatości powierzchni dla zwilżanych germanem warstw Ag o grubości 35 nm, wygrzewanych w różnych temperaturach [43]. Podane niepewności wyznaczenia parametru RMS dotyczą pomiarów AFM.

Dla warstwy wygrzewanej w temperaturze 300°C (Rys. 6.14g), profil gęstości jest płaski. Co więcej, wartość gęstości jest taka jak materiału objętościowego. Oznacza to, że liczba granic ziaren – a co za tym idzie, liczba dostępnych ścieżek dla segregujących atomów Ge – jest bardzo mała. Z tego powodu nie powinno się obserwować szybkiej segregacji atomów Ge ku powierzchni warstwy srebrnej. Jednakże, skoro wygrzewanie warstw Ag zwiększa ich chropowatość (zob. w tabeli 5.1) – co w przypadku warstwy wygrzewanej w 300°C jest szczególnie istotne – liczba charakterystycznych minimów i maksimów w widmie XRR, do których dopasowuje się krzywą teoretyczną jest dużo mniejsza. W efekcie subtelne zmiany gęstości dla warstw wygrzewanych są trudne do uchwycenia w modelu. Dlatego, aby zweryfikować hipotezę, że wygrzewanie warstw Ag spowalnia proces segregacji atomów Ge poprzez wpływ na ziarnistą strukturę mikrokryształiczną, przeprowadzono pomiary elipsometryczne wygrzewanych w różnych warunkach warstw Ag w celu wyznaczenia współczynników optycznych tych warstw. Wyniki przedstawione są na Rys. 6.17.

Na przykładzie warstw Ag o grubości 20 nm (Rys. 6.17a,b) widać, że wygrzewanie spowalnia proces segregacji atomów germanu w granicach ziaren srebra. Dla pomiarów wykonywanych 10 dni po wytworzeniu próbek, dodatkowe maksimum absorpcyjne wynikające z segregacji atomów germanu, widoczne dla długości fali między 450 a 600 nm, jest znacznie mniejsze w przypadku próbki wygrzewanej po osadzeniu w 100°C niż dla próbki niewygrzewanej. Oznacza to, że dla próbki wygrzewanej, segregacja germanu przebiega wolniej, przynajmniej w początkowym etapie. Dla pomiarów wykonanych po dwóch miesiącach, intensywność pików segregacyjnych jest już jednak porównywalna. Oznacza to, że nawet dla próbek wygrzewanych w 100°C segregacja germanu postępuje, a efekt końcowy jest podobny, choć proces jest nieco wolniejszy [39]. Potwierdza to wyniki pomiarów XRR, dla których po dwóch miesiącach od wytworzenia próbek obserwuje się odwrócenie profilu gęstości, nawet po ich wygrzaniu w 100°C (Rys. 6.14d,f) [43]. Dla próbki wygrzewanej w 300°C, sygnału wynikającego z segregacji nie obserwuje się. Rezonans występujący między 325 nm a 450 nm jest wprawdzie nieco szerszy i bardziej intensywny niż w przypadku warstwy w ogóle niezwilżanej germanem, ale jest to najprawdopodobniej wynikiem większej chropowatości takiej warstwy, jako że jednym ze źródeł tego rezonansu jest wzbudzenie plazmonów na detalach powierzchni⁴⁴. Można zatem wysnuć wniosek, że segregacja atomów germanu w tym wypadku nie występuje lub jest znacznie spowolniona.

⁴⁴ Mowa o pikie kojarzonym typowo z przejściami międzypasmowymi w punkcie L strefy Brillouina, do którego wkład mają także wzbudzenia plazmonów na detalach powierzchni, a nie o pik absorpcyjnym wynikającym z segregacji.



Rys. 6.17. Części rzeczywiste (a,c) oraz urojone (b,d) współczynnika przenikalności względnej wybranych warstw Ag o grubości 20 (a,b) lub 35 (c,d) nm, napyłonych na podłoża szklane z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Ge, wygrzewanych w różnych warunkach [39, 43]. Dla porównania, podane są także krzywe dla warstw niewygrzewanych i niezwilżanych germanem.

Metaliczność próbki – rozumiana jako ujemna wartość $\text{Re}(\epsilon_r)$ – wygrzewanej w 300°C jest mniejsza niż próbek niewygrzewanych lub wygrzewanych jedynie w 100°C – dla pomiarów wykonywanych 10 dni po wytworzeniu próbek część rzeczywista przenikalności jest najmniejsza co do wartości bezwzględnej dla próbki wygrzewanej w 300°C ⁴⁵. Wynikać to może z faktu, że dla takiej temperatury, energia termiczna atomów jest na tyle duża, że skoki atomowe wewnątrz ziarna Ag są częste. Można zatem powiedzieć, że w ziarnach Ag zachodzi intensywna samodiffuzja. W związku z tym dyfuzja atomów germanu z warstwy zwilżającej lub granic ziaren do wewnątrz ziaren jest znacząco ułatwiona, co może skutkować lokalnym tworzeniem stopu srebra z germanem. Nie musi to oznaczać, że proces segregacji jest całkowicie zahamowany. Tym niemniej, ze względu na znacznie zmniejszoną liczbę granic ziaren, proces ten zachodzi najprawdopodobniej poprzez skoki atomowe atomów germanu na wakansie obecne w ziarnach srebra. Ponieważ proces ten mediowany jest migracją wakansji, jest on dużo wolniejszy niż w przypadku próbek niewygrzewanych lub wygrzewanych jedynie w 100°C .

⁴⁵ Wiąże się to również z większą wartością części urojonej dla próbki wygrzewanej w 300°C względem próbki niezwilżanej germanem, dla długofalowej części widma.

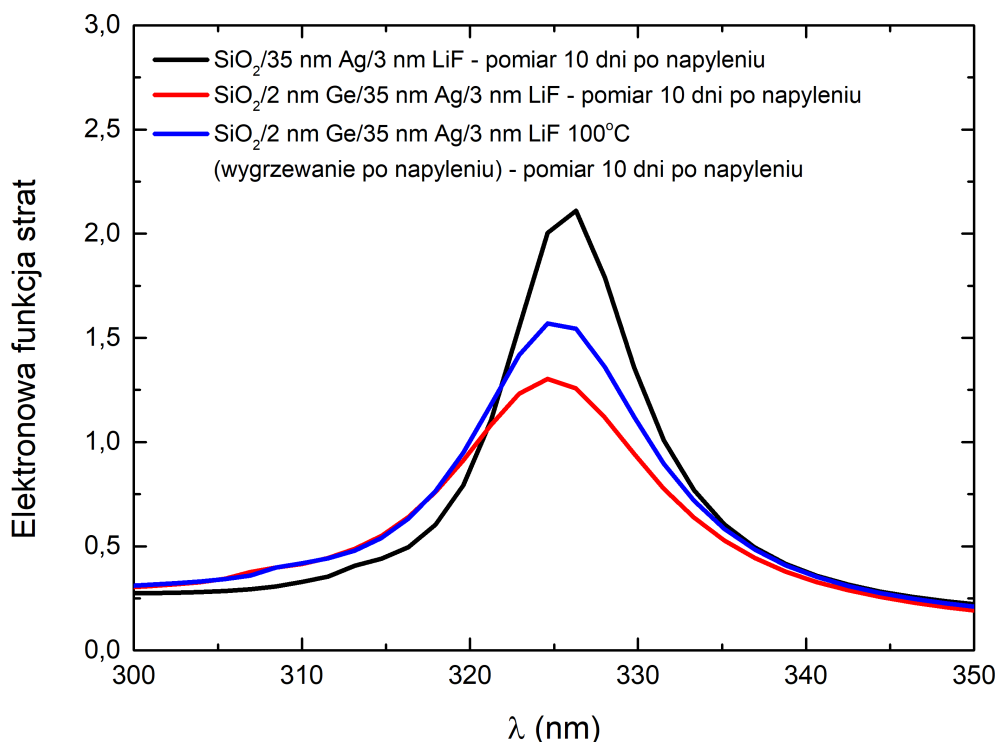
Zaskakujący jest widoczny na Rys. 6.17d efekt, że krzywe przenikalności warstw Ag wygrzewanych w 100°C różnią się znacząco w zależności od tego, czy wygrzewanie nastąpiło w trakcie procesu, czy też bezpośrednio po nim. Dla warstwy wygrzewanej bezpośrednio po napyleniu maksimum wynikające z segregacji germanu jest mniej intensywne niż dla warstwy niewygrzewanej, ponieważ proces segregacji jest spowolniony. Jednak dla warstwy wygrzewanej w trakcie procesu naparowania, pik ten jest bardziej intensywny niż dla warstwy niewygrzewanej. Jest to tym bardziej nieintuicyjne, że profile gęstości obu wygrzewanych w 100°C warstw Ag są podobne. Aby wyjaśnić to zjawisko, należy odwołać się do fenomenologii początkowych etapów wzrostu warstw Ag na podłożu. Podczas wzrostu warstw Ag na warstwie zwilżającej Ge w temperaturze pokojowej, współczynnik temperatury homologowej opisany równaniem (1.7) wynosi $T_h = 0,31$ jeżeli za temperaturę pokojową przyjmie się 25°C. Jest to blisko umownej wartości granicznej $T_h = 0,3$ poniżej której obserwuje się wzrost w modzie Franka-van der Merwe, a powyżej którego wzrost występuje w modzie Volmera-Webera [25]. Dla 100°C, temperatura homologowa wynosi $T_h = 0,39$, co jest znacznie powyżej wartości granicznej. A zatem, w początkowej fazie wzrostu, dla temperatury pokojowej obserwuje się wzrost typu warstwa po warstwie, gdyż stosunek energii kinetycznej padających na powierzchnię germanu adatomów srebra do energii ich desorpcji z interfejsu jest niewielki. W przypadku wzrostu w temperaturze 100°C, energia termiczna adatomów srebra jest większa i mogą one z pewną swobodą migrować na powierzchni warstwy Ge, wzrastając w modzie wyspowym Volmera-Webera. W podwyższonej temperaturze, atomy germanu także mają dużą energię termiczną i mogą dużo łatwiej migrować po powierzchni licznych wysp Ag niż w granicach ziaren, ze względu na mniejszą zawadę steryczną. W efekcie, w początkowej fazie wzrostu proces segregacji jest przyspieszony, co objawia się większą intensywnością dodatkowego pików absorpcyjnego w widmie przenikalności.

Wnioskowanie o tym, w której próbce segregacja następuje szybciej można przeprowadzić nie tylko na podstawie intensywności pików segregacyjnych. W szczególności – jak zostanie pokazane w rozdziale 6.6 – dla różnych materiałów segregujących wnioskowanie takie nie jest poprawne. Istnieje jednak wielkość pochodna od przenikalności, którą można posłużyć się zarówno do porównania próbek z tym samym, jak i z innymi materiałami segregującymi. Jest nią elektronowa funkcja strat LF, zdefiniowana w następujący sposób [np. 193]:

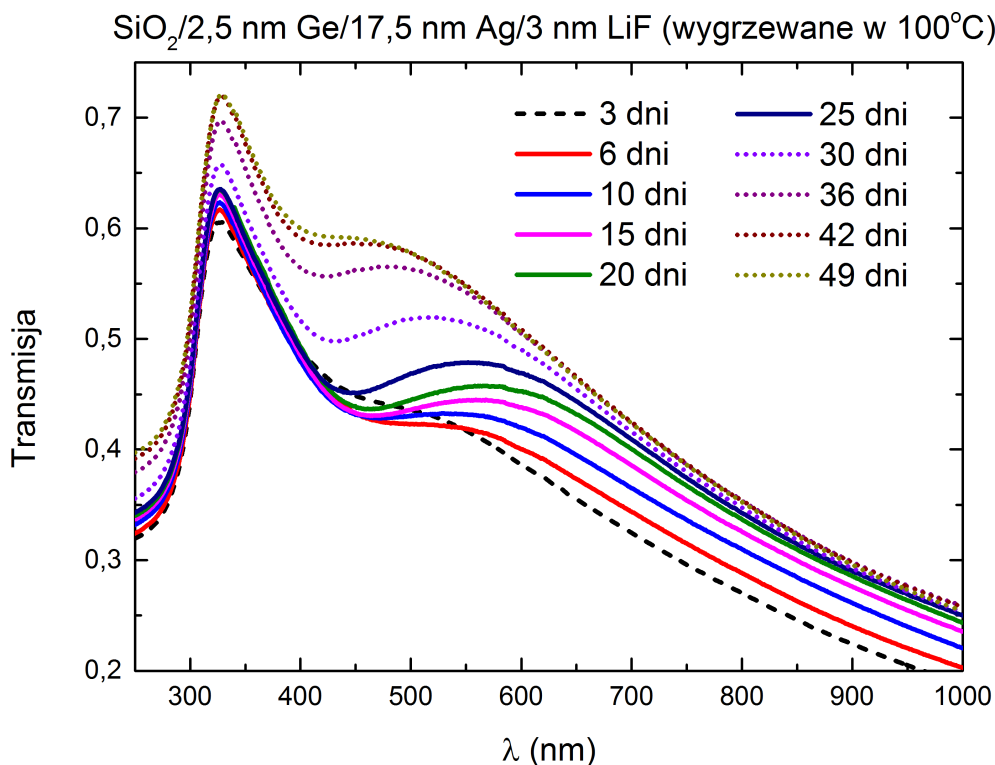
$$LF = -Im \left(\frac{1}{\varepsilon'_r + i\varepsilon''_r} \right) \quad (6.2)$$

Dla metali plazmonicznych, jedno z maksimum tej funkcji przypada w pobliżu częstości plazmowej danego metalu, gdyż opisuje plazmony objętościowe [194]. O ile sama wartość tego maksimum nie jest miarodajnym parametrem, o tyle porównując intensywności tego maksimum dla różnych próbek można powiedzieć, w której próbce znajduje się więcej przypadających na obszar pomiarowy atomów metalu dających plazmoniczną odpowiedź optyczną – im większa intensywność tego pików, tym więcej wykrywanych w doświadczeniu atomów metalu. W eksperymencie elipsometrycznym, w którym wiązka światła odbija się od warstwy metalu, atomy obecne przy powierzchni dają silniejszą odpowiedź optyczną niż atomy w głębi warstwy, gdyż, ze względu na istotną część urojonej przenikalności, część fotonów propagująca się przez próbkę jest absorbowana. W rezultacie, im większa wartość maksimum w elektronowej funkcji strat, tym więcej atomów metalu wykrywanych przy powierzchni. Jeżeli zatem w takiej warstwie metalu będą znajdowały się migrujące atomy niemetalu, to będą redukować wykrywaną w eksperymencie liczbę atomów metalu [194], a tym samym zmniejszać wartość tego maksimum i to tym bardziej, im bliżej powierzchni przemieszczają. Można zatem powiedzieć, że intensywność maksimum w widmie elektronowej funkcji strat zależy od stopnia segregacji lub dyfuzji – im mniej intensywne jest to maksimum, tym więcej atomów niemetalu przemieszczało w danym czasie w okolice powierzchni. Dla pomiarów wykonanych w podobnym czasie po napyleniu można zatem wnioskować o szybkości procesu segregacji. Na przykład (Rys. 6.18), dla warstw Ag o grubości 35 nm, wartość maksimum w widmie

elektronowej funkcji strat jest mniejsza dla próbki zwilżanej germanem niż dla próbki niezwilżanej, co odpowiada wprowadzeniu do widma przenikalności dodatkowego piku segregacyjnego. Natomiast dla warstwy wygrzewanej w 100°C po naparowaniu, dla której intensywność piku segregacyjnego w widmie przenikalności się zmniejsza, wartość maksimum w widmie elektronowej funkcji strat jest większa.



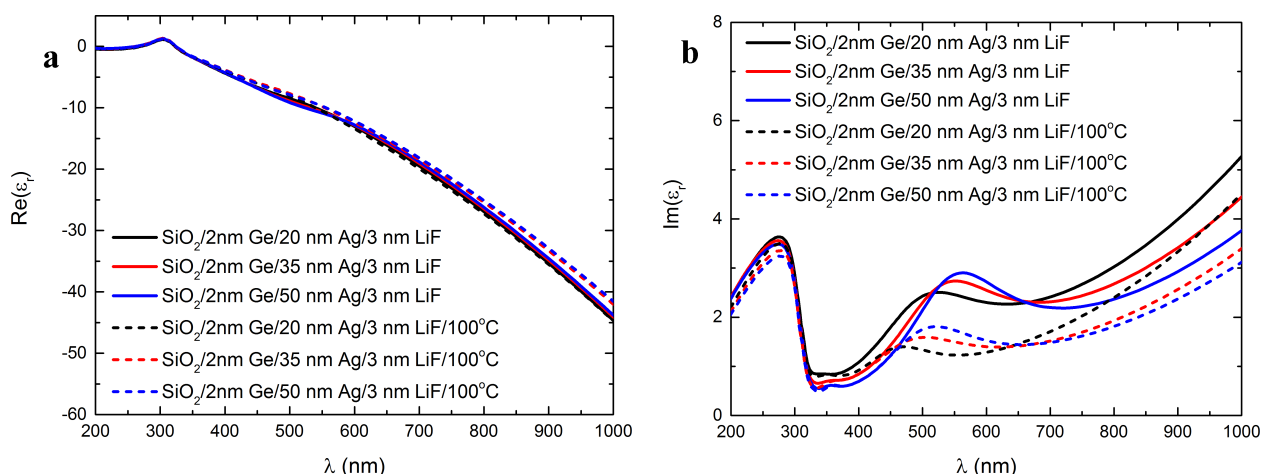
Rys. 6.18. Obliczona z równania (6.2) na podstawie zmierzonych elipsometrycznie wartości przenikalności elektronowa funkcja strat dla warstw Ag o grubości 35 nm, osadzonych na podłoża szklane bezpośrednio lub z wykorzystaniem warstw zwilżających Ge.



Rys. 6.19. Współczynnik transmisji wygrzewanej w 100°C cienkiej warstwy Ag nałożonej na podłoża szklane z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu, wyrażony w funkcji długości fali [43].

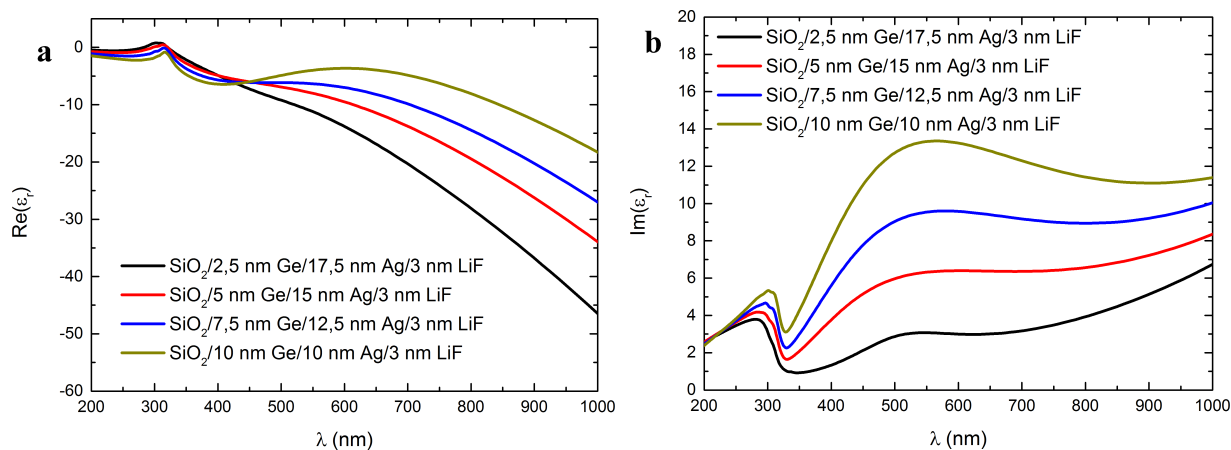
Rys. 6.19 przedstawia wyniki pomiarów transmisji, podobne do tych zaprezentowanych na rys. 6.12, które pozwalają na wyznaczenie kinetyki procesu segregacji dla próbek wygrzewanych. Podobnie jak w przypadku próbki niewygrzewanej, wyróżnić można trzy charakterystyczne okresy [43]. Okres stabilny, w którym krzywa transmisji ulega niewielkim zmianom, reprezentowany jest przez przerywaną linię; okres, w którym segregacja atomów germanu intensywnie zmienia kształt krzywej transmisji reprezentowany jest przez linie ciągłe; okres, w którym zachodzi wzrost transmisji z powodu chropowacenia próbki i korozji powierzchni reprezentowany jest przez kropkowane krzywe. Ewolucja czasowa krzywych transmisji dla próbki wygrzewanej w 100°C ma podobny charakter, co dla próbki niewygrzewanej (Rys. 6.12), jednak przejście pomiędzy kolejnymi okresami jest w tym przypadku mniej wyraźne, a wzrost transmisji wiązany ze wzrostem chropowatości i korozją następuje nieco szybciej – zmiana jest wyraźna już między 25 a 30 dniem po napyleniu. Wynika to z faktu, że sam proces wygrzewania zwiększa chropowatość powierzchni warstwy Ag (Tabela 6.1) ułatwiając jej korozję [43].

Innym sposobem na kontrolowanie intensywności i położenia pików segregacyjnego w widmie przenikalności $\text{Im}(\epsilon_r)$ warstw Ag jest manipulowanie grubościami warstw srebra i germanu. Rys. 6.20 przedstawia zależność przenikalności względnej warstw Ag o różnych grubościach osadzonych z wykorzystaniem identycznej warstwy zwilżającej germanu. Widać, że im grubsza warstwa Ag – tj. im mniejszy stosunek Ge do Ag – tym dodatkowy pik absorpcyjny w widmie przenikalności pochodzący od segregacji germanu jest bardziej przesunięty w kierunku czerwieni. Choć efekt ten jest niewielki, zachowuje się również dla warstw wygrzewanych.



Rys. 6.20. Zmierzona 10 dni po napyleniu część rzeczywista (a) oraz urojona (b) współczynnika przenikalności względnej wybranych warstw Ag różnej grubości, zarówno niewygrzewanych, jak i wygrzewanych w temperaturze 100°C bezpośrednio po procesie wytworzenia [43].

Dużo większe różnice w intensywności pików segregacyjnego zaobserwować można dla sytuacji odwrotnej, tj. takiej, gdy stosunek atomów Ge do atomów Ag jest większy niż 1:10. Rys. 6.21 przedstawia zależność przenikalności warstw Ag o różnej grubości osadzonych z wykorzystaniem warstw zwilżających Ge o różnej grubości – ale takich, że sumaryczna grubość warstw Ag i Ge jest stała i wynosi 20 nm. Widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem udziału atomów germanu w warstwie, intensywność maksimum pochodzącego od segregacji rośnie znacząco i dla warstw, dla których stosunek atomów Ge do atomów Ag jest większy niż 1:3, intensywność ta znacznie przekracza intensywność pików pochodzących od przejść międzypasmowych, nawet dla pomiarów wykonywanych tylko 10 dni po wytworzeniu. Tak duża intensywność plazmonicznych pików absorpcyjnych, ma jeszcze pewną ciekawą właściwość. Dla warstwy o największym stosunku germanu do srebra (1:1), część rzeczywista przenikalności jest co prawda ujemna w całym badanym zakresie, jednakże w obszarze 500-700 nm zależność ta jest dość płaska i bliska zera. Oznacza to, że po dalszej optymalizacji stosunku Ag/Ge oraz czasu po wytworzeniu, struktury srebro-german mogą być obiecującym kandydatem na metamateriał o zerowej przenikalności (ang. *Epsilon-Near-Zero, ENZ*) w szerokim zakresie widmowym.

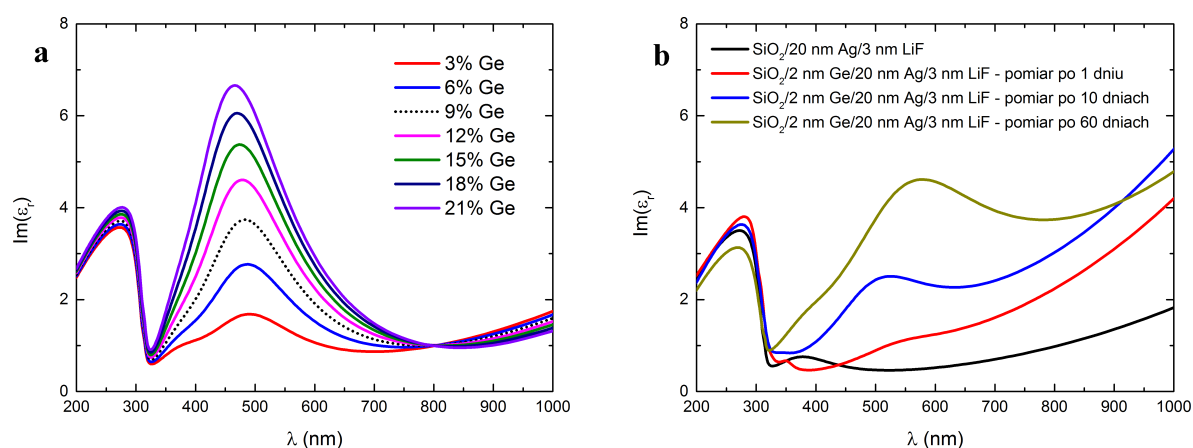


Rys. 6.21. Zmierzona 10 dni po napyleniu część rzeczywista (a) oraz urojona (b) współczynnika przenikalności względnej wybranych warstw Ag różnej grubości, osadzonych na warstwach Ge o różnej grubości. Ze względu na intensywną segregację atomów Ge w strukturze warstw Ag, modelu warstwa Ag/Ge traktowana jest jako warstwa efektywna, bez podziału na warstwę Ag i warstwę Ge.

Przedstawione powyżej wyniki dowodzą sformułowanej we wstępie następującej tezy:

- Zjawisko segregacji daje się kontrolować poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania warstw, a także poprzez przetwarzanie końcowe (*ang. post-processing*).

Ze względu na skomplikowaną naturę procesu segregacji, nie opracowano dotychczas prostej i szybkiej metody pozwalającej dokładnie przewidzieć parametry optyczne warstwy metalu plazmonicznego z konkretną ilością wysegregowanego materiału półprzewodnika po zadanym czasie. Wyjątkiem jest metoda różnic skończonych w dziedzinie czasu (*ang. Finite-Difference Time-Domain, FDTD*), która jest jednak kosztowna obliczeniowo, a ponadto trzeba w modelu uwzględnić kształt struktury co do drobnych detali. Można jednakże próbować oszacować maksymalną intensywność plazmonicznego piku absorpcyjnego pochodzącego od segregacji dielektryka w granicach ziaren metalu, za pomocą modelu Garnetta w teorii ośrodków efektywnych [44]. Należy w tym celu zaimplementować we wzorze (4.11) przenikalność warstwy Ag jako przenikalność matrycy, a przenikalność cienkiej warstwy Ge jako przenikalność inkluzji.



Rys. 6.22. Wyliczone na podstawie modelu Maxwella Garnetta (a) oraz zmierzone (b) części urojone przenikalności względnej warstw Ag o grubości 20 nm z wysegregowanymi atomami germanu w granicach ziaren Ag. Jako wkład do modelu wykorzystano przenikalność warstwy Ag o grubości 20 nm oraz przenikalność warstwy Ge o grubości 2 nm.

Rys. 6.22a przedstawia wyliczone na podstawie wzoru (4.11) krzywe części urojonej przenikalności warstwy Ag o grubości 20 nm, z wysegregowanymi atomami germanu stanowiącymi od 3 do 21% objętości warstwy. Natomiast Rys. 6.22b to kopia Rys. 6.11b prezentująca podobne krzywe zmierzone eksperymentalnie, w różnych odstępach czasu, dla warstwy 20 nm Ag osadzonej na warstwie zwilżającej germanu o grubości 2 nm. W krzywych teoretycznych widać występowanie piku segregacyjnego, jednak dla krótszych długości fal, niż się to obserwuje w rzeczywistości.

Różnica ta może wynosić nawet 100 nm. Model nie przewiduje za to widocznej wyraźnie w krzywych doświadczalnych zmiany położenia pików segregacyjnych w zależności od ilości wysegregowanych atomów germanu. Ponadto, wartości części urojonej wynikające z członu Drudego w przypadku krzywych eksperymentalnych zwiększają się wraz ze wzrostem ilości wysegregowanego germanu, czego dla krzywych obliczonych na podstawie modelu Garnetta nie obserwuje się.

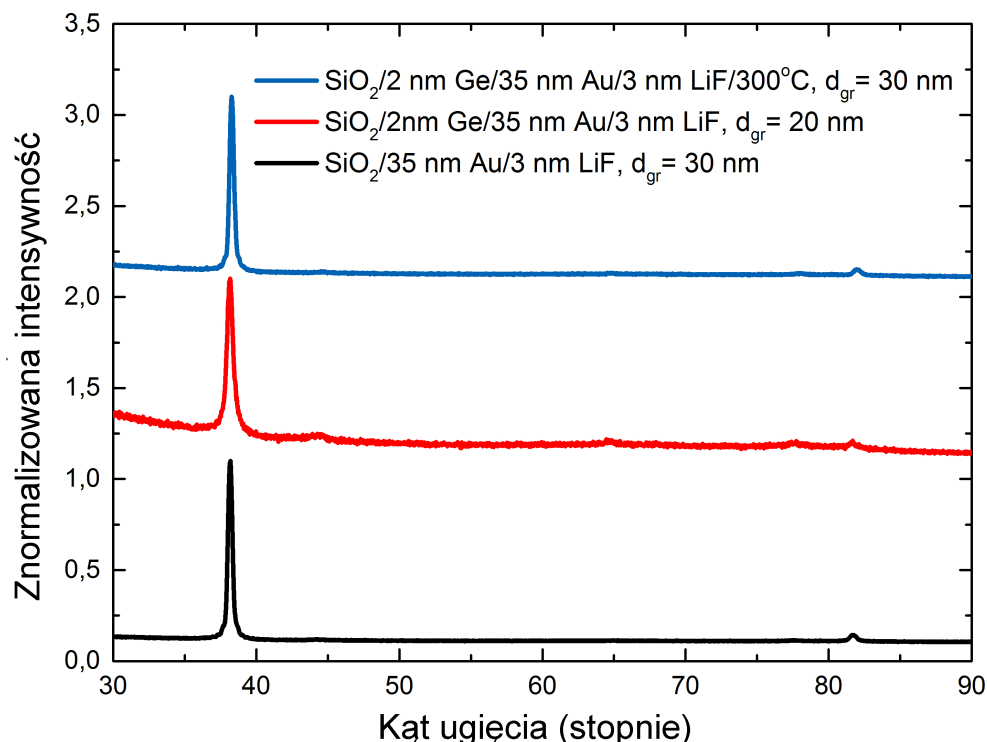
Stosunkowi 2 nm Ge : 20 nm Ag reprezentowanemu przez krzywe na Rys. 6.22b odpowiada kropkowana krzywa na Rys. 6.22a (dla 9% Ge). Intensywność pików segregacyjnych dla tej krzywej jest nieco mniejsza tylko – jeśli uwzględnić różne wkłady od członów Drudego – od intensywności tego pików dla krzywej eksperymentalnej zmierzonej po 60 dniach od napylenia próbki, dla której przyjmuje się, że proces segregacji dobiegł końca. Po scałkowaniu różnica wynosi jedynie 8,7%. Oznacza to, że można posłużyć się intensywnością maksimum segregacyjnego wyznaczonego z modelu Maxwella Garnetta do oszacowania intensywności tego maksimum spodziewanej w pomiarach wykonywanych po zakończeniu procesu segregacji, czyli po około 2 miesiącach. Dla pomiarów wykonywanych wcześniej, wartość tego pików będzie odpowiadała mniejszej koncentracji atomów germanu niż w rzeczywistości. Dla warstwy Ag o grubości 20 nm napyłonej na 2 nm Ge i zmierzonej po 10 dniach, intensywność maksimum segregacyjnego porównywalna jest z intensywnością pików wyznaczonego z modelu z koncentracją germanu na poziomie 3% zamiast rzeczywistych 9%. Kluczowe jest wykorzystanie w modelu ośrodków efektywnych przenikalności warstw o faktycznie używanych grubościach – przenikalności warstwy Ag o grubości 20 nm oraz warstwy Ge o grubości 2 nm. Ze względu na różne wartości przenikalności w zależności od grubości warstwy użycie w symulacji nieodpowiednich wartości może prowadzić do diametralnie różnych wyników [44].

Podsumowując niniejszy podrozdział, można stwierdzić, że:

- za pomocą wygrzewania można wpływać na krystaliczność (ziarnistość) warstw Ag napyłanych na podłoża krzemionkowe z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Ge,
- wygrzewanie warstw srebrnych w temperaturach znacznie niższych od temperatury topnienia takich warstw wypłaszcza profil ich gęstości, spowalniając segregację, co objawia się zmniejszoną intensywnością dodatkowego maksimum absorpcyjnego w urojonej części przenikalności,
- w warstwach wygrzanych w niskich temperaturach wciąż zachodzi proces segregacji i po dwóch miesiącach obserwuje się podobną intensywność dodatkowego rezonansu absorpcyjnego w widmie przenikalności jak dla warstwy niewygrzewanej, obserwuje się również odwrócenie profilu gęstości,
- wygrzewanie w temperaturach bliskich temperaturze topnienia całkowicie wypłaszcza profil gęstości warstw Ag, znacznie spowalniając proces segregacji, co objawia się całkowitym zanikiem dodatkowego rezonansu absorpcyjnego w widmie przenikalności,
- intensywnością i widmowym położeniem pików segregacyjnych w widmie przenikalności można sterować zmieniając grubości warstw Ag i Ge,
- teoria ośrodków efektywnych pozwala oszacować maksymalną intensywność maksimum segregacyjnego w urojonej części przenikalności, jednak wyniki uzyskane wykorzystując tę teorię silnie zależą od doboru parametrów wejściowych modelu.

6.3 German jako warstwa zwilżająca dla złota

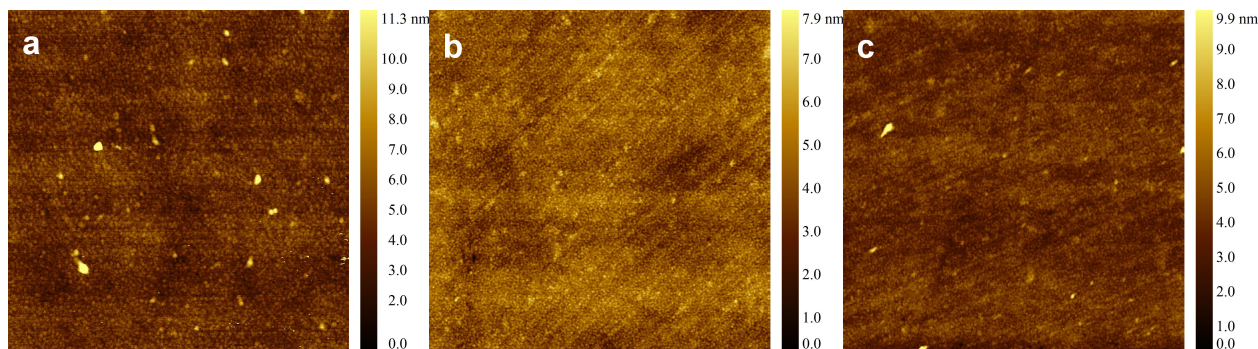
Złoto i srebro znajdują się w tej samej grupie w układzie okresowym pierwiastków, mają więc podobne właściwości chemiczne. Ponadto, krystalizują w tej samej grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$ w układzie kubicznym, a nawet charakteryzują się tą samą stałą sieci – $4,084\text{\AA}$. Z materiałowego punktu widzenia są więc bardzo podobne, różnią się jedynie niektórymi parametrami wytrzymałościowymi – jak np. modulem Helmholtza sprężystości objętościowej, wartością energii powierzchniowej oraz odpowiedzią optyczną w zakresie widzialnym – częstość plazmowa złota jest przesunięta w kierunku czerwieni względem częstości plazmowej srebra – oraz powszechnością występowania w skorupie ziemskiej. Można zatem przypuszczać, że stosowanie warstwy zwilżającej germanu będzie miało podobny wpływ na warstwę Au, co na warstwę Ag, oraz, że zaobserwowane zostaną podobne efekty.



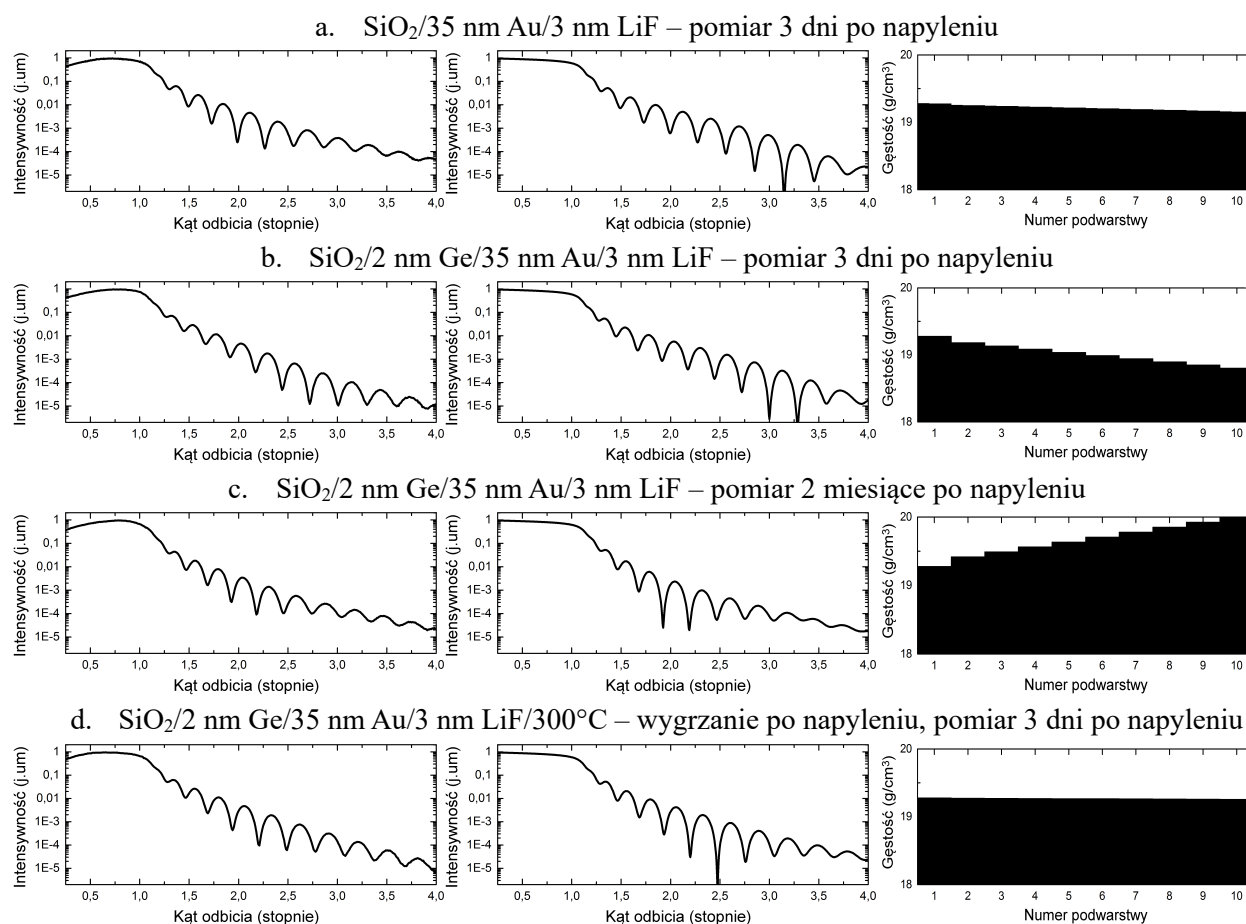
Rys. 6.23. Widmo XRD warstw Au o grubości 35 nałożonych bezpośrednio na podłoże szklane (czarna krzywa) oraz z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu (czerwona krzywa) oraz warstwy Au zwilżanej germanem i wygrzanej w 300°C (niebieska krzywa). Na skalowanie intensywności może wpływać wiele czynników aparaturowych, więc wszystkie krzywe znormalizowano do maksimum intensywności zarejestrowanej w danym pomiarze. Dla czytelności, krzywe są sztucznie przesunięte względem siebie w osi pionowej (offset) o wartość 1. Współczynniki d_{gr} określające średni rozmiar ziaren wyliczone są z formuły Debye'a-Scherrera (1.15) na podstawie szerokości połówkowej pików przy $38,2^\circ$.

Rys. 6.23 przedstawia widmo XRD warstw złota o grubości 35 nm napylnych bezpośrednio na podłoża szklane oraz z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Ge. Tak jak w przypadku srebra, dominującym sygnałem jest pik przy $38,2^\circ$, pochodzący od płaszczyzn 111 ułożonych równolegle do podłoża. Nie obserwuje się żadnych innych sygnałów, poza sygnałem przy 82° pochodzącym od płaszczyzn 222, które odpowiadają tej samej orientacji, co rodzina płaszczyzn 111. Jest to spełnione zarówno dla próbki osadzonej bezpośrednio na podłożu, próbki zwilżanej germanem jak i próbki wygrzewanej w 300°C . Oznacza to, że warstwa Au składa się praktycznie wyłącznie z ziaren skierowanych osią 111 prostopadle do płaszczyzny podłoża. Wyliczone na podstawie wzoru Debye'a-Scherrera wartości średniego rozmiaru ziaren sugerują podobny wpływ warstwy zwilżającej germanu na krystaliczność warstwy Au, jak w przypadku warstwy Ag – pod wpływem warstwy zwilżającej Ge średni rozmiar ziaren Au zmniejsza się, choć nie aż o połowę jak w przypadku Ag, a o trzecią część. Aby zbadać, czy analogia pomiędzy zachowaniem warstw złotych i srebrnych jest pełna, przeprowadzono pomiary XRR oraz AFM powierzchni warstw Ag o grubości 35 nm

osadzonych bez i z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Ge. Wyniki przedstawione są na rys. 6.24 (skany AFM), 6.25 (Pomiary XRR) [40]. Dodatkowo, Tabela 6.2 zawiera wielkości średniego rozmiaru ziaren oraz chropowatości powierzchni wyznaczone z pomiarów XRD, XRR i AFM, jak również wyznaczone czterosondową metodą van der Pauwa wartości oporności właściwej⁴⁶.



Rys. 6.24. Skany AFM powierzchni nanowarstw złota o grubości 35 nm, położonych bezpośrednio na podłożu szklane (a), z zastosowaniem warstwy zwilżającej Ge (b) a także warstwy zwilżanej germanem wygrzewanej w 300°C [40]. Skany zostały wykonane na reprezentatywnym obszarze $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Skala koloru przedstawia wysokość od najniższego punktu na skanie.



Rys. 6.25. Zmierzzone (lewa kolumna) i wygenerowane na podstawie modelu (środkowa kolumna) widma XRR dla próbek Au o grubości 35 nm osadzonych na podłożach szklanych z wykorzystaniem warstw zwilżających germanu, zmierzone 3 dni lub 2 miesiące po napyleniu [40]. W prawej kolumnie znajdują się profile gęstości warstw złotych wyekstrahowane z modelu warstwowego. Warstwa Au podzielona jest w modelu na 10 podwarstw z gradientowo zmienną gęstością. Podwarstwa nr 1 jest na granicy z podłożem, a podwarstwa nr 10 jest na granicy Au/LiF. Należy zwrócić uwagę na skalę rzędnych wykresów przedstawiających profile gęstości – skala rozpoczyna się od $18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ dla czytelności, może to sprawiać wrażenie większej zmiany niż w rzeczywistości.

⁴⁶ Oporność właściwa warstwy, podawana w $\mu\Omega\text{cm}$, jest iloczynem mierzonej oporności powierzchniowej cienkiej warstwy (ang. *sheet resistance*), podawanej w $\Omega/\square$ oraz grubości tej warstwy.

Próbka	Średnia średnica ziaren (nm)	RMS chropowatości wyznaczony z AFM/XRR (nm)	Oporność właściwa ($\mu\Omega\text{cm}$)
SiO ₂ /35 nm Au/3 nm LiF	30	(1,0 ± 0,1)/0,8	5,17 ± 0,3
SiO ₂ /2nm Ge/35 nm Au/3 nm LiF	20	(0,7 ± 0,1)/0,7	7,66 ± 0,5
SiO ₂ /2nm Ge/35 nm Au/3 nm LiF/300°C (wygrzewanie bezpośrednio po napyleniu)	30	(0,8 ± 0,1)/0,9	11,9 ± 1,0

Tabela 6.2. Wyznaczone z pomiarów rentgenowskich i AFM wartości średniej średnicy ziaren, współczynnika RMS chropowatości powierzchni oraz wyznaczone z pomiarów czterosondową metodą van der Pauwa wartości oporności właściwej 35 nm warstw Au [40]. Podane niepewności wyznaczenia parametru RMS dotyczą pomiarów AFM.

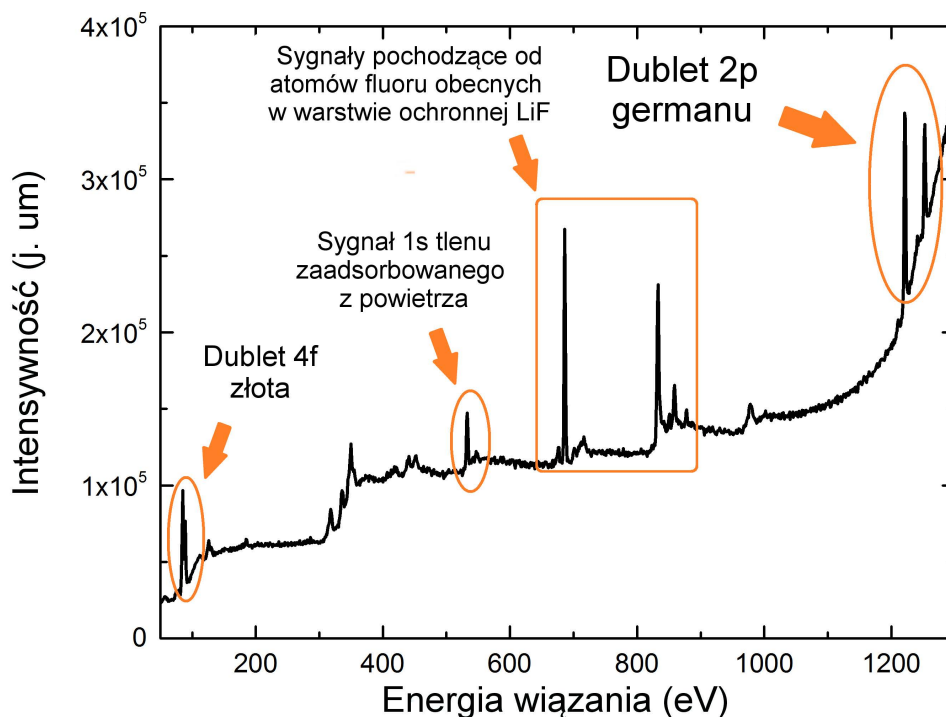
Warstwy złota osadzone bezpośrednio na podłożu są gładkie – oscylacje w widmie XRR są doskonale widoczne do kąta wynoszącego 4 stopnie, a wyznaczony z pomiarów AFM współczynnik RMS chropowatości powierzchni nie przekracza wartości 1 nm. Na typowym skanie AFM dla tej próbki (Rys. 6.24a) widać jednakże dość gęste maksima, których wysokość jest nawet o 11,3 nm wyższa od punktu o najniższej wysokości na skanie. Zastosowanie warstwy zwilżającej germanu (Rys. 6.24b) niweluje występowanie takich pagórków i ujednolica chropowatość warstwy Au, jednakże wartość chropowatości jest jedynie nieznacznie obniżona – współczynnik RMS maleje o 30%. Można zatem powiedzieć, że efekt zwilżający dzięki zastosowaniu warstwy germanu jest obecny także w przypadku warstw złotych, lecz jest on słabszy niż w przypadku warstw Ag.

Profil gęstości osadzonej bezpośrednio na podłożu szklanym warstwy złota (Rys. 6.25a) jest praktycznie płaski, tak samo jak w przypadku niezwilżanej warstwy Ag. Podobnie jak w przypadku srebra, zastosowanie warstwy zwilżającej germanu (Rys. 6.25b) powoduje, że gęstość warstwy Au maleje wraz z odległością od granicy Au/podłoże. Sugeruje to, że tak jak dla srebra, lateralny rozmiar ziaren Au maleje wraz z odległością od tej granicy, rośnie zaś liczba granic ziaren, które powodują spadek gęstości [40]. To zaś, jak omawiano w rozdziałach dotyczących srebra, powinno indukować szybką segregację atomów germanu z warstwy zwilżającej poprzez granice ziaren, w kierunku powierzchni złota. Dla układu Au-Ge, entalpia segregacji wyrażać się będzie wzorem analogicznym do wzoru (6.1):

$$\Delta H_{Ge \rightarrow Au}^{seg} = -\frac{24\pi\zeta_{Au}\gamma_{Ge}r_{Au}r_{Ge}(r_{Ge}-r_{Au})^2}{3\zeta_{Au}r_{Au}+4\gamma_{Ge}r_{Ge}} + (\gamma_{Ge} - \gamma_{Au})A_{S/\phi} + 2\omega \left[z_{lat}(X_{Ge}^b - X_{Ge}^{S/\phi}) + z_v(X_{Ge}^b - 0.5) \right] \quad (6.3)$$

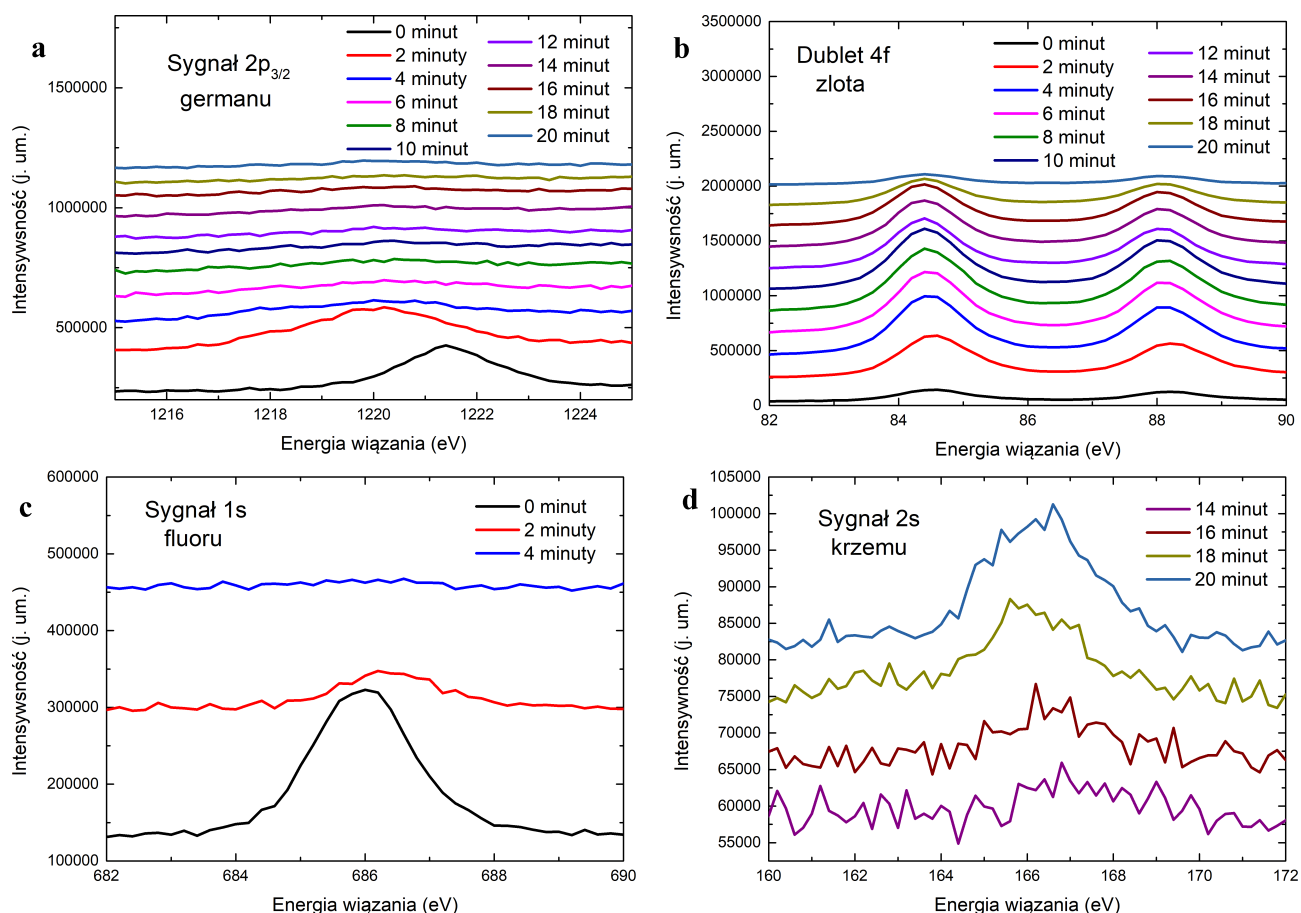
W tym przypadku można przypuszczać, że segregacja germanu będzie przebiegać jeszcze szybciej niż w przypadku warstw Ag z dwóch powodów. Po pierwsze, ponad dwukrotnie większa wartość modułu Helmholtza sprężystości objętościowej dla złota niż dla srebra (zob. w tabeli 2.1) zwiększa o 30% procent wkład do entalpii segregacji pochodzący od pierwszego członu w powyższym równaniu (por. tabela 2.2). Po drugie, dla orientacji krystalograficznej 111, wartość $\gamma_{Ge} - \gamma_{Au}$ wynosi $-0,55 \frac{J}{m^2}$, w porównaniu do $-0,06 \frac{J}{m^2}$ dla układu Ag-Ge, a więc ponad dziewięciokrotnie więcej. Jednakże średni rozmiar ziaren dla układu Au-Ge ($d_{gr} = 20$ nm) jest ponad dwukrotnie większy niż dla układu Ag-Ge ($d_{gr} = 9$ nm). A zatem, wartość $A_{S/\phi}$ dla układu Au-Ge jest zapewne kilkukrotnie mniejsza niż dla układu Ag-Ge, co równoważy wzrost różnicy energii powierzchniowych. Można zatem wyciągnąć wniosek, że ze względu na większą wartość pierwszego członu w równaniu (6.3), segregacja atomów Ge w nanowarstwach Au powinna być trochę bardziej intensywna od segregacji w nanowarstwach Ag.

Pomiary XRR wykonane po 2 miesiącach od napylenia warstw Au (Rys. 6.25c) potwierdzają to przypuszczenie – tak samo jak dla warstw Ag obserwuje się odwrócenie profilu gęstości z malejącego na rosnący wraz z odległością od granicy Au/podłoże. Jest tak dlatego, że obecne w granicach ziaren atomy Ge zajęły miejsca obecnych w granicach ziaren pustek (ang. *grain boundary voids*), zwiększając gęstość próbek. Potwierdzają to też pomiary oporności właściwej przeprowadzone po 10 dniach od wytworzenia próbek – atomy germanu obecne w granicach ziaren złota w wyniku segregacji stanowią centra rozpraszające elektrony w paśmie przewodnictwa Au, co objawia się zwiększoną wartością oporności właściwej prawie o połowę. Segregację germanu poprzez granice ziaren Au w kierunku powierzchni potwierdzają również pomiary XPS, których wyniki przedstawione są na Rys. 6.26, 6.27 i 6.28. Zmierzone na powierzchni próbki (bez trawienia) widmo XPS (Rys. 6.26) wykazuje silną parę sygnałów od germanu, co świadczy o jego obecności na powierzchni.

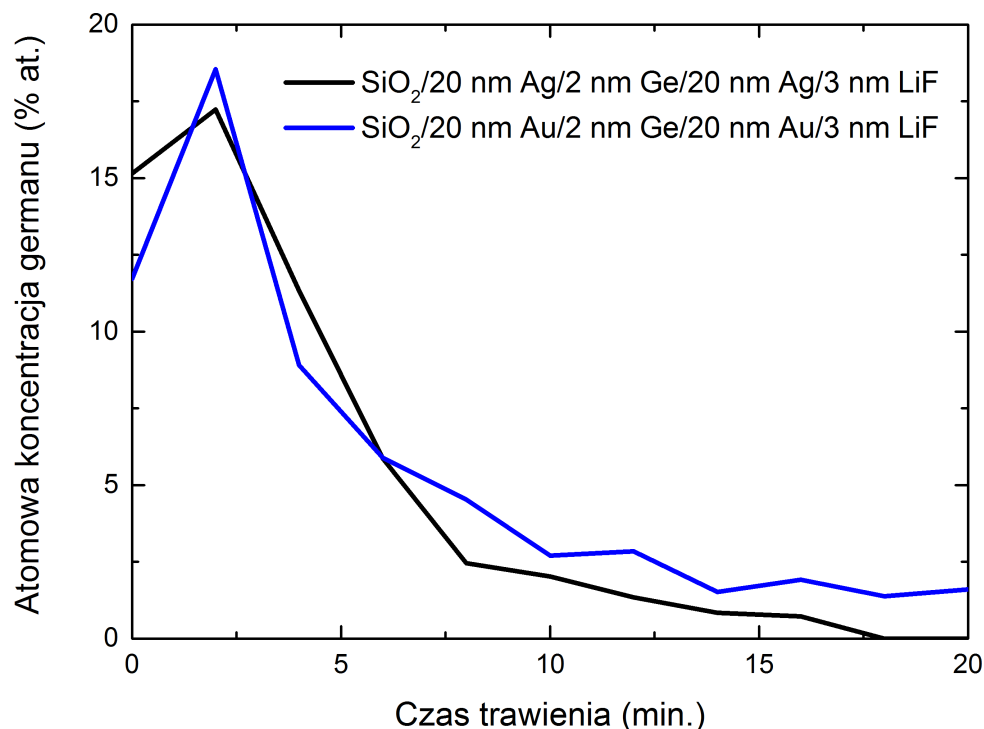


Rys. 6.26. Przykładowe widmo XPS z powierzchni warstwy Au osadzonej na podłożu szklanym z wykorzystaniem warstwy zwilżającej germanu, przykrytej warstwą antykorozyjną LiF o grubości 3 nm, zmierzone 10 dni po napyleniu. Na samej powierzchni widać silną parę sygnałów pochodzącą od atomów germanu, co świadczy o segregacji.

Przedstawione na Rys. 6.27 widma XPS zarejestrowane w pobliżu najważniejszych sygnałów, dla różnych czasów trawienia próbki jonami argonu, dla próbki kanapkowej SiO₂/20 nm Au/2 nm Ge/20 nm Au/3 nm LiF, wykazują podobne tendencje jak w przypadku próbki kanapkowej zawierającej dwie warstwy Ag. Sygnał pochodzący od atomów germanu (Rys. 6.27a) jest najintensywniejszy na powierzchni (0 minut trawienia) i słabnie wraz z trawieniem. Świadczy to o największej koncentracji atomów germanu przy powierzchni, co stanowi wyraźne potwierdzenie segregacji. Intensywność sygnałów pochodzących od atomów złota (Rys. 6.27b) przy powierzchni jest mała i najpierw rośnie – ze względu na wytrawianie warstwy LiF, co koreluje się ze spadkiem intensywności sygnałów pochodzących od fluoru (Rys. 6.27c) – a następnie spada, gdyż w eksperymencie zaczynają być wykrywane atomy tlenu i krzemu z krzemionkowego podłoża. Spadek intensywności dubletu 4f złota poniżej poziomu dla widma zebranego z powierzchni, a także pojawienie się wyraźnego sygnału pochodzącego od atomów krzemu (Rys. 6.27d) następuje po 18-20 minutach trawienia, co pozwala stwierdzić, że mniej więcej dla takiego przedziału osiągnięto podłoże. Jest to o kilka minut więcej niż w przypadku analogicznej warstwy kanapkowej Ag/Ge/Ag (Rys. 6.8). Sugeruje to, że złoto jest wolniej trawione przez jony argonu niż srebro. Wyliczona na podstawie przedstawionych na Rys. 6.27 sygnałów koncentracja głębina atomów Ge przedstawiona została na Rys. 6.28.



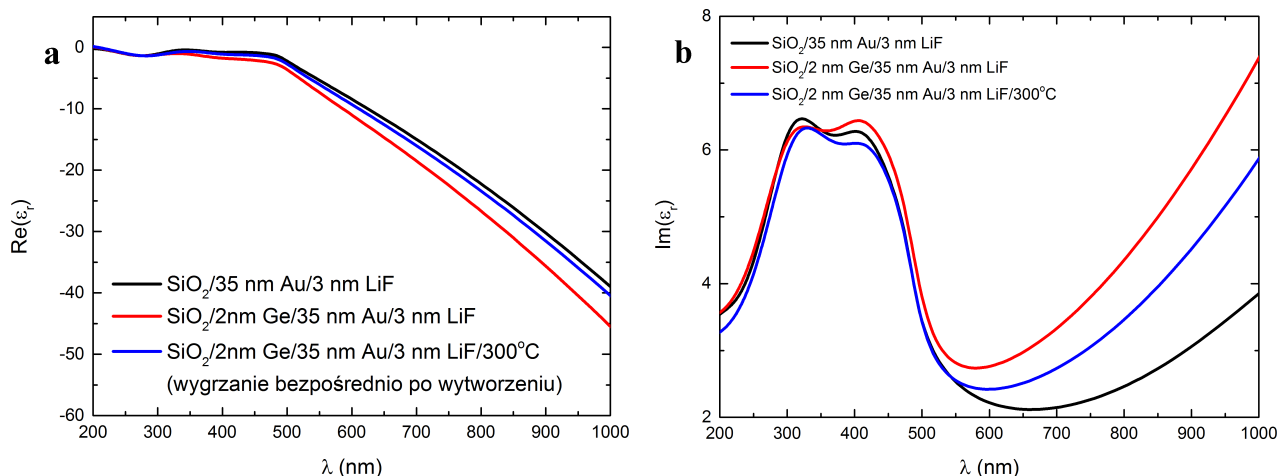
Rys. 6.27. Najważniejsze sygnały XPS dla próbki $\text{SiO}_2/20 \text{ nm Au}/2 \text{ nm Ge}/20 \text{ nm Au}/3 \text{ nm LiF}$, dla różnych czasów trawienia, zmierzone 10 dni po wytworzeniu próbki. a – sygnał $2p_{3/2}$ germanu, b – sygnał 4f złota, c – sygnał 1s fluoru, d – sygnał 2s krzemu. Krzywe na wszystkich częściach wykresu są rozsunęte względem siebie (offset) o różne wartości dla czytelności. W zależności od trawionego materiału i jego składu, 1 minuta trawienia jonami argonu odpowiada usunięciu 2-3 nm grubości warstwy.



Rys. 6.28. Atomowa koncentracja germanu w warstwie kanapkowej Au (niebieska krzywa) wyznaczona na podstawie widm XPS zebranych 10 dni po napyleniu warstwy, w zależności od czasu trawienia próbki jonami argonu [40]. Dla porównania, czarna krzywa przedstawia wartość dla warstwy zawierającej srebro. Krzywe powstały przez połączenie punktów odpowiadających pomiarom XPS wykonanym co 2 minuty trawienia.

Dla struktury kanapkowej, w której 2 nm germanu umieszczone są pomiędzy dwiema warstwami Au o grubości 20 nm, największa ilość germanu znajduje się przy powierzchni warstwy na nim osadzanej. Oznacza to, że atomy germanu segregują tylko do powierzchni warstwy górnej (granicy Au/LiF). Jest tak, ponieważ gradientowy profil gęstości osadzanej na germanie warstwy górnej – w odróżnieniu od jednorodnego profilu gęstości warstwy dolnej, osadzanej bezpośrednio na szkłe – promuje segregację atomów germanu wewnątrz warstwy górnej, ze względu na niższą energię aktywacji skoku atomowego w kierunku powierzchni warstwy górnej niż w kierunku podłoża. Jest to sytuacja analogiczna jak dla srebra i jej mechanizm został szczegółowo opisany w rozdziale 6.2. W skrócie – entalpia swobodna systemu jest mniejsza, gdy atom mniejszościowy okupuje większą pustkę w granicy ziaren lub punkt o większej ilości stykających się ziaren. Ponieważ zaś w warstwie wzrastanej na germanie rozmiar ziaren zmniejsza się wraz z odległością od warstwy Ge – a zatem liczba granic ziaren, pustek i punktów wielostyku zwiększa się – to różniczka entalpii swobodnej atomu germanu wykonującego skok atomowy w kierunku powierzchni warstwy górnej jest mniejsza niż w kierunku przeciwnym.

Segregacja atomów germanu poprzez granice ziaren Au w kierunku powierzchni warstw złotych nie przekłada się jednak na istotne zmiany współczynnika przenikalności tych warstw – a w każdym razie zmiany te są dużo mniejsze niż w przypadku warstw Ag. W zmierzonym 10 dni po napyleniu widmie przenikalności warstw Au przedstawionym na Rys. 6.29 nie widać dodatkowych rezonansów absorpcyjnych, przynajmniej w zakresie 200-1000 nm, jak to miało miejsce w przypadku warstw Ag. Jedyne różnice wywołane obecnością atomów Ge w strukturze próbek to niewielkie zmiany intensywności pików pochodzących od przejść międzypasmowych, jak również większa część urojona przenikalności w części długofalowej zdominowanej przez wkład pochodzący od członu Drudego. To ostatnie wynika najprawdopodobniej z faktu, iż atomy germanu obecne w granicach ziaren stanowią centra rozpraszające elektrony swobodne [40].



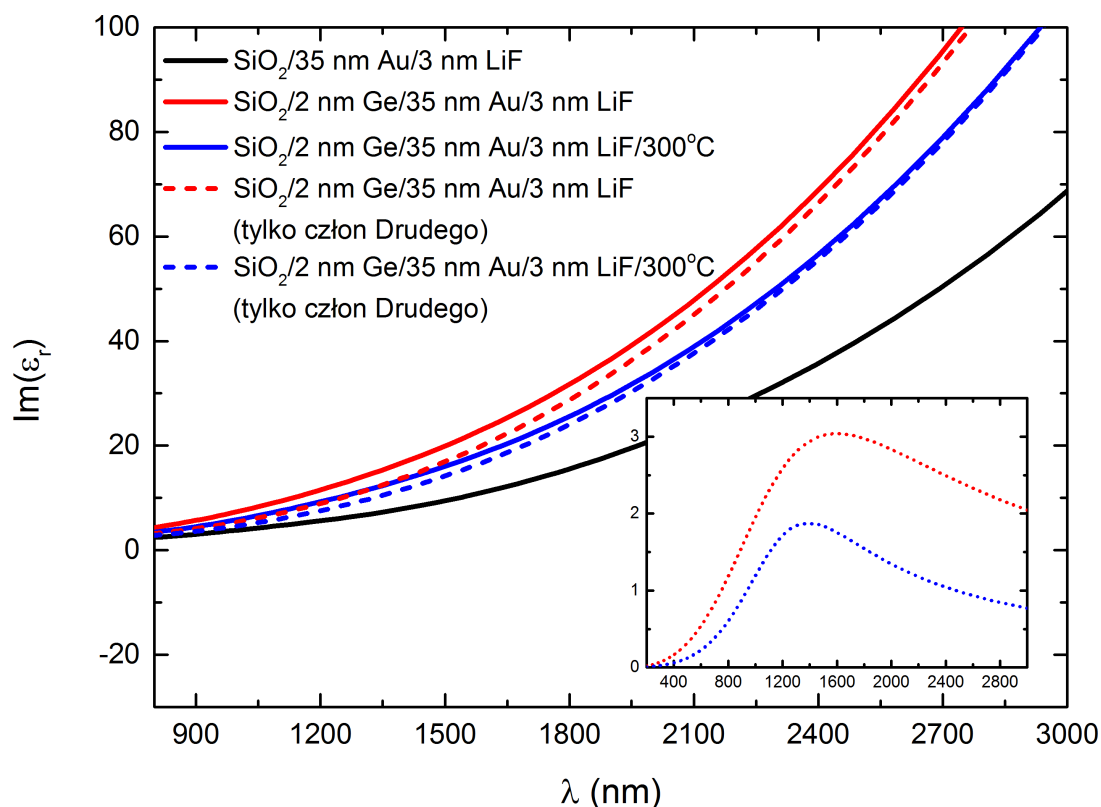
Rys. 6.29. Zmierzona 10 dni po napyleniu część rzeczywista (a) oraz urojona (b) współczynnika przenikalności względnej wybranych warstw Au o grubości 35 nm, napyłanych na podłoża szklane bezpośrednio lub z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Ge [40].

Fakt, że dla warstw Au zwilżanych germanem nie obserwuje się w zakresie 200-1000 nm dodatkowego pików absorpcyjnego pochodzącego od wzbudzenia plazmonów zlokalizowanych na otoczonych germanem ziarnach srebrnych może wynikać z kilku czynników. Po pierwsze, średni rozmiar ziaren Au w warstwie złotej, nawet zwilżanej germanem ($d_{gr} = 20 \text{ nm}$) jest dwukrotnie większy niż w przypadku ziaren Ag ($d_{gr} = 9 \text{ nm}$). Oznacza to, że prawdopodobieństwo, że ziarno złote będzie w pełni otoczone atomami Ge jest od dwóch do ośmiu razy mniejsze niż prawdopodobieństwo otoczenia germanem ziarna Ag. Mniej otoczonych germanem ziaren Au dawać będzie mniejszy wkład do pików plazmonicznych, który z tego powodu może być słabo obserwowalny [40]. Drugim możliwym wytłumaczeniem jest fakt, że naturalna częstość plazmowa złota jest

przesunięta ku czerwieni względem częstości plazmowej srebra i – w zależności od próbki – przypada dla fal elektromagnetycznych o długości z zakresu barwy zielonej. Ponieważ zaś dodatkowy pik absorpcyjny pochodzący od otaczających ziarna metalu atomów germanu – ze względu na wysoką wartość współczynnika załamania germanu – przypada dla fal dłuższych niż te, dla których wypada częstość plazmowa, to w przypadku złota ograniczenie się do zakresu 200-1000 nm mogło być niewystarczające [40].

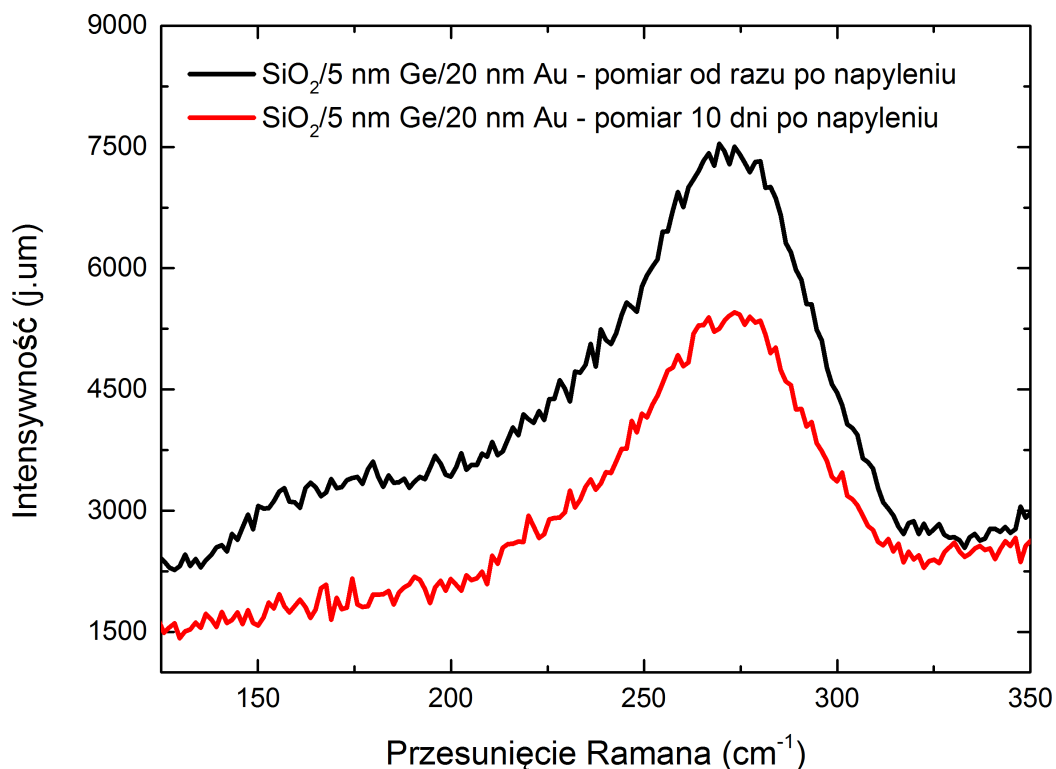
Rys. 6.30 przedstawia część urojoną przenikalności dla warstw Au o grubości 35 nm, w zakresie długości fal do 3000 nm. Analizując tylko linie ciągłe, reprezentujące pełne wartości przenikalności warstw złotych, można dojść do mylnego wniosku, iż brak jest pików absorpcyjnych pochodzących od segregacji atomów Ge w strukturze Au – wizualnie krzywe te zdają się odwzorowywać zachowanie metalu w modelu Drudego. Jednakże pełnych, zmierzonych wartości przenikalności (reprezentowanych przez ciągłe krzywe na Rys. 6.30) nie daje się odwzorować za pomocą dopasowania jedynie członu Drudego (krzywe przerywane). Jeżeli wykreślona zostanie różnica pomiędzy pełnymi, zmierzonymi wartościami przenikalności, a dopasowaniami z modelu Drudego dla Au, można zaobserwować obecność pików pochodzących od segregacji Ge – różnica ta pokazana jest w okienku na Rys. 6.30. Ponieważ jednak intensywność tych pików jest znikoma w porównaniu do wkładu pochodzącego od członu Drudego, trudno jest je zaobserwować analizując pełne wartości przenikalności.

Inaczej niż dla warstwy Ag – pik pochodzący od segregacji Ge obecny nawet w przypadku warstwy złotej wygrzewanej w 300°C bezpośrednio po napyleniu, dla której – tak samo jak dla srebra – profil gęstości całkowicie się wypłaszcza, a średni rozmiar ziaren jest taki jak dla próbki osadzonej bezpośrednio na podłożu szklanym bez wykorzystania warstwy zwilżającej germanu (choć jego intensywność jest zdecydowanie mniejsza). Oznacza to, że wygrzewanie warstwy Au, powodujące wypłaszczenie jej profilu gęstości, spowalnia segregację tak jak to miało miejsce w przypadku warstw srebrnych, ale wartość entalpii segregacji ΔH^{seg} wciąż jest na tyle duża, że segregacja atomów germanu ku powierzchni warstwy Au jest korzystna energetycznie.



Rys. 6.30. Część urojona przenikalności względnej warstw Au o grubości 35 nm. Ciągłe krzywe prezentują całkowity wkład do przenikalności, podczas gdy przerywane tylko wkład pochodzący od członu Drudego. W okienku pokazana jest różnica pomiędzy krzywymi ciągłymi i przerywanymi.

Warstwa Au zwilżana germanem charakteryzuje się też podobnym widmem Ramana, jak warstwa srebrna (Rys. 6.31), przynajmniej w zakresie poniżej 350 cm^{-1} , gdzie nie obserwuje się luminescencji od złota. Ponownie widać dwa charakterystyczne pasma, jedno z maksimum dla 160 cm^{-1} , pochodzące od amorficznego germanu, oraz drugie z maksimum dla 270 cm^{-1} , pochodzące od małych krystalitów Ge. Po 10 dniach, kiedy większość germanu znajduje się już w granicach ziaren Au, można by się spodziewać drastycznego spadku intensywności obu pasm. Ponownie jednak – jak w przypadku warstw Ag, spadek jest mały i dla 270 nm wynosi tylko 29%.



Rys. 6.31. Widmo Ramana warstwy Ag o grubości 20 nm osadzonej na warstwie Ge o grubości 5 nm, zmierzone od razu po wytworzeniu próbki (czarna krzywa) oraz 10 dni później (czerwona krzywa).

Podsumowując niniejszy podrozdział, można stwierdzić, że:

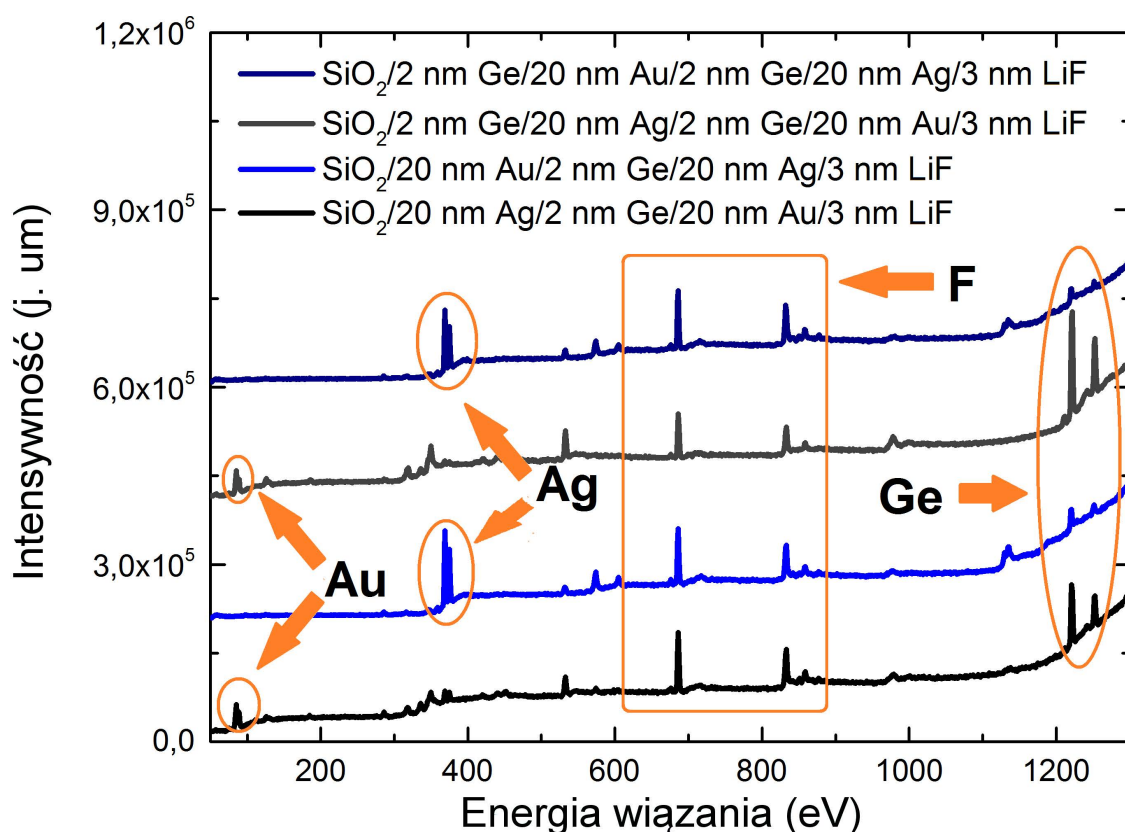
- stosowanie warstwy zwilżającej Ge w taki sam sposób wpływa na strukturę warstwy Au jak w przypadku warstwy Ag,
- atomy germanu segregują w strukturze warstw Au, jednak w dużo mniej zauważalny sposób modyfikują odpowiedź optyczną takich warstw.

6.4 Segregacja germanu w strukturach mieszanych

W poprzednich rozdziałach pokazano, że atomy germanu mogą segregować zarówno w nanowarstwach srebra jak i złota. W celu pełnego wyjaśnienia intensywności procesu segregacji atomów Ge w różnych metalach rozpatrzmy obecnie wielowarstwy, w których atomy Ge sąsiadują z jednej strony z warstwą Ag, a z drugiej strony z warstwą Au. W takich układach, procesy segregacji atomów germanu w warstwach srebra i złota będą ze sobą konkurować. A zatem, zarówno człony entalpowe jak i entropowe w wyrażeniu na entalpię swobodną segregacji będą się odejmować. Biorąc pod uwagę wzory (6.1) i (6.3) można przyjąć, że wartości entalpii segregacji w badanych strukturach są niedodatnie ($\Delta H_{Ge \rightarrow Ag}^{seg}, \Delta H_{Ge \rightarrow Au}^{seg} \leq 0$). A zatem, w ogólności można zapisać wyrażenie na entalpię swobodną ΔG^{seg} segregacji germanu w strukturze zawierającej warstwy Ag i Au w następujący sposób:

$$\Delta G^{seg} = -|\Delta H_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta H_{Ge \rightarrow Au}^{seg} - T(\Delta S_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta S_{Ge \rightarrow Au}^{seg})| \quad (6.4)$$

Przy czym, jeżeli wartość w module jest ujemna, to german będzie segregować w srebrze, a jeżeli dodatnia, to german będzie segregować w złocie. Rys. 6.32 przedstawia widma XPS próbek kanapkowych, w których warstwa germanu osadzona jest pomiędzy warstwą Ag i warstwą Au, zebrane z powierzchni próbek po 30 dniach od napylenia, aby umożliwić mierzalny postęp procesu segregacji [45].



Rys. 6.32. Widma XPS z powierzchni próbek wielowarstw zawierających atomy germanu oraz warstwy zarówno Ag jak i Au w różnej konfiguracji, zebrane po 30 dniach od napylenia [45]. Dla czytelności, krzywe są sztucznie rozsunięte względem siebie (offset) o wartość $2 \cdot 10^5$. Na wykresie zaznaczono, od jakich atomów pochodzą najważniejsze sygnały. Dla układów, w których warstwa złota znajduje się pod warstwą Ge a warstwa srebra nad warstwą Ge, sygnał pochodzący od germanu na powierzchni próbki jest dużo słabszy niż w przypadku próbek, w których warstwa Ag jest warstwą dolną, a warstwa Au jest warstwą górną.

Próbka	Stosunek ilości atomów Ge do atomów metalu
SiO ₂ /20 nm Ag/2nm Ge/20 nm Au/3 nm LiF	1,63
SiO ₂ /20 nm Au/2nm Ge/20 nm Ag/3 nm LiF	0,19
SiO ₂ /2 nm Ge/20 nm Ag/2nm Ge/20 nm Au/3 nm LiF	3,07
SiO ₂ /2 nm Ge/20 nm Ag/2nm Ge/20 nm Au/3 nm LiF	0,18

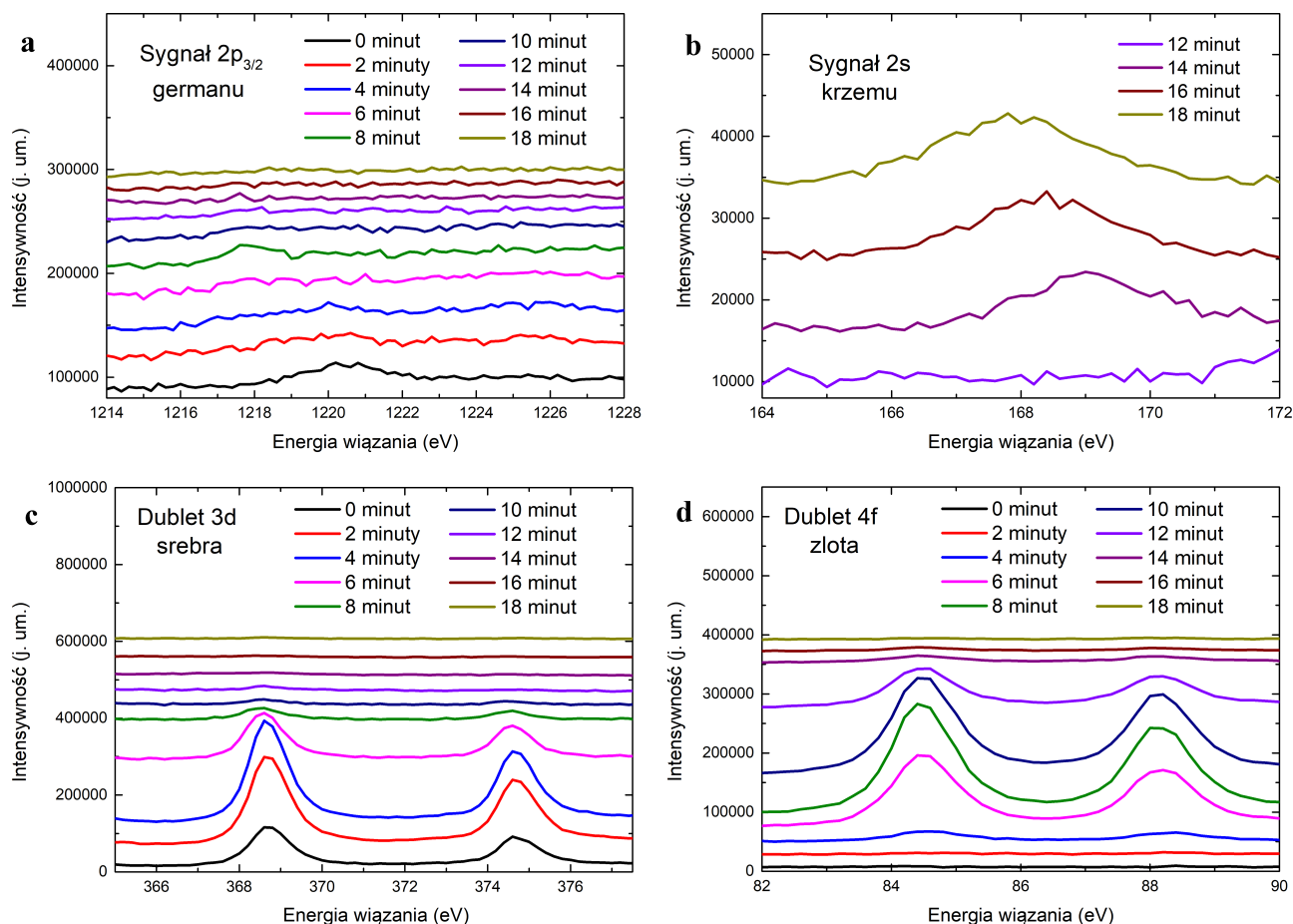
Tabela 6.3. Wyznaczone z pomiarów XPS prezentowanych na rys. 6.32 wartości stosunku ilości atomów germanu do ilości atomów metalu [45].

Widmo dla wielowarstwy Ag/Ge/Au, w której warstwa Au została osadzona na znajdującej się w środku warstwę germanu (pierwsza od dołu, czarna krzywa na Rys. 6.32) wygląda podobnie do prezentowanych w poprzednich rozdziałach widm dla próbek zawierających tylko jeden rodzaj atomów metalu – poza sygnałami od fluoru z warstwy LiF, zaadsorbowanego z powietrza tlenu oraz obecnego na powierzchni złota, dublet sygnałów pochodzących od atomów germanu jest bardzo wyraźny, co świadczy o tym, że w strukturze Ag/Ge/Au german intensywnie segreguje poprzez warstwę Au w kierunku jej powierzchni (tj. granicy Au/LiF). Wyznaczony na podstawie intensywności sygnałów pochodzących od germanu i pochodzących od złota stosunek liczby obecnych na powierzchni atomów Ge do obecnych na powierzchni atomów Au (zob. w tabeli 6.3) wynosi 1,63 co oznacza, że na samej powierzchni znajduje się więcej atomów germanu niż złota. Ma to dwie przyczyny – po pierwsze, wartość entalpii segregacji ΔH^{seg} germanu w złocie jest wyższa niż wartość entalpii segregacji germanu w srebrze (zob. tabele 2.1 i 2.2). Po drugie, german w takiej strukturze sąsiaduje z warstwą Ag o płaskim profilu gęstości – gdyż została ona napylona bezpośrednio na szkło – oraz warstwą Au o gęstości malejącej wraz z odległością od granicy Au/Ag – gdyż została ona napylona na warstwę Ge. Z tego względu skok atomu germanu obecnego w warstwie Au w kierunku powierzchni jest bardziej korzystny energetycznie niż skok w kierunku przeciwnym.

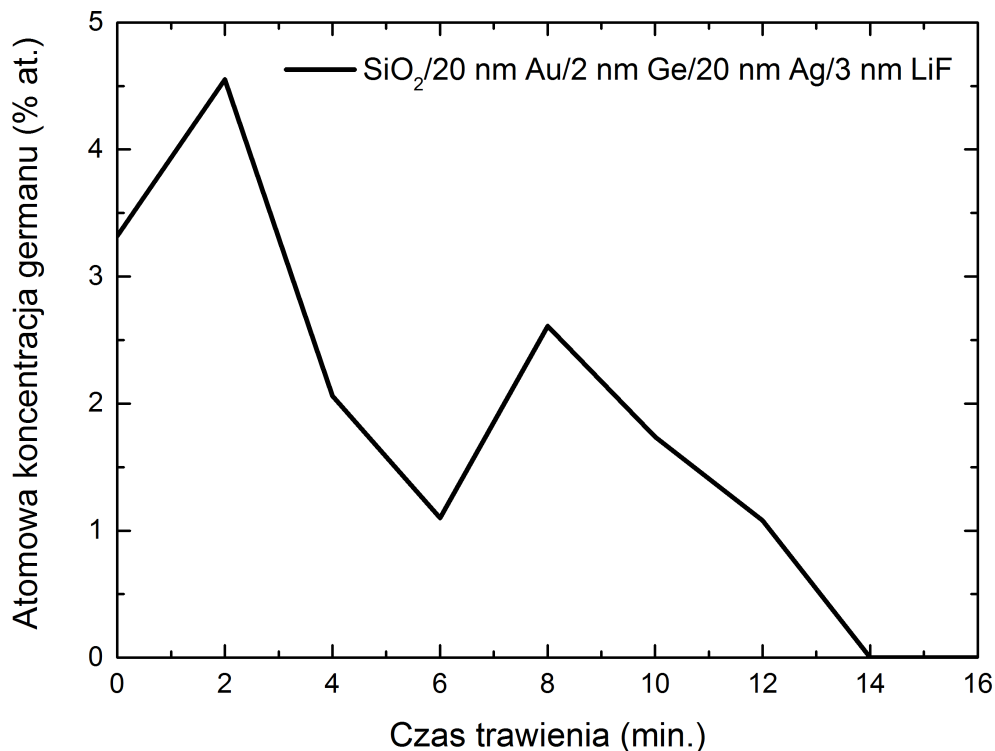
Aby zminimalizować wpływ struktury krystalicznej na segregację atomów Ge w wielowarstwach, a tym samym zminimalizować wartość członu $-T(\Delta S_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta S_{Ge \rightarrow Au}^{seg})$ w równaniu (6.4) – wytworzono strukturę Ge/Ag/Ge/Au, nakładając dodatkową warstwę Ge także na granicy Ag/podłoże (ciemnoszara krzywa na Rys. 6.32). W efekcie, na międzypowierzchni Ag/Au warstwa Ag charakteryzuje się najmniejszą gęstością, a zatem największą ilością granic ziaren oraz punktów wielostyku, będących źródłem możliwych do zajmowania przez atomy Ge pozycji sieci krystalicznej. W związku z tym, układ, w którym atomy germanu pozostają na międzypowierzchni Ag/Au charakteryzuje się najniższą możliwą entropią – w takim układzie proces segregacji powinien zachodzić wolniej. Jednakże, widmo XPS z powierzchni próbki Ge/Ag/Ge/Au wykazuje bardziej intensywny niż w przypadku struktury Ag/Ge/Au sygnał pochodzący od atomów Ge. Oznacza to, że pomimo minimalizacji wpływu członu entropowego $-T(\Delta S_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta S_{Ge \rightarrow Au}^{seg})$ na segregację, proces nadal zachodzi. Wynika stąd, że różnica w entalpii segregacji $\Delta H_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta H_{Ge \rightarrow Au}^{seg}$ germanu w srebrze i germanu w złocie pełni kluczową rolę w kierunkowaniu procesu segregacji germanu w układach mieszanych – entalpia segregacji germanu w złocie jest większa niż entalpia segregacji germanu w srebrze, dlatego atomy germanu intensywniej migrują w strukturze Au niż w strukturze Ag. Co więcej, stosunek ilości obecnych na powierzchni atomów Ge do atomów metalu niemal się podwoił. Oznacza to, że nie tylko osadzone w środku próbki atomy Ge przesegregowały do powierzchni warstwy Au, ale także obecne na granicy Ag/podłoże atomy Ge przesegregowały do międzypowierzchni Ag/Au a następnie do powierzchni warstwy Au. Ponieważ całkowita liczba atomów germanu w układzie Ge/Ag/Ge/Au jest dwukrotnie większa od ilości atomów germanu w układzie Ag/Ge/Au, nie dziwi prawie dwukrotny wzrost stosunku ilości atomów Ge do ilości atomów metalu na powierzchni.

Dla próbek, w których warstwy metalu zostały zamienione miejscami – tj. wielowarstw Au/Ge/Ag oraz Ge/Au/Ge/Ag, zjawisko segregacji jest słabo obserwowalne. Para sygnałów pochodzących od powierzchniowych atomów germanu jest słaba, a obliczony na ich podstawie stosunek ilości atomów Ge do atomów metalu na powierzchni jest o rząd wielkości mniejszy niż w przypadku struktur z warstwą srebra na podłożu i warstwą złota przy powierzchni. Oznacza to, że atomy germanu dużo słabiej segregują ku powierzchni warstwy srebrnej [45]. Biorąc pod uwagę, że entalpia segregacji ΔH^{seg} atomów germanu w strukturze złota jest większa niż w strukturze srebra, korzystniejsze energetycznie dla układu jest, gdy atomy pozostają na międzypowierzchni Au/Ag lub migrują poprzez granice ziaren Au w kierunku granicy Au/podłoże. Jest tak nawet w wypadku, kiedy warstwa Au jest osadzona bezpośrednio na podłożu szklanym – i z tego powodu charakteryzuje się płaskim profilem gęstości – a warstwa Ag na germanie – charakteryzująca się malejącą gęstością w kierunku powierzchni. W takim układzie człon entropowy $-T(\Delta S_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta S_{Ge \rightarrow Au}^{seg})$ daje wkład do segregacji atomów germanu ku powierzchni warstwy srebra (duża wartość ujemna tego członu). Tymczasem sygnał XPS pochodzący od atomów germanu po 30 dniach segregacji germanu w próbce Au/Ge/Ag jest dużo słabszy niż sygnał germanu w próbce zawierającej tylko warstwy Ge i Ag (bez warstwy Au) po zaledwie 10 dniach (por. Rys. 6.6, 6.7, 6.8). Powierzchniowy stosunek atomów Ge do atomów metalu w tej próbce wynosi zaledwie 0.19. Oznacza to, że pomimo dużej wartości ujemnej członu $-T(\Delta S_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta S_{Ge \rightarrow Au}^{seg})$ w równaniu (6.4), wartość dodatnia członu $\Delta H_{Ge \rightarrow Ag}^{seg} - \Delta H_{Ge \rightarrow Au}^{seg}$ jest, co do wartości bezwzględnej większa. Powoduje to, że energia desorpcji atomu germanu z interfejsu ze złotem jest większa niż entalpia swobodna segregacji germanu w warstwie Ag.

Aby zweryfikować te rozważania, została dla próbki Au/Ge/Ag wykonana seria pomiarów XPS, pozwalająca na wyznaczenie profilu koncentracji atomów germanu, w funkcji czasu trawienia. Wynik przedstawiony jest na Rys. 6.33 i 6.34 [45]. Mimo osłabienia segregacji sygnał pochodzący od germanu przy powierzchni próbki jest bardziej intensywny niż w głębi (Rys. 6.33a). Można zatem wnioskować, że zachodzi segregacja Ge w warstwie Ag. Jednakże, koncentracja Ge jest w tym przypadku mniejsza niż na przykład w wielowarstwie Ag/Ge/Ag, dla której wyniki przedstawione są na Rys. 6.9. Ponadto, dla próbki Au/Ge/Ag nie obserwuje się typowego dla segregacji monotonicznego spadku koncentracji atomów germanu wraz z czasem trawienia (Rys. 6.34). Dla pierwszych kilku minut trawienia, koncentracja atomów germanu spada, potem jednak zaczyna rosnąć i osiąga maksimum dla 8 minuty trawienia, co odpowiada dokładnie środkowej części próbki. A zatem, duża część atomów germanu w takiej próbce wciąż obecna jest na międzypowierzchni Au/Ag, ze względu na dużą wartość entalpii segregacji germanu w złocie [45]. Znaczące, choć mniejsze wartości koncentracji atomów germanu dla czasów trawienia aż do 14 minuty sugerują, że pewna część atomów germanu wdyfundowała do spodniej warstwy Au, nawet pomimo możliwości segregacji przez warstwę Ag ku powierzchni próbki. Podsumowując, można wykorzystywać układ ze spodnią warstwą Au do spowalniania i redukcji segregacji atomów Ge w nanowarstwach Ag [45].



Rys. 6.33. Najważniejsze sygnały XPS dla próbki SiO₂/20 nm Au/2 nm Ge/20 nm Ag/3 nm LiF, dla różnych czasów trawienia, zmierzone 30 dni po wytworzeniu próbki. a – sygnał 2p_{3/2} germanu, b – sygnał 2s krzemu, c – dublet 3d srebra, d – dublet 4f złota. Krzywe na wszystkich częściach wykresu są rozsunięte względem siebie (offset) o różne wartości dla czytelności. W zależności od trawionego materiału i jego składu, 1 minuta trawienia jonami argonu odpowiada usunięciu 2-3 nm grubości warstwy.



Rys. 6.34. Atomowa koncentracja germanu w warstwie kanapkowej Au/Ge/Ag 30 dni po napyleniu warstwy, w zależności od czasu trawienia próbki jonami argonu [45], wyznaczona z pomiarów XPS. Krzywa powstała przez połączenie punktów odpowiadających pomiarom XPS wykonanym co 2 minuty trawienia.

Opisywany powyżej efekt można zaobserwować także za pomocą pomiarów optycznych. Rys. 6.35 [45] przedstawia krzywe współczynnika odbicia od wielowarstw Ag/Ge/Ag oraz Au/Ge/Ag, zmierzone z różnym opóźnieniem po napyleniu próbek⁴⁷. W przypadku warstwy Ag/Ge/Ag, (Rys. 6.35a) widać wyraźną ewolucję czasową krzywej odbicia. Brak co prawda wyraźnych minimów w widmie odbicia stowarzyszonych z absorpcją na otoczonych germanem ziarnach metalu⁴⁸ [190], ale wraz z postępem czasu, współczynnik odbicia monotonicznie spada w zakresie 350-600 nm i po 25 dniach jest nawet o 10% mniejszy dla niektórych długości fal w tym zakresie. Ten zakres widmowy odpowiada występowaniu wynikających z segregacji dodatkowych rezonansów absorpcyjnych w widmie przenikalności. A zatem jest to najprawdopodobniej spowodowane atomami germanu segregującymi w strukturze górnej warstwy Ag. Ponadto, widać przesunięcie ku czerwieni położenia minimum współczynnika odbicia, którego położenie związane jest z częstotścią plazmową warstwy Ag. Może to wynikać z faktu, że część atomów Ge stopuje się ze srebrem, co delikatnie przesuwa jego częstotliwość plazmową. Efekt ten jest słaby – w ciągu 25 dni po napyleniu położenie minimum przesuwa się o 3 nm – ale stabilnie monotoniczny i powtarzalny [45].

Oba opisywane powyżej zjawiska są dużo słabiej obserwowalne, w wielowarstwie Au/Ge/Ag (Rys. 6.35b). Spadek odbicia w zakresie 350-600 nm wciąż jest widoczny, ale dużo mniejszy – dla 450 nm spadek wynosi jedynie 2 punkty procentowe w ciągu 25 dni. Efekt przesunięcia ku czerwieni położenia minimum odbicia jest praktycznie nieobserwowalny – przesunięcie wynosi zaledwie 0,5 nm. Można zatem uznać, że dla warstw Ag zwilżanych germanem, zastosowanie dodatkowej, spodniej warstwy Au pod warstwą Ge poprawia stabilność odpowiedzi optycznej srebra. Wynika to z faktu, że segregacja atomów germanu w górnej warstwie Ag jest znacznie spowolniona, ze względu na sporą barierę energetyczną desorpcji atomów germanu z interfejsu ze złotem [45].

Podsumowując niniejszy podrozdział można stwierdzić, że:

- atomy germanu w strukturach mieszanych, w których występują zarówno warstwy Ag i Au, intensywniej segregują w warstwach złota,
- obecna pod warstwą germanu warstwa złota wymusza spowolnienie segregacji atomów germanu w górnej warstwie Ag, co poprawia stabilność optyczną warstwy srebra,
- aby jak najbardziej spowolnić segregację germanu w strukturze Ag, proponuję pod warstwą germanu osadzić cienką warstwę Au, a całą strukturę wygrzać w temperaturze bliskiej temperatury topnienia.

Wyniki zawarte w powyższym rozdziale poszerzają treść pierwszej tezy badawczej:

- osadzanie nanowarstw metali plazmonicznych na podłoża szklane lub krzemowe z wykorzystaniem warstw zwilżających germanu lub telluru w taki sposób wpływa na strukturę krystaliczną metali, że kierunkuje to proces segregacji atomów z warstw zwilżających w stronę powierzchni metalu,

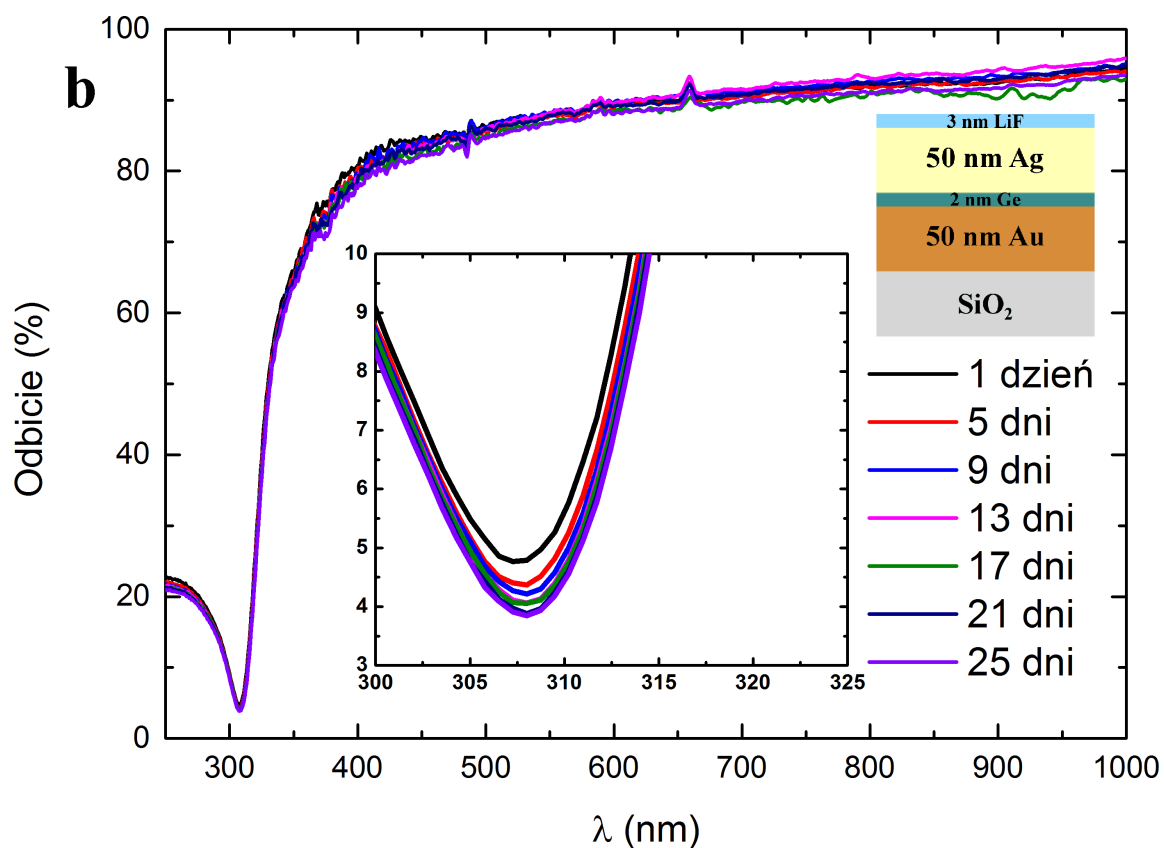
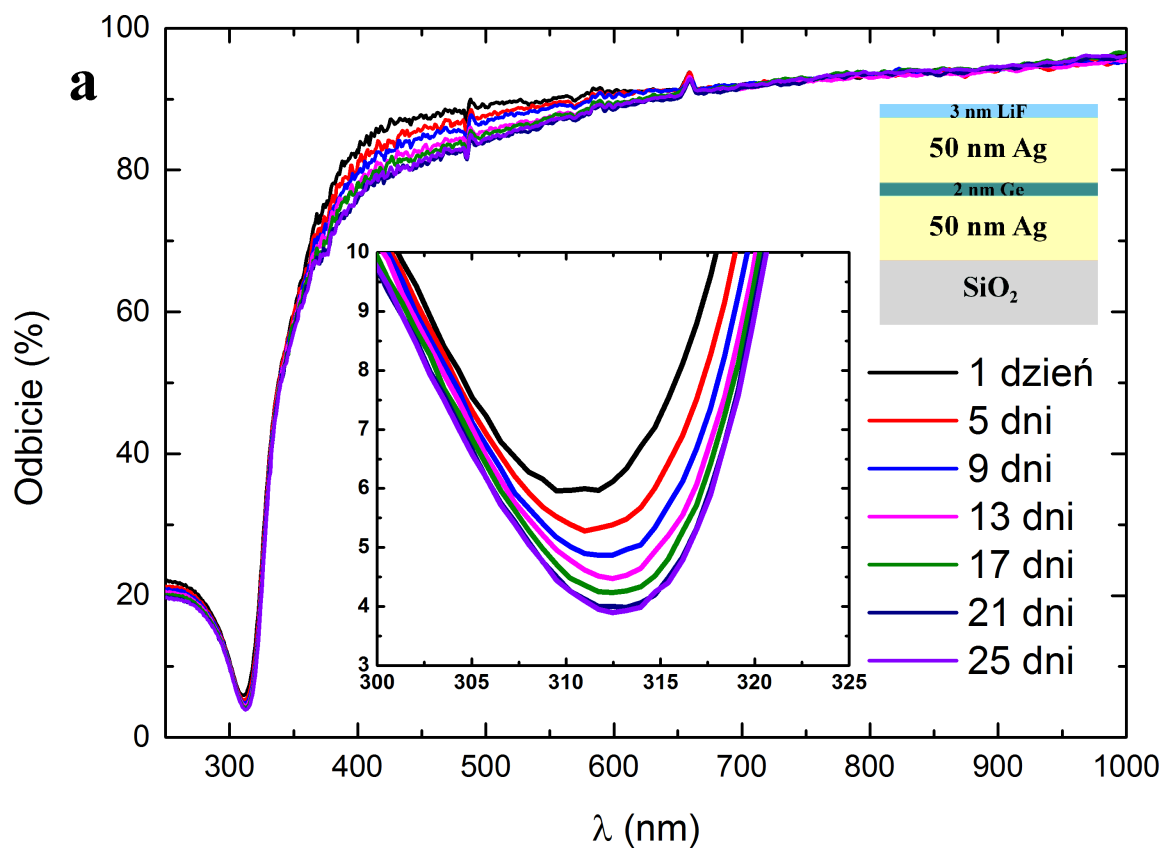
o wniosek, że w układach mieszanych istotną rolę w wyznaczaniu kierunku segregacji pełni także relacja pomiędzy entalpiami segregacji materiału mniejszościowego w różnych materiałach większościowych. Ponadto potwierdzona została teza trzecia

- zjawisko segregacji daje się kontrolować poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania warstw, a także poprzez przetwarzanie końcowe (*ang. post-processing*),

w której przez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania warstw rozumieć można różną strukturę wielowarstwy.

⁴⁷ W przypadku pomiarów odbicia, interesująca jest odpowiedź optyczna jedynie górnej warstwy metalu, w której mogą segregować atomy germanu. Aby zminimalizować wpływ dolnej warstwy metalu na odpowiedź optyczną układu konieczne jest stosowanie warstw metalicznych na tyle grubych, aby charakteryzowały się zaniedbywalnie małym współczynnikiem transmisji. Dla warstw Ag o grubości 50 nm wpływ dolnej warstwy na współczynnik odbicia jest nie większy niż 0,5%, co jest na granicy błędu pomiarowego.

⁴⁸ Może to wynikać z niewielkiej ilości atomów germanu w stosunku do całkowitej ilości atomów metalu w strukturze, a także z faktu, że dla padania normalnego wiązka światła nie ma składowej polaryzacji TM.



Rys. 6.35. Współczynnik odbicia od warstw kanapkowych, w których atomy germanu zostały osadzone pomiędzy dwiema warstwami Ag (a) oraz gdy dolna warstwa Ag została zastąpiona warstwą Au (b), dla różnych chwil czasu po napyleniu [45]. W okienkach przedstawione jest zbliżenie na przypadające w okolicach częstotliwości plazmowej minimum odbicia. Niewielkie szczegóły w krzywych dla długości fali 487 i 659 nm są artefaktami pomiarowymi wynikającymi z niedoskonałości sprzętowych.

6.5 Tellur jako warstwa zwilżająca dla srebra i złota

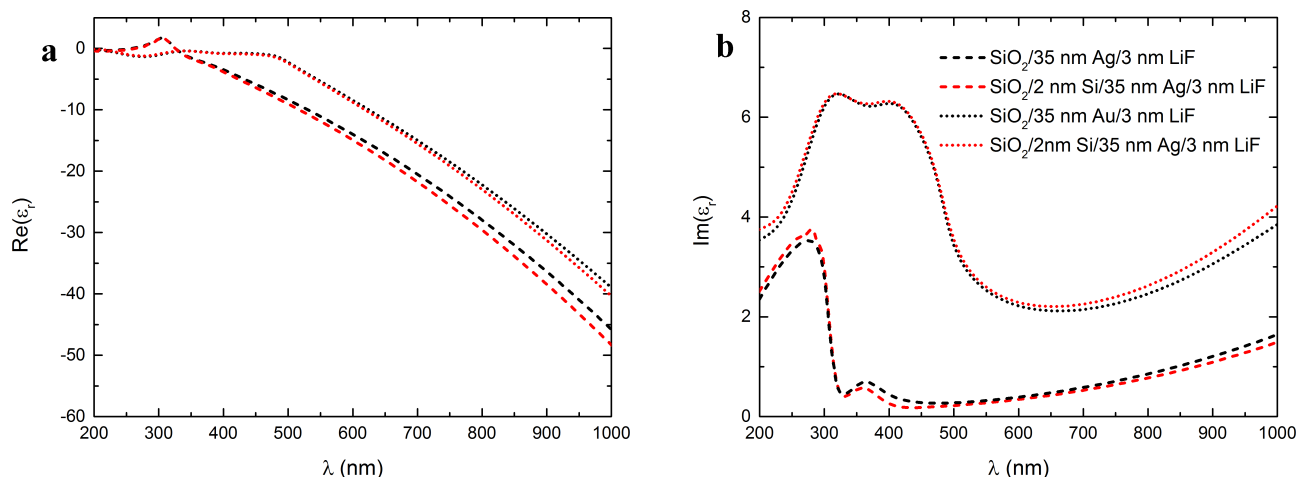
Spośród niemetalu segregujących w srebrze, poza germanem literatura wspomina o tellurze [195], selenie [165] oraz krzemie [196]. Ponieważ, jak pokazano w poprzednich podrozdziałach, german segreguje zarówno w srebrze, jak i w złocie, autor postanowił zbadać, czy wspomniane trzy półprzewodniki również segregują w nanowarstwach tych metali. Pomiary rozpoczęto od krzemu, który ze względu na wartości energii powierzchniowej większe od germanu [105] wydaje się obiecującym kandydatem na materiał warstwy zwilżającej dla srebra i złota. Ponadto, ze względu na większą różnicę promieni atomowych Si i metalu (Ag lub Au) w porównaniu do Ge i metalu [106, 107] oraz nieco większą wartość modułu Kirchhoffa sprężystości poprzecznej [197], wkład do entalpii segregacji ΔH_{McLean}^{seg} opisany równaniem (2.21) jest 10-20% większy niż w przypadku germanu (zob. w tabelach 6.4 i 6.5).

Material	Promień atomowy (pm), z ref. [106, 107]	Moduł Helmholtza (GPa)	Moduł Kirchhoffa (GPa)	Energia powierzchniowa $\left(\frac{J}{m^2}\right)$, z ref. [105, 198-200]
Si	116	97,6	≥ 51	1,230 – 2,130
Te	136	65	16	0,035
Se	116	8,3	3,7	0,032-0,291
Ge	121	75	41	1,06 – 1,84

Tabela 6.4. Kowalencyjne promienie atomowe, moduły sprężystości i energie powierzchniowe krzemu, telluru i selenu oraz dla porównania germanu. Moduły sprężystości pochodzą z różnych źródeł, cytowanych w odpowiednim miejscu w tekście.

Material	ΔH_{McLean}^{seg} w srebrze (10^{-20} J/atom)	ΔH_{McLean}^{seg} w złocie (10^{-20} J/atom)
Si	-7,318	-9,008
Te	-0,289	-0,318
Se	-0,813	-0,831
Ge	-6,175	-8,085

Tabela 6.5. Wartość opisanej równaniem (2.21) entalpii segregacji ΔH_{McLean}^{seg} wybranych atomów mniejszościowych w srebrze oraz złocie, obliczona z wykorzystaniem danych z tabeli 2.1.



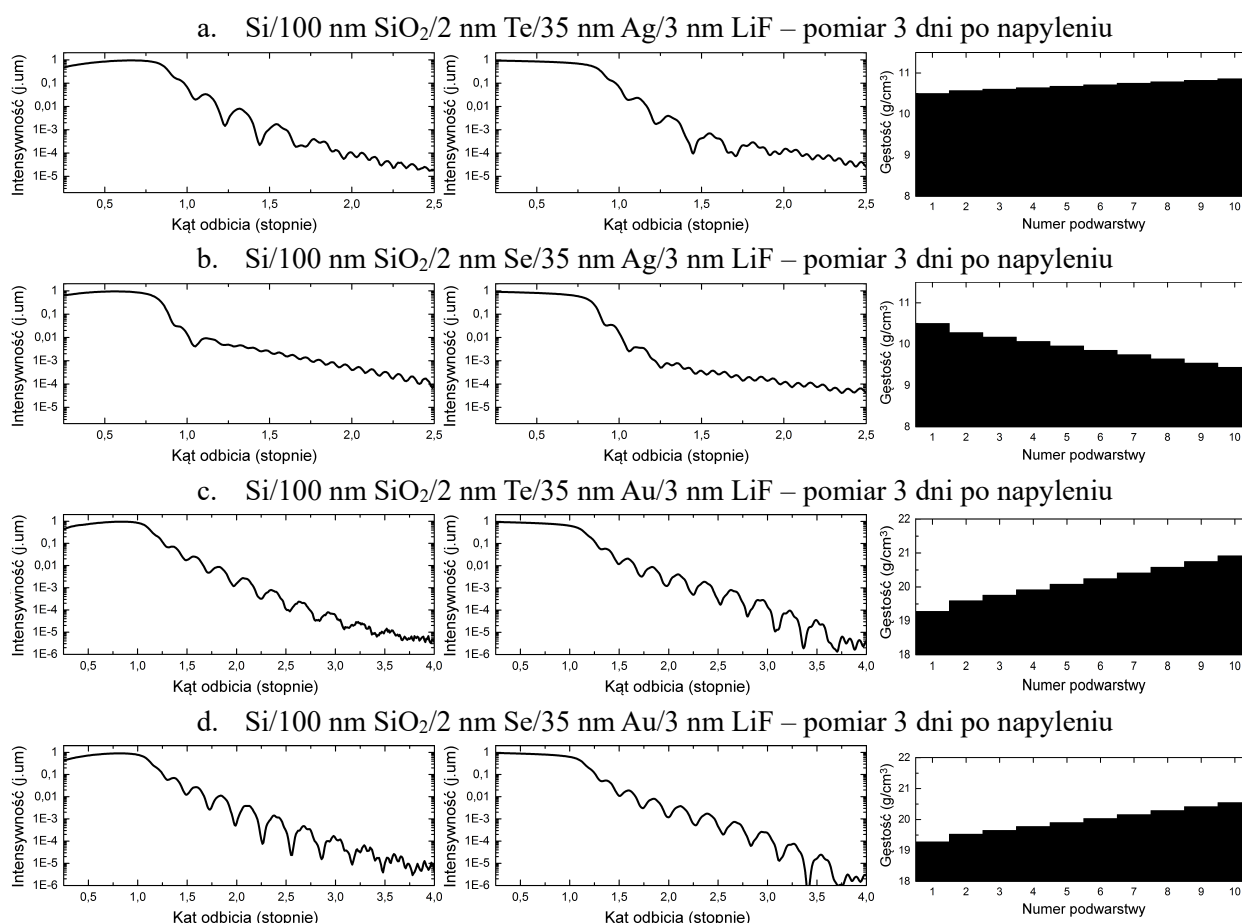
Rys. 6.36. Zmierzona 10 dni po napyleniu część rzeczywista (a) oraz urojona (b) współczynnika przenikalności względnej warstw Ag (kreskowane krzywe) i Au (kropkowane krzywe) o grubości 35 nm, napyłanych na podłoża szklane bezpośrednio (czarne krzywe) lub z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Si (czerwone krzywe).

Pomiary strukturalne jak i optyczne nie wykazały żadnych znaczących różnic pomiędzy próbkami osadzonymi bezpośrednio na podłożu szklanym a próbkami osadzonymi z wykorzystaniem 2 nm warstwy zwilżającej Si. Rys. 6.36 przedstawia porównanie krzywych przenikalności warstw Ag i Au o grubości 35 nm osadzonych bezpośrednio na podłożach szklanych oraz zwilżanych warstwą krzemu. Niewielkie różnice pomiędzy krzywymi wytłumaczyć można wpływem szumu podczas pomiaru elipsometrycznego. Nie widać jednak ani dodatkowego piku absorpcyjnego pochodzącego od wzbudzenia plazmonów zlokalizowanych na otoczonych krzemem ziarnach srebrnych lub złotych, ani nawet znaczących różnic w parametrach członu Drudego lub przejść międzypasmowych. Pomiary XPS nie dają zdecydowanej odpowiedzi na pytanie, czy atomy krzemu segregują w strukturze warstw Ag i Au, ponieważ ze względu na małą grubość warstwy Si, widmo XPS z podłoża wykazuje silny sygnał pochodzący od tlenu, co uniemożliwia rozróżnienie krzemu pochodzącego z podłożowego SiO₂ od krzemu naniesionego w procesie PVD. Ponadto, ponieważ krzem łatwo ulega utlenieniu, możliwe że w trakcie procesu napyłania atomy krzemu utleniają się do SiO₂ nawet jeżeli ciśnienie w komorze jest niższe niż 10⁻⁵ tora. W rezultacie warstwy obu metali napyłone z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Si wykazują się takimi samymi parametrami jak warstwy metali osadzone bezpośrednio na podłożu z SiO₂.

Z danych literaturowych wynika, że zarówno selen jak i tellur nie są dobrymi kandydatami do zastosowania w charakterze warstwy zwilżającej, ze względu na niskie wartości energii powierzchniowych, nieprzekraczające $0,3 \frac{J}{m^2}$ zarówno dla warstw amorficznych jak i krystalicznych [198-200]. Z drugiej strony, tak niskie wartości energii powierzchniowych powodują, że wkład wyrazu $(\gamma_m - \gamma_w)A_\phi$ do entalpii segregacji ΔH^{seg} opisywanej równaniem (2.22) będzie znacznie bardziej ujemny niż w przypadku stosowania germanu (γ_m opisuje energię powierzchniową materiału mniejszościowego a γ_w większościowego). W zależności od przyjętej wartości γ_m , dla selenu i telluru, wkład ten może być nawet 18 razy większy niż dla germanu, zakładając taką samą powierzchnię granic ziaren. Jednakże, wkład do entalpii segregacji polegający na relaksacji naprężeń elastycznych ΔH_{McLean}^{seg} opisany równaniem (2.21) jest 7-10 razy mniejszy w przypadku stosowania warstwy zwilżającej selenu oraz 20-25 razy mniejszy w przypadku stosowania warstwy zwilżającej telluru, w porównaniu do warstwy zwilżającej germanu. Trudno zatem wnioskować o procesie segregacji, nie znając struktury krystalicznej warstw metalicznych osadzonych z wykorzystaniem warstw zwilżających Te i Se.

Na Rys. 6.37 przedstawione są wyniki pomiarów XRR oraz wyekstrahowane z dopasowanego modelu profile gęstości warstw metalicznych. Rys. 6.38 zawiera natomiast fragment widma XRD w pobliżu piku dla orientacji 111. W tabeli 6.6 zawarte są wyznaczone z pomiarów XRD wartości średniego rozmiaru ziaren Ag lub Au a także wyznaczone z pomiarów XRR wartości chropowatości powierzchni warstw metalicznych [46].

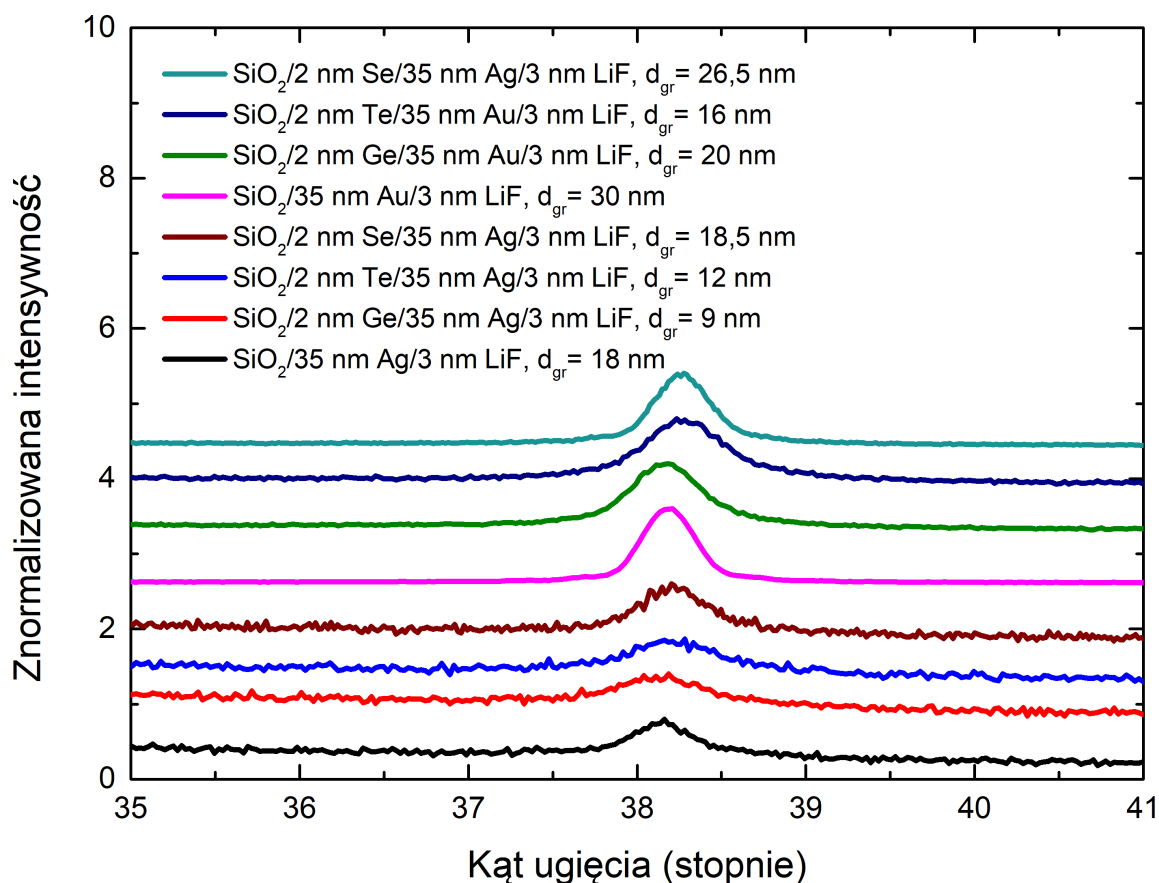
Przed analizą Rys. 6.37 i następnych, należy wspomnieć o kilku szczegółach technicznych, które mają istotne znaczenie dla wyników XRR. Ponieważ tellur i selen mają niskie temperatury sublimacji, szczególnie przy niskich ciśnieniach, wytwarzanie warstw Te i Se wymaga wykorzystania innych technik niż fizyczne osadzanie z fazy gazowej z wykorzystaniem wiązki elektronowej. W związku z tym zdecydowano się na osadzenie warstw Te i Se w reaktorze MBE. Jednak ze względów technicznych nie można było wykorzystać tych samych podłoży szklanych w reaktorze MBE, gdyż przystosowany jest on do wafl krzemowych. Aby więc zastąpić podłoże szklane, przed osadzeniem warstw Te i Se w reaktorze MBE, na wafl krzemowy została napyłona warstwa 100 nm SiO₂ metodą PVD. Jest to istotne, gdyż ta warstwa będzie wprowadzać dodatkowe oscylacje w widmie XRR.



Rys. 6.37. Zmierzone (lewa kolumna) i wygenerowane na podstawie modelu (środkowa kolumna) widma XRR dla próbek Ag (a,b) i Au (c,d) o grubości 35 nm osadzonych na podłożach szklanych z wykorzystaniem warstw zwilżających telluru (a,c) i selenu (b,d), zmierzone 3 dni po napyleniu [46]. W prawej kolumnie znajdują się profile gęstości warstw metalicznych wyekstrahowane z modelu warstwowego. Warstwa metalu podzielona jest w modelu na 10 podwarstw z gradientowo zmienną gęstością. Podwarstwa nr 1 to ta na granicy z podłożem, a podwarstwa nr 10 to ta przy granicy metal/LiF. Należy zwrócić uwagę na skalę rzędnych wykresów przedstawiających profile gęstości – skala rozpoczyna się od $8 \frac{g}{cm^3}$ w przypadku Ag i $18 \frac{g}{cm^3}$ w przypadku Au.

Próbka	Średnia średnica ziaren (nm)	RMS chropowatości wyznaczony z pomiarów XRR (nm)
SiO ₂ /35 nm Ag/3 nm LiF	18	3,6
SiO ₂ /2 nm Ge/35 nm Ag/3 nm LiF	9	1,3
SiO ₂ /2 nm Te/35 nm Ag/3 nm LiF	12	1,6
SiO ₂ /2 nm Se/35 nm Ag/3 nm LiF	18,5	2,8
SiO ₂ /35 nm Au/3 nm LiF	30	0,8
SiO ₂ /2 nm Ge/35 nm Au/3 nm LiF	20	0,7
SiO ₂ /2 nm Te/35 nm Au/3 nm LiF	16	0,9
SiO ₂ /2 nm Se/35 nm Au/3 nm LiF	26,5	0,9

Tabela 6.6. Wyznaczone z pomiarów rentgenowskich wartości średniej średnicy ziaren i współczynnika RMS chropowatości powierzchni warstw Ag i Au o grubości 35 nm zwilżanych tellurem i selenem [46]. Dla porównania, podane są także wartości dla warstw osadzanych bezpośrednio na podłożu szklanym oraz zwilżanych germanem.



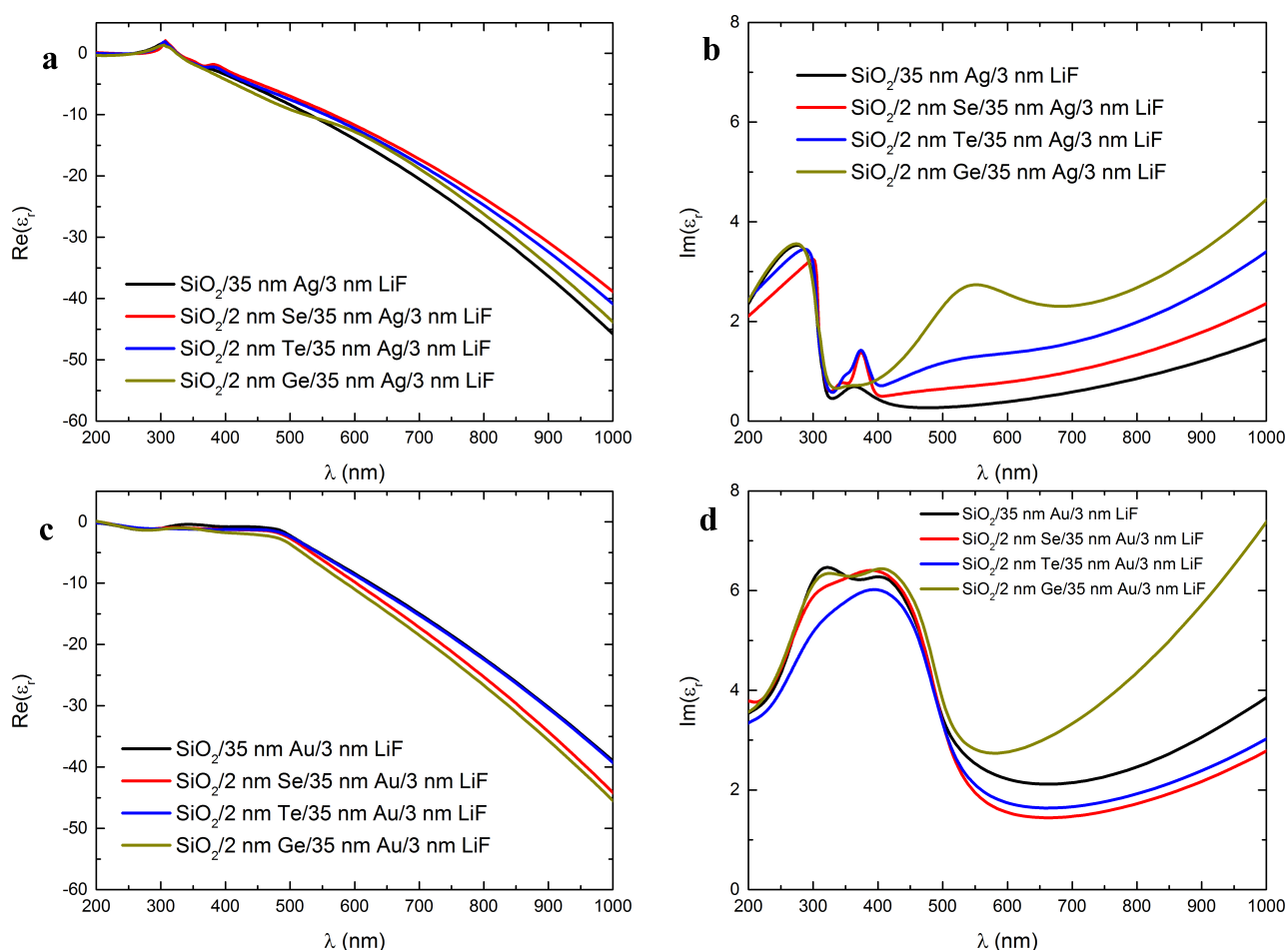
Rys. 6.38. Fragment widma XRD dla warstw Ag i Au o grubości 35 nm, osadzonych z wykorzystaniem warstw zwilżających Se i Te. Dla porównania, podane są także krzywe dla warstw niezwilżanych oraz zwilżanych germanem. Jako że na skalowanie intensywności może wpływać wiele czynników aparaturowych, obie krzywe są znormalizowane do maksimum intensywności zarejestrowanej w danym pomiarze. Krzywe są rozsunięte względem siebie (offset) o 0,6 dla czytelności. Współczynniki d_{gr} określające średni rozmiar ziaren wyliczone są na podstawie formuły Debye'a-Scherrera (1.15) na podstawie szerokości połówkowej pików przy $38,2^\circ$ [40, 43, 46]. Warto zwrócić uwagę, że maksima pików dyfrakcyjnych dla metali zwilżanych tellurem lub selenem przypadają dla kąta o $0,2^\circ$ stopnia większego niż w przypadku warstw niezwilżanych lub zwilżanych germanem, co może świadczyć o występowaniu mikronapreżeń.

Zmierzone po 3 dniach od napylenia warstwy złota zwilżane zarówno tellurem jak i selenem charakteryzują się wzrastającą gęstością wraz z odległością od podłoża – zupełnie inaczej niż w przypadku stosowania warstw zwilżających Ge. Wątpliwym jest, by było to wynikiem segregacji, zważywszy na to, że od napylenia minęły tylko trzy dni. Dużo bardziej prawdopodobne, że jest to objaw naprężeń na ziarnach Au, relaksujących wraz z odległością od granicy Au/podłoże. Ponieważ energia powierzchniowa zarówno telluru jak i selenu jest jeszcze mniejsza niż energia powierzchniowa SiO_2 , wzrost Au na warstwie Te lub Se zapewne występuje w modzie wyspowym Volmera-Webera. Dodatkowo, atomy telluru i selenu mają tendencję do krystalizacji w układach krystalograficznych o niższej symetrii niż kubiczna dla Ag i Au – tellur krystalizuje w grupie $P3_121$ w układzie trygonalnym, a selen w grupie $P1\frac{2_1}{c}1$ w układzie jednoskośnym [201]. Może to przyczyniać się do występowania naprężeń na ziarnach metalu, obecnych już w trakcie wzrostu warstwy metalicznej. Naprężenia takie będą relaksować poprzez formowanie granic ziaren już w początkowym etapie procesu napyłania metalu. W miarę oddalania się od podłoża, atomy metalu coraz mniej czują naprężenie pochodzące od warstwy Te lub Se i dlatego liczba granic ziaren jest mniejsza, co objawia się rosnącą gęstością warstwy metalu [46]. Sytuacja w przypadku warstw srebra jest nieco mniej wyrazista – dla warstwy Ag zwilżanej tellurem gęstość wciąż rośnie wraz z odległością od podłoża, ale różnica pomiędzy gęstością przy podłożu oraz gęstością przy powierzchni jest niewielka – zaledwie o $0,35 \frac{g}{cm^3}$, można zatem uznać, że profil gęstości tej warstwy jest prawie płaski. Warstwa Ag zwilżana selenem ma nawet malejący profil gęstości,

jednakże nie oznacza to sytuacji analogicznej jak dla warstwy Ag zwilżanej germanem. Zwilżanie warstw Ag tellurem lub selenem zdecydowanie podnosi ich chropowatość w stosunku do warstw zwilżanych germanem. O ile w przypadku warstwy zwilżającej telluru wzrost ten wynosi tylko 23%, to w przypadku warstwy zwilżającej selenu wzrost jest ponad dwukrotny. Co więcej, stosowanie warstwy zwilżającej z selenu praktycznie nie redukuje średniego rozmiaru ziaren w stosunku do warstwy niezwilżanej zarówno w przypadku warstwy Ag jak i Au. Można zatem wnioskować, że poszerzenie pików dyfrakcyjnych nie pochodzi od skończonych rozmiarów ziaren metalu, a raczej od mikronapreżeń na tych ziarnach, zmieniających lokalnie stałą sieci. Zmiana stałej sieci powoduje delikatne przesunięcie pików dyfrakcyjnych w przestrzeni kątowej. Złożenie wielu sygnałów o różnych, lecz niewielkich przesunięciach kątowych względem siebie, daje złudzenie występowania jednego pików o większej szerokości. Biorąc powyższe pod uwagę, można stwierdzić, że stosowanie zarówno nanowarstw selenu jak i telluru nie prowadzi do zjawiska zwilżania podłoża dla warstw Ag i Au, ze względu na wprowadzanie mikronapreżeń na ziarnach metalicznych na granicy z podłożem. Efekt ten jest silny dla warstw Au zwilżanych Se i Te oraz warstwy Ag zwilżanej Se, natomiast dla warstwy srebrnej zwilżanej tellurem efekt ten jest mniejszy.

Jeżeli na ziarnach metalu rzeczywiście występują naprężenia, powinno być to widoczne w zmierzonych elipsometrycznie krzywych przenikalności warstw metalowych. Ponieważ naprężenia zmieniają lokalnie stałą sieci, zmieniają także długości – a czasami nawet kierunek – wektorów rozpinających przestrzeń odwrotną, a tym samym zmieniają nieco kształt strefy Brillouina. W rezultacie zmianom tym mogą towarzyszyć zmiany w intensywności przejść międzypasmowych w różnych punktach strefy Brillouina. Dla izotropowych naprężeń, intensywności wszystkich pików związanych z przejściami międzypasmowymi powinny rosnąć lub maleć jednakowo – w zależności od materiału i rodzaju naprężeń – więc stosunek intensywności pików pochodzących od przejść międzypasmowych powinien być stały. Dla naprężeń anizotropowych, stosunek ten może się zmieniać. W szczególnym przypadku, gdy naprężenia w jednym kierunku są ściskające a w innym rozciągające, natężenie pików odpowiedzialnych za przejścia międzypasmowe w jednym punkcie strefy Brillouina może maleć, a jednocześnie natężenie pików odpowiedzialnych za przejścia międzypasmowe w innym punkcie strefy Brillouina może rosnąć. Właśnie takie zjawisko potwierdzają pomiary elipsometryczne warstw Ag i Au zwilżanych warstwami Se i Te, co jest zilustrowane na Rys. 6.39 [46].

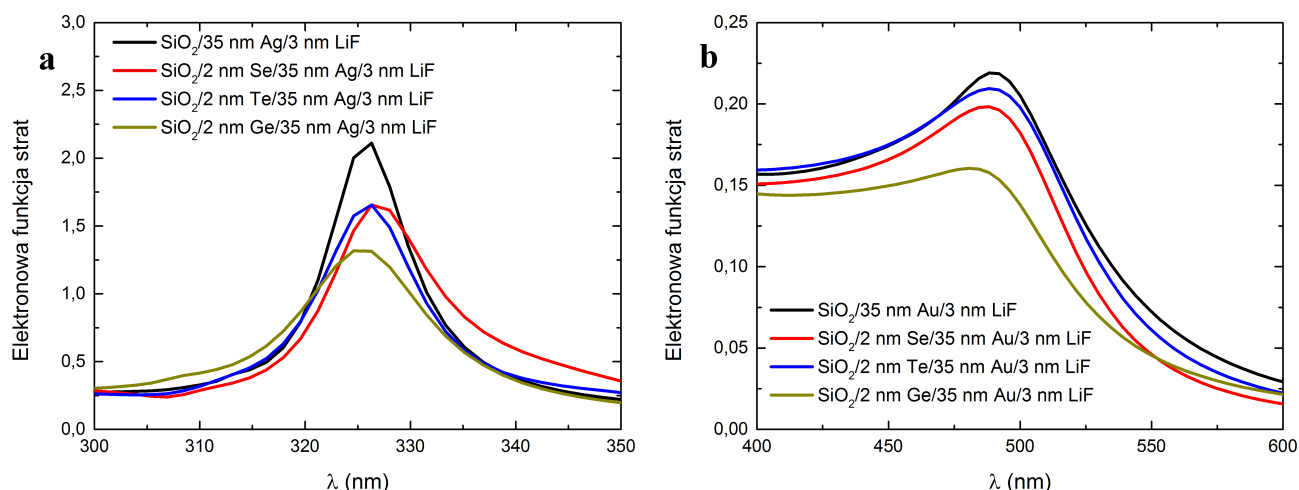
W wypadku zwilżanych tellurem i selenem warstw Ag (Rys. 6.39a,b), intensywność pików pochodzących od przejść międzypasmowych w punkcie L strefy Brillouina (pik Lorentzowski przypadający dla długości fali w zakresie 325-400 nm) znacząco rośnie, podczas gdy intensywność pików pochodzących od przejść międzypasmowych w punkcie X strefy Brillouina (asymetryczny pik przypadający dla długości fali poniżej 325 nm) maleje. Ponieważ nośniki w punkcie X mają ujemną masę efektywną wzdłuż kierunku X- Γ i dodatnią wzdłuż dwóch pozostałych kierunków X-L i X-K, natomiast nośniki w punkcie L mają ujemną masę efektywną wzdłuż kierunków L-X i L-K a dodatnią w kierunku L- Γ [161, 202], to w przypadku anizotropowych naprężeń na sieci rzeczywistej, anizotropowo powinien zmieniać się też kształt strefy Brillouina. Z tego właśnie powodu intensywność jednego z tych pików odpowiedzialnych za przejścia międzypasmowe rośnie, a intensywność drugiego maleje. Znaczący wzrost intensywności pików pochodzących od przejść międzypasmowych w punkcie L strefy Brillouina ujawniło drugi komponent oscylatora przypadający w tym przedziale widmowym. Potwierdza to hipotezę postawioną podczas analizy wartości przenikalności warstw Ag w rozdziale 4, mówiącą, że pik przypadający dla długości fal w przedziale 325-400 nm ma podwójne pochodzenie – przejścia międzypasmowe w punkcie L strefy Brillouina oraz plazmony wzbudzone na detalach (chropowatości) powierzchni. W przypadku warstw Au sytuacja przedstawia się analogicznie – stosunek intensywności pików pochodzących od przejść międzypasmowych ulega zmianie co świadczy o anizotropowych naprężeniach na ziarnach Au



Rys. 6.39. Zmierzona 13 dni po napyleniu część rzeczywista (a,c) oraz urojona (b,d) współczynnika przenikalności względnej warstw Ag (a,b) i Au (c,d) o grubości 35 nm, napyłanych na podłoża SiO₂ z wykorzystaniem warstw zwilżających Se (czerwone krzywe) i Te (niebieskie krzywe) [46]. Dla porównania, wykreślone są także krzywe dla warstw niezwilżanych (czarne krzywe) oraz zwilżanych germanem (jasne, żółtozielone krzywe).

W widmie przenikalności warstw Au (Rys. 6.39c,d) nie widać żadnych charakterystycznych oznak procesu segregacji. Nie obserwuje się ani dodatkowego pik absorpcyjnego pochodzącego od wzbudzenia plazmonów zlokalizowanych na otoczonych dielektrykiem ziarnach Au. Brak również zwiększonych wartości części urojonej przenikalności w długofalowej części widma, zdominowanej przez człon Drudego, co jest typowym efektem związanym z obecnością obcych atomów w granicach ziaren stanowiących centra rozpraszające transport elektronów. Natomiast w przypadku warstw Ag (Rys. 6.39a,b), oba efekty są dobrze obserwowalne. Zarówno w przypadku warstwy srebrnej zwilżanej selenem jak i tellurem, obecny jest dodatkowy pik absorpcyjny w widmie przenikalności, pochodzący najprawdopodobniej od wzbudzenia plazmonów zlokalizowanych na otoczonych tellurem lub selenem ziarnach Ag. Wkład do części urojonej przenikalności wynikający z członu Drudego również jest większy niż dla warstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu SiO₂. Świadczy to najprawdopodobniej o występowaniu migracji atomów półprzewodnika w granicach ziaren metalu zarówno w przypadku warstwy srebra zwilżanej selenem, jak i warstwy srebra zwilżanej tellurem. Oba związane z migracją efekty są jednak słabsze dla warstw Ag zwilżanych selenem i tellurem niż dla warstw Ag zwilżanych germanem. Sugeruje to dużo wolniej zachodzący proces migracji w przypadku telluru i selenu niż w przypadku germanu. Ponieważ jednak każdy z tych materiałów (Ge, Te i Se) charakteryzuje się inną wartością własnego współczynnika przenikalności, porównywanie szybkości migracji na podstawie intensywności pików segregacyjnych czy wkładu od członu Drudego nie jest słuszne. Jak wspomnieliśmy jednak w rozdziale 6.2, można do takiego porównania użyć stosunku wartości elektronowej funkcji strat w maksimum przypadającym w pobliżu częstości plazmowej metalu - im mniejsza wartość w maksimum, tym więcej atomów niemetalu przemigrowało w danym czasie w okolice powierzchni.

Z pomiarów wykonanych w podobnym czasie po napyleniu można zatem wnioskować o szybkości procesu segregacji w różnych próbkach.



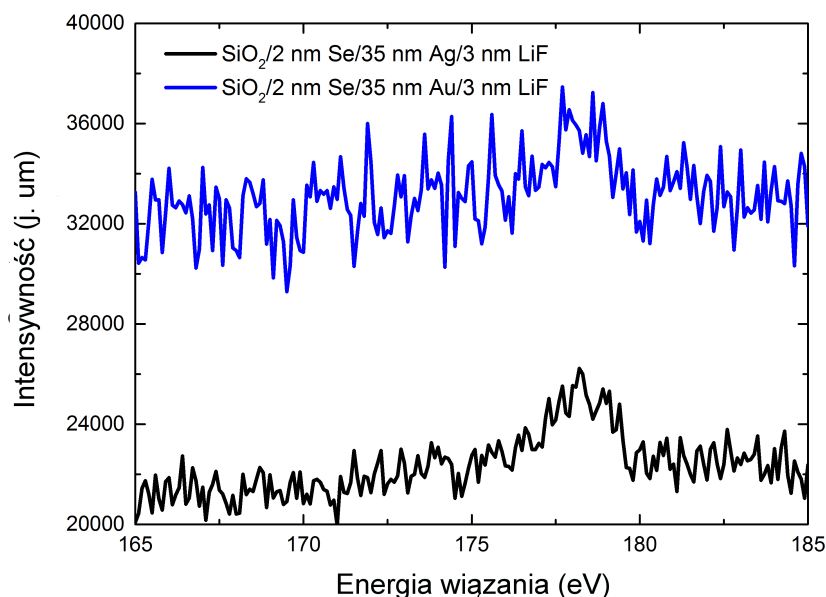
Rys. 6.40. Obliczona z równania (6.2) na podstawie wartości przenikalności zaprezentowanych na Rys. 5.33 elektronowa funkcja strat dla warstw Ag (a) oraz Au (b) o grubości 35 nm, osadzonych na podłożu szklane bezpośrednio (czarne krzywe) lub z wykorzystaniem warstw zwilżających Se (czerwone krzywe), Te (niebieskie krzywe) i Ge (jasne, żółtozielone krzywe) [46].

Rys. 6.40 [46] przedstawia obliczoną na podstawie równania (6.2) zależność elektronowej funkcji strat od długości fali padającego na próbkę promieniowania elektromagnetycznego. W przypadku próbek srebrnych zwilżanych selenem i tellurem intensywność pików związanego z częstotliwością plazmową jest podobna i znacznie mniejsza niż dla próbki niezwilżanej – co najprawdopodobniej świadczy o zachodzącym procesie migracji ku powierzchni, postępującym w podobnym tempie zarówno dla telluru jak i dla selenu. Intensywność tych pików jest jednakże większa niż intensywność pików dla warstwy Ag zwilżanej germanem, dla pomiarów wykonanych w podobnym okresie po napyleniu – oznacza to, że selen i tellur migrują ku powierzchni srebra wolniej niż german [46]. Sytuacja dla złota wygląda podobnie – german w złocie migruje szybko (najniższa wartość w maksimum; natomiast w przypadku selenu i telluru wartości są niewiele mniejsze od wartości dla próbki niezwilżanej, tak więc jeżeli segregacja ku powierzchni postępuje to najprawdopodobniej bardzo powoli.

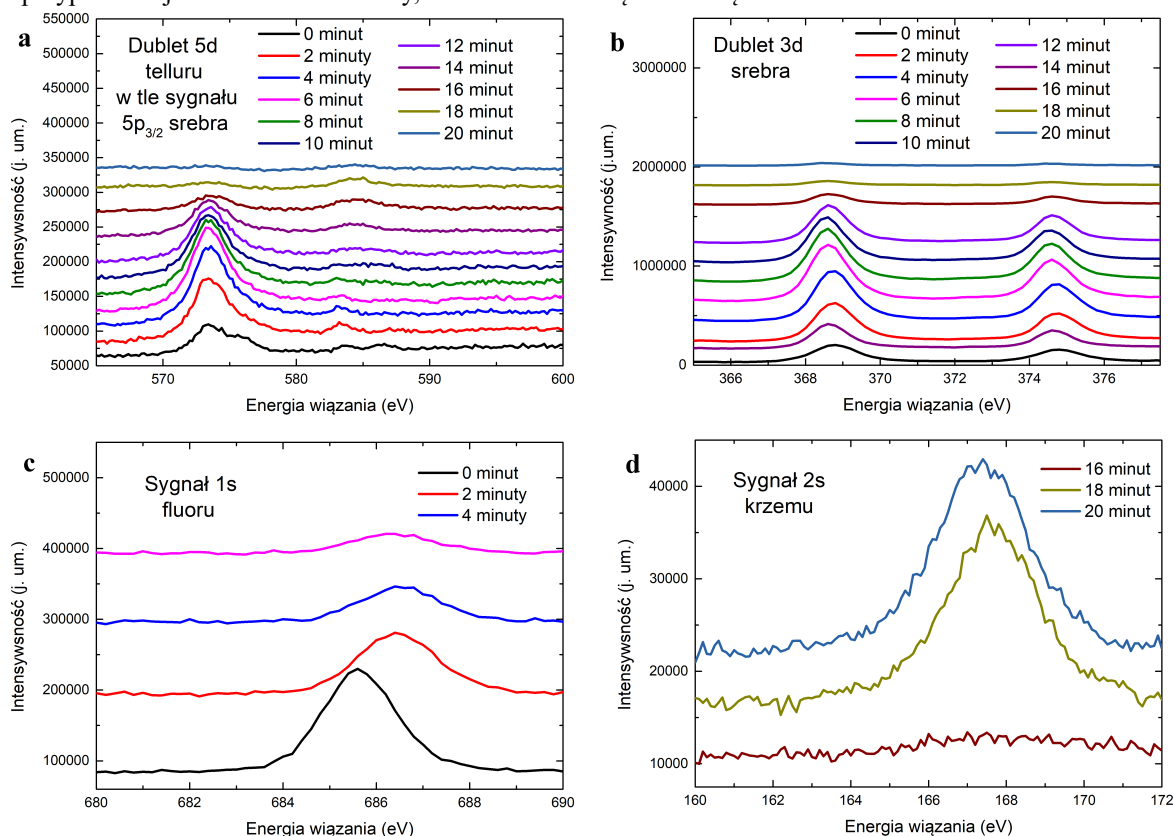
Fakt, że migracja atomów Te i Se ku powierzchni warstw Ag i Au zachodzi dużo wolniej niż migracja atomów Ge wynika najprawdopodobniej z anizotropowych naprężeń na ziarnach metalu osadzonych na warstwach Se i Te. Jak pokazują wyniki XRR (Rys. 6.37), najwięcej granic ziaren, pustek oraz punktów wielostyku charakteryzujących się dużą ilością pozycji dostępnych dla atomów mniejszościowych – znajduje się na granicy metal/podłoże. W związku z tym układ, w którym atomy Te i Se pozostają na tej granicy powinien charakteryzować się dużą entropią [46]. Zysk energetyczny procesu segregacji Te lub Se w kierunku powierzchni jest najprawdopodobniej dużo mniejszy niż w przypadku germanu – stąd mniejsza szybkość migracji ku powierzchni

Aby ustalić, czy obserwowana migracja atomów Te i Se w nanowarstwach srebra i złota to wynik segregacji czy dyfuzji, konieczne jest wykonanie badań XPS i analiza dystrybucji atomów mniejszościowych w próbce. Dystrybucja jednorodna lub z przewagą atomów mniejszościowych na granicy metal/podłoże będzie świadczyła o dyfuzji, natomiast jeżeli większość atomów mniejszościowych po pewnym czasie rezyduje na powierzchni warstwy metalu, świadczy to o segregacji. Niestety, w przypadku warstw metali zwilżanych selenem pełna analiza jest problematyczna. Główny pik Se 3d w widmie XPS występuje dla tej samej energii, co pik Au 5p_{3/2} jak również Ag 4p_{3/2}. W związku z tym wnioskowanie o występowaniu selenu musi być wykonane w oparciu o pik Augera Se_{LM} [46]. Niestety, choć występowanie tego pików w widmie XPS zebrany z powierzchni warstw zarówno Ag jak i Au jest wyraźnie obserwowalne, to ze względu na duże zaszumienie sygnału (zob. Rys. 6.41) oraz niski współczynnik czułości techniki XPS dla atomów

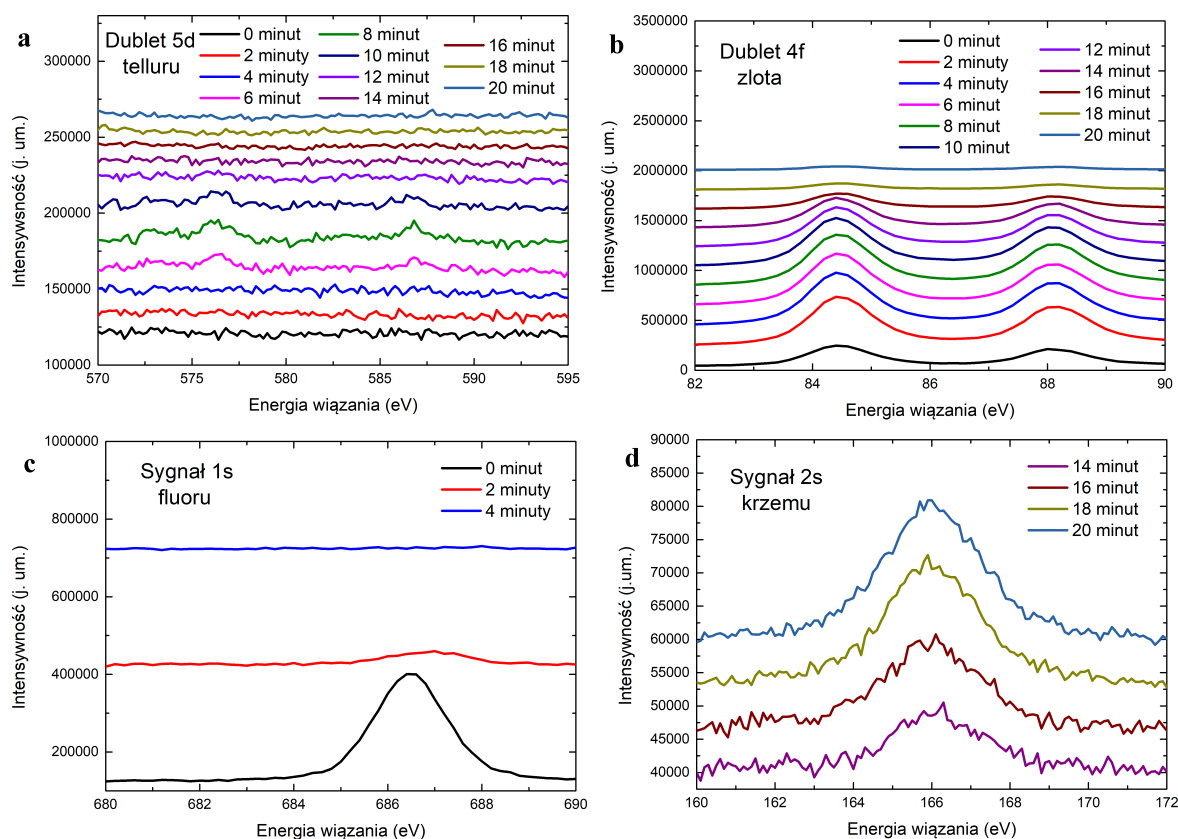
selenu, trudno dokonać poprawnej ilościowej analizy i wykreślić miarodajną krzywą koncentracji [46]. Z tego powodu kwestia odpowiedzi na pytanie, czy selen obecny na powierzchni warstw Ag i Au przemieszczał się tam w wyniku dyfuzji czy segregacji, musi pozostać nierozstrzygnięta.



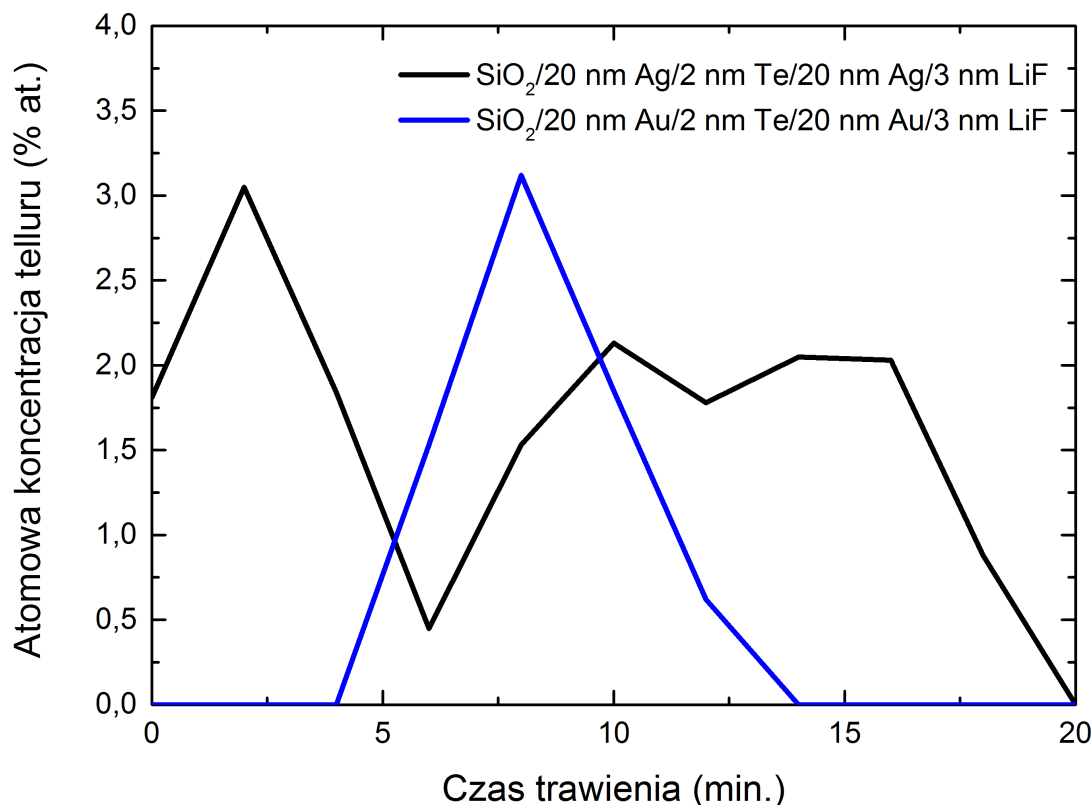
Rys. 6.41. Fragment widma XPS zebranego z powierzchni warstwy Ag (czarna krzywa) i Au (niebieska krzywa) o grubości 35 nm, osadzonych na podłożach szklanych z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Se [46]. Pik Augera Se_{LMM} , dla którego maksimum powinno przypadać przy 178 eV jest widoczny zarówno w przypadku warstwy Ag jak i Au, jednak w obu przypadkach jest mocno zaszumiony, co utrudnia analizę ilościową.



Rys. 6.42. Najważniejsze sygnały XPS dla próbki $\text{SiO}_2/20 \text{ nm Ag}/2 \text{ nm Te}/20 \text{ nm Ag}/3 \text{ nm LiF}$, dla różnych czasów trawienia, zmierzone 30 dni po wytworzeniu próbki. a – dublet 5d telluru (pik przypadający dla 576 eV przekrywa się z sygnałem $5d_{3/2}$ srebra przypadającym dla 574 eV), b – dublet 3d srebra, c – sygnał 1s fluoru, d – sygnał 2s krzemu. Krzywe na wszystkich częściach wykresu są rozsunęte względem siebie (offset) o różne wartości dla czytelności. W zależności od trawionego materiału i jego składu, 1 minuta trawienia jonami argonu odpowiada usunięciu 2-3 nm grubości warstwy.



Rys. 6.43. Najważniejsze sygnały XPS dla próbki $\text{SiO}_2/20 \text{ nm Ag}/2 \text{ nm Te}/20 \text{ nm Ag}/3 \text{ nm LiF}$, dla różnych czasów trawienia, zmierzone 30 dni po wytworzeniu próbki. a – dublet 5d telluru, b – dublet 4f złota, c – sygnał 1s fluoru, d – sygnał 2s krzemu. Krzywe na wszystkich częściach wykresu są rozsunięte względem siebie (offset) o różne wartości dla czytelności. W zależności od trawionego materiału i jego składu, 1 minuta trawienia jonami argonu odpowiada usunięciu 2-3 nm grubości warstwy.



Rys. 6.44. Atomowa koncentracja telluru w warstwie kanapkowej Ag (czarna krzywa) oraz Au (niebieska krzywa) wyznaczona na podstawie widm XPS zebranych 20 dni po napyleniu warstwy, w zależności od czasu trawienia próbki jonami argonu [46]. Krzywa powstała przez połączenie punktów odpowiadających pomiarom XPS wykonanym co 2 minuty trawienia.

Względna czułość techniki XPS na atomy telluru jest większa niż na atomy selenu, ze względu na ich zdecydowanie większą masę. Ponadto, choć jeden z sygnałów w dublecie 5d telluru (przypadający dla energii 576 eV) przekrywa się z sygnałem 5p_{3/2} srebra, to drugi sygnał (przypadający dla 586 eV) nie jest zdegenerowany i analiza ilościowa jest prostsza niż w przypadku selenu – choć ze względu na niską intensywność trudniejsza niż w przypadku germanu. Rys. 6.42 i 6.43 przedstawiają fragmenty widma XPS w pobliżu najważniejszych pików dla różnych czasów trawienia, dla próbek SiO₂/20 nm Ag/2 nm Te/20 nm Ag/3 nm LiF oraz SiO₂/20 nm Au/2 nm Te/20 nm Au/3 nm LiF. Wykreślone na podstawie przedstawionych na Rys. 6.42 i 6.43 pików krzywe koncentracji atomów telluru w badanych strukturach zilustrowane są na Rys. 6.44.

Pomiary XPS próbki Au/Te/Au, w której warstwa 2 nm telluru rozdziela warstwy złota, nie widać żadnych efektów segregacji. Punkty na krzywej odpowiadające 6-10 minutom trawienia reprezentują środkową część próbki – zdecydowana większość atomów telluru jest wykrywana właśnie dla 8 minuty trawienia jonami argonu, a zatem atomy Te znajdują się dokładnie tam, gdzie zostały napyłone. Natomiast koncentracja telluru na obu granicach (Au/LiF oraz Au/podłoże) jest zerowa, co świadczy o braku – lub o niezwykle powolnej – dyfuzji. Stanowi to potwierdzenie wyników z pomiarów optycznych, w których nie było widać dowodów segregacji.

Tymczasem dla warstwy Ag/Te/Ag, w której 2 nm telluru zostały osadzone pomiędzy dwiema warstwami Ag krzywa koncentracji ma zaskakujący przebieg. Pośrodku próbki – czyli tam gdzie tellur był początkowo osadzony występuje minimum koncentracji telluru, natomiast na obu granicach (Ag/LiF oraz Ag/podłoże) znajdują się jego znaczące ilości. Nie może to być wynikiem dyfuzji, gdyż w jej wyniku koncentracja telluru powinna być jednorodna na całej głębokości warstwy lub przynajmniej największa w jej środku. Musi to być więc wynikiem segregacji. Jednakże, profil ten różni się od profilu koncentracji germanu w wielowarstwie Ag/Ge/Ag (Rys. 6.9). Jest tak dlatego, że wielowarstwie z germanem, atomy germanu znajdują się pomiędzy dwiema różnymi pod względem krystaliczności warstwami Ag – dolna warstwa ma płaski profil gęstości, podczas gdy górna - malejący. Jak wytłumaczono w poprzednich rozdziałach, ze względów termodynamicznych atomy Ge będą w takiej sytuacji migrować ku powierzchni warstwy górnej, z powodu niższej energii aktywacji skoku atomowego w kierunku powierzchni niż w kierunku przeciwnym. W przypadku wielowarstwy Ag/Te/Ag, atomy telluru znajdują się pomiędzy dwiema podobnymi do siebie warstwami srebra – obie warstwy Ag charakteryzują się płaskim lub prawie płaskim profilem gęstości (por. Rys. 6.2a i Rys. 6.37a). Z tego względu migracja atomów Te do obu powierzchni granicznych jest równie korzystna energetycznie i właśnie takie zjawisko jest obserwowane [46].

Podsumowując niniejszy podrozdział można stwierdzić, że:

- stosowanie warstwy zwilżającej Si nie wpływa w istotny sposób ani na krystaliczność ani na właściwości optyczne warstw Ag i Au,
- stosowanie warstw zwilżających Se i Te wprowadza anizotropowe naprężenie w warstwach metalu,
- atomy Se migrują ku powierzchni warstw Ag i Au, jednak ze względu na ograniczenia pomiarowe trudno powiedzieć czy w wyniku dyfuzji czy segregacji,
- atomy Te nie segregują w warstwach Au, natomiast segregują w warstwach Ag, nie rozróżniając górnej powierzchni granicznej od dolnej w strukturach kanapkowych.

Wyniki zawarte w powyższym rozdziale potwierdzają – w odniesieniu do telluru – treść pierwszych dwóch tez badawczych:

- osadzanie nanowarstw metali plazmonicznych na podłoża szklane lub krzemowe z wykorzystaniem warstw zwilżających germanu lub telluru w taki sposób wpływa na strukturę krystaliczną metali, że kierunkuje to proces segregacji atomów z warstw zwilżających w stronę powierzchni metalu,
- atomy półprzewodnika obecne wskutek segregacji na granicach ziaren metalu, silnie wpływają na oporność oraz właściwości optyczne warstw plazmonicznych, między innymi poprzez umożliwienie wzbudzenia zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych.

Rozdział 7

Podsumowanie

W pierwszych trzech rozdziałach niniejszej rozprawy zawarte zostało wprowadzenie w problematykę pracy oraz omówienie podstawowych zagadnień fizyki ciała stałego, optyki oraz chemii powierzchni. W rozdziale czwartym omówione zostały właściwości optyczne nanowarstw Ag i Au osadzanych na podłoża szklane. W rozdziale piątym opisane zostały techniki i układy wykorzystane do wytworzenia i charakteryzacji próbek omawianych w niniejszej rozprawie. W rozdziale szóstym przedstawione zostały wyniki badań strukturalnych świadczące o segregacji atomów germanu w nanowarstwach srebra i złota oraz atomów telluru w nanowarstwach srebra. Przedstawiony został także wpływ zjawiska segregacji na właściwości optyczne takich nanowarstw.

7.1 Wnioski

Stosowanie germanu w charakterze materiału zwilżającego zarówno dla srebra jak i dla złota, powoduje, iż nanowarstwy tych metali charakteryzują się malejącą gęstością oraz zmniejszającym się rozmiarem ziaren wraz z odległością od podłoża. To z kolei skutkuje szybką segregacją atomów germanu przez granice ziaren metalu w kierunku powierzchni. Atomy germanu obecne w granicach ziaren Ag lub Au intensywnie wpływają na właściwości optyczne warstw tych metali. W widmie przenikalności pojawia się dodatkowy rezonans absorpcyjny pochodzący od wzbudzenia plazmonów zlokalizowanych na otoczonych germanem ziarnach metalu, który w urojonej części przenikalności objawia się jako maksima w przedziale widmowym od 400 do 700 nm dla Ag i od ok. 600 do nawet 3000 nm dla Au. Intensywność i położenie tych maksimów zależy od proporcji germanu do metalu w danym układzie i ewoluuje w czasie, w miarę jak proces segregacji postępuje. Kinetykę procesu segregacji daje się kontrolować np. poprzez wygrzewanie próbek w różnych warunkach. W strukturach mieszanych, w których obecne są zarówno warstwy Ag jak i warstwy Au, atomy germanu łatwiej segregują w warstwach złota, z powodu większej wartości modułu sprężystości objętościowej złota niż srebra oraz większej różnicy energii powierzchniowych $\gamma_{Ge} - \gamma_{Au}$ niż $\gamma_{Ge} - \gamma_{Ag}$.

Wykorzystanie warstwy zwilżającej z telluru daje podobne efekty, ale jedynie dla srebra, w którym segregacja Te przebiega wolniej niż segregacja germanu. Wynika to z większej różnicy energii powierzchniowych $\gamma_{Te} - \gamma_{Ag}$ niż $\gamma_{Ge} - \gamma_{Ag}$. Ponadto tellur krystalizuje w trygonalnym układzie krystalograficznym, który charakteryzuje się niższą symetrią niż układ kubiczny, w którym krystalizuje srebro. W związku z tym, zwilżanie srebra tellurem powoduje wprowadzenie niewielkich anizotropowych naprężeń w warstwach Ag. Z tego powodu warstwa Ag wzrastana na tellurze charakteryzuje się bardziej płaskim profilem gęstości niż warstwa wzrastana na germanie, co przekłada się na wolniejszą segregację telluru w srebrze. Dzięki temu, migracja atomów Ge i Te przebiega w różny sposób w wielowarstwach typu metal/półprzewodnik/metal. Podczas gdy atomy Ge segregują tylko do powierzchni warstwy górnej, Te segregują zarówno do powierzchni, jak i do granicy z podłożem.

7.2 Udowodnione tezy badawcze

W rozdziale 6.1 przedstawiono wyniki pomiarów rentgenowskich, które świadczą o strukturze warstw Ag nanoszonych na warstwy zwilżające Ge – gęstość tych warstw maleje wraz odległością od podłoża. Dla takich warstw, zaobserwowano szybką i intensywną segregację atomów Ge w kierunku powierzchni warstw srebrnych, nawet w przypadku wielowarstw Ag/Ge/Ag. W rozdziale 5.3 zaobserwowano taką samą korelację w przypadku struktur zawierających warstwy złota napyłane na warstwy zwilżające Ge. W rozdziale 6.5 pokazano natomiast, że warstwy Ag osadzone na warstwach zwilżających Te mają bardziej płaski profil gęstości od warstw Ag nanoszonych na warstwy zwilżające Ge. Oznacza to, że atomy Te segregują do powierzchni warstw Ag wolniej niż atomy Ge, a ponadto, w wielowarstwach Ag/Te/Ag segregacja telluru zachodzi zarówno w kierunku powierzchni struktury, jak i podłoża. Gęstość warstw Au nanoszonych na warstwy zwilżające Te, zwiększa się wraz z odległością od podłoża i w takich strukturach nie obserwuje się segregacji. A zatem, pierwsza teraz badawcza, która sformułowana we wstępie brzmiała:

- Osadzanie nanowarstw metali plazmonicznych na podłoża SiO₂ lub Si z wykorzystaniem warstw zwilżających Ge lub Te w taki sposób wpływa na strukturę metali, że kierunkuje to proces segregacji atomów z warstw zwilżających w stronę powierzchni metalu

została dowiedziona w przypadku germanowych warstw zwilżających, natomiast dla tellurowych warstw zwilżających wymaga uszczegółowienia. Osadzanie nanowarstw Ag z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Te w taki sposób wpływa na strukturę Ag, że w wielowarstwach Ag/Te/Ag atomy segregują nie tylko w kierunku powierzchni górnej warstwy Ag, ale także w kierunku podłoża. Ponadto osadzanie nanowarstw Au z wykorzystaniem warstwy zwilżającej Te w taki sposób wpływa na strukturę Au, że nie obserwuje się zjawiska segregacji atomów telluru w warstwie złota.

W rozdziale 6.1 pokazano, że w widmach przenikalności struktur, w których atomy germanu wysegregowały w kierunku powierzchni warstw Ag, obserwuje się dodatkowy rezonans absorpcyjny, który ewoluuje w czasie, w miarę postępu procesu segregacji, co wpływa na kształt krzywej transmisji przez takie struktury. W rozdziale 6.3 zostało to potwierdzone dla warstw Au nanoszonych na warstwy zwilżające Ge, a w rozdziale 6.5 także dla warstw Ag nanoszonych na warstwy zwilżające Se i Te. Na podstawie pomiarów zawartych w niniejszej rozprawie oraz rozważań literaturowych [np. 190], zawnioskowano, że obserwowane w widmach przenikalności dodatkowe rezonanse absorpcyjne wynikają ze wzbudzenia plazmonów zlokalizowanych na otoczonych atomami półprzewodnika ziarnach metalu. Powyższe wyniki dowodzą sformułowanej we wstępie drugiej tezy badawczej:

- Atomy półprzewodnika obecne wskutek segregacji na granicach ziaren metalu, silnie wpływają na oporność powierzchniową oraz właściwości optyczne warstw plazmonicznych, między innymi poprzez umożliwienie wzbudzenia zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych.

W rozdziale 6.2 pokazano, że czynniki takie jak temperatura wygrzewania – a nawet sam fakt, czy wygrzewanie następuje w trakcie procesu czy też bezpośrednio po nim – wpływają na profil gęstości warstw srebrnych nanoszonych na warstwy zwilżające Ge, a przez to na szybkość procesu segregacji, co można zbadać za pomocą np. pomiarów optycznych. W rozdziale 6.3 zaprezentowano wyniki podobnych badań wykonanych dla warstw Au. Natomiast w rozdziale 6.4 przedstawiono wyniki dla struktur wielowarstwowych zawierających zarówno warstwy Ge, Ag oraz Au i pokazano, że w konfiguracji Ag/Ge/Au segregacja germanu ku powierzchni zachodzi szybciej niż w konfiguracji Au/Ge/Ag. Dowodzi to słuszności sformułowanej we wstępie trzeciej tezy badawczej:

- Zjawisko segregacji daje się kontrolować poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania warstw a także poprzez przetwarzanie końcowe (*ang. post-processing*).

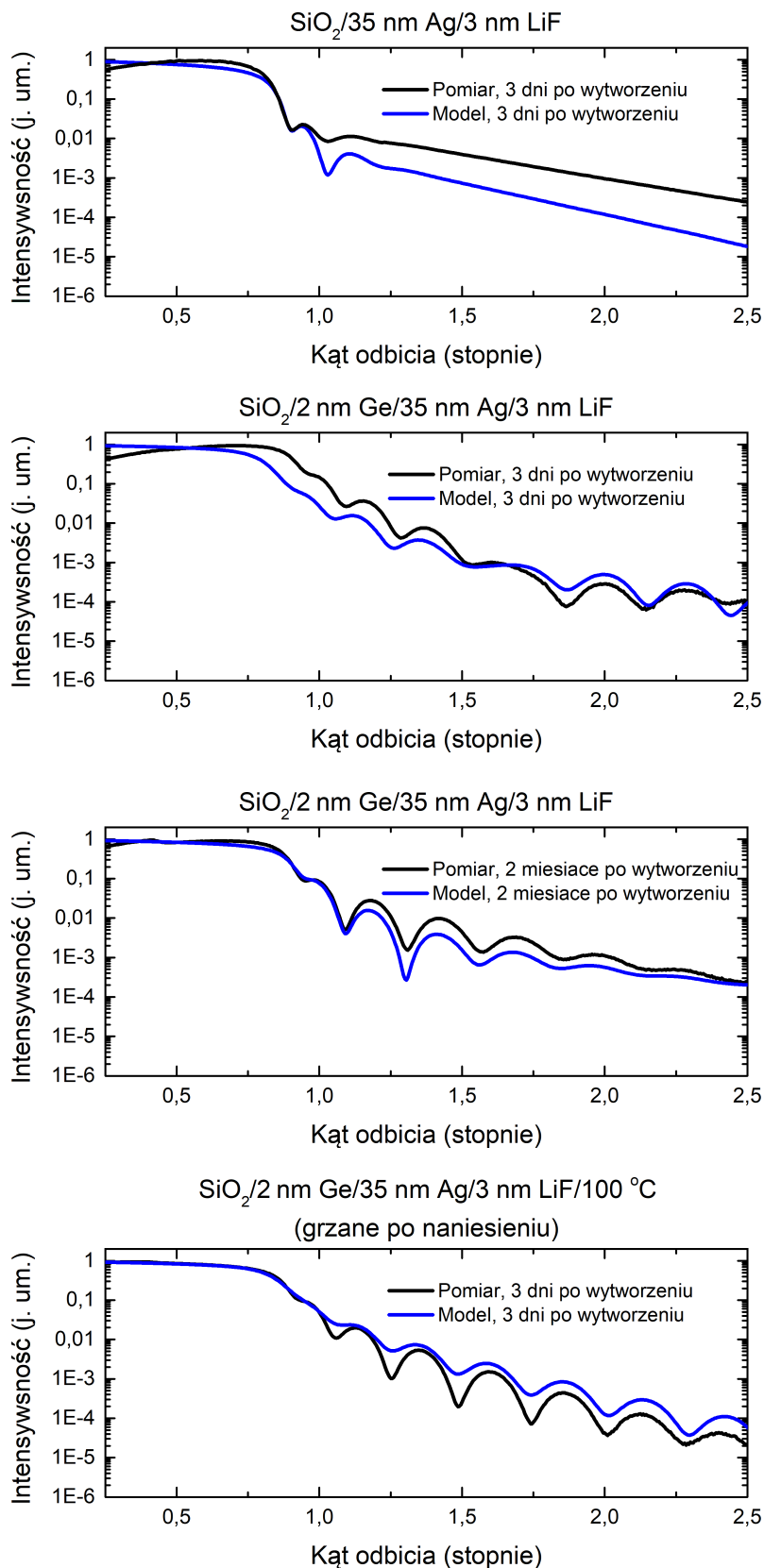
7.3 Perspektywy

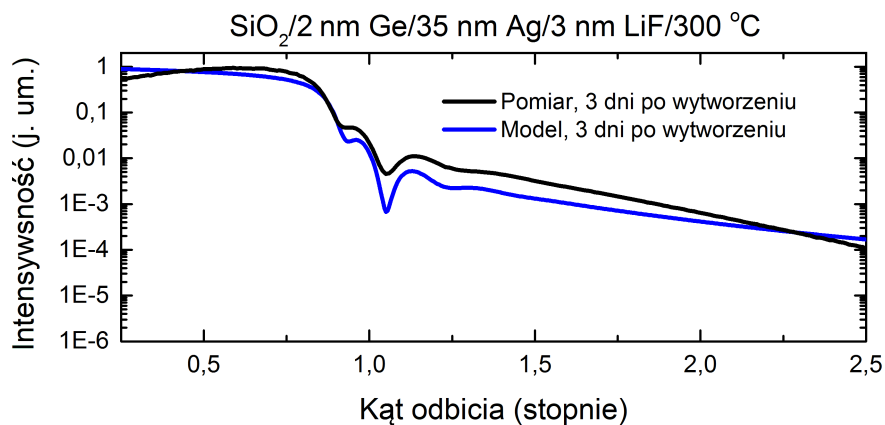
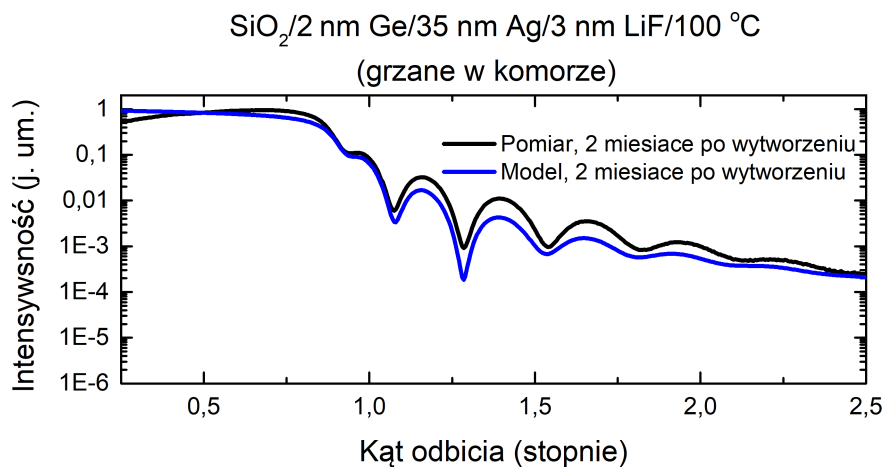
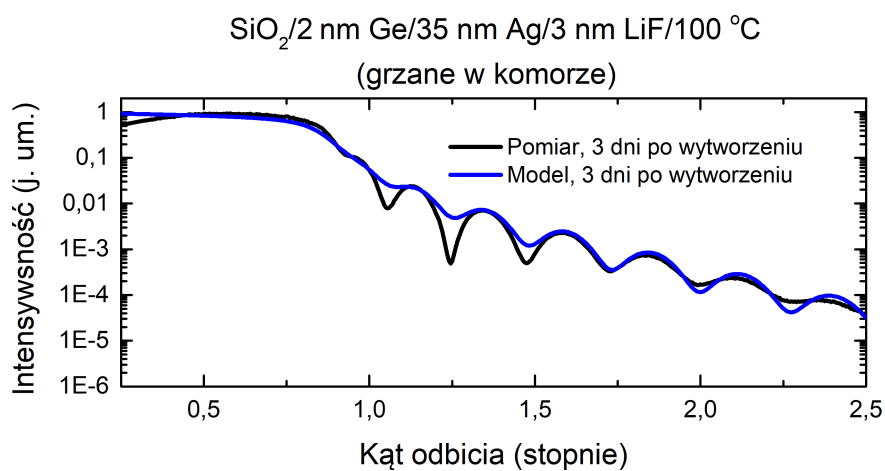
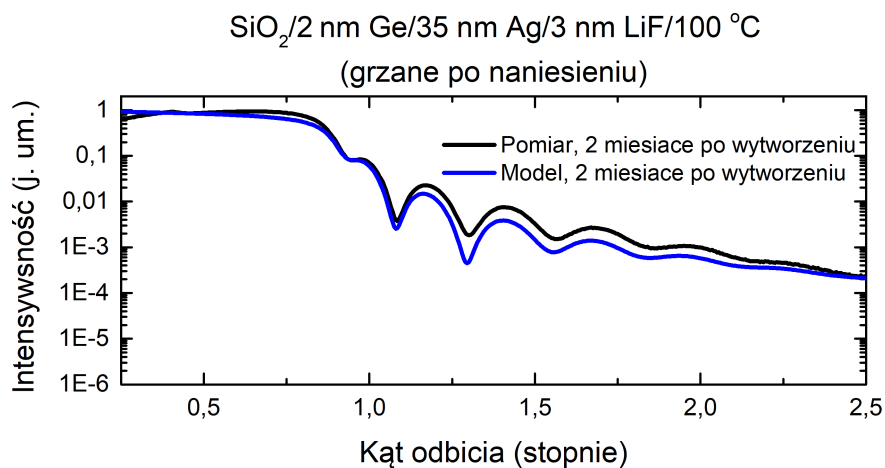
Niniejsza rozprawa dotyczy segregacji materiałów półprzewodnikowych w nanowarstwach metali plazmowych, w których obserwuje się silną ewolucję właściwości optycznych. Z pomiarów optycznych można wydobyć sporo informacji na temat zachodzących w takich próbkach procesów fizykochemicznych. Obserwowane w metalurgii i inżynierii materiałowej zjawisko segregacji zachodzi w wielu różnych typach materiałów objętościowych – metale segregują w metalach, dielektryki w dielektrykach, dielektryki w metalach i metale w dielektrykach. W szczególności dla metali podejmowane są próby usystematyzowania wiedzy na temat segregacji w materiałach objętościowych [203]. Jednakże proces segregacji – szczególnie w przypadku cienkich warstw – jest zbadany dla ograniczonej ilości układów. Jedną z perspektyw dalszej pracy jest badanie segregacji w nanostrukturach zawierających inne pierwiastki niż te omawiane w niniejszej rozprawie. W szczególności obiecujące jest zbadanie segregacji innych metali (np. Ni lub Cu) w metalach plazmowych – zastosowanie metali w charakterze warstw zwilżających dla innych metali daje nadzieję na poprawę parametrów procesu zwilżania oraz poprawę mechanicznych parametrów wytrzymałościowych, bez jednoczesnego pogorszenia parametrów optycznych i elektrycznych. Inną możliwą perspektywą rozwoju jest zbadanie wpływu procesu segregacji germanu, telluru lub innych pierwiastków na ewolucję parametrów wytrzymałościowych warstw Ag i Ag [192], gdyż materiały te często używane są w lustrach i ograniczenie ich poziomu zużycia miałooby znaczenie ekonomiczne. Ponadto, jak wspomniano w rozdziale 6.3, można wykorzystać wpływ postępującego procesu segregacji na właściwości optyczne warstw plazmowych, aby wytworzyć metamateriał o przenikalności bliskiej zeru w szerokim zakresie widmowym. W metamateriałach tego typu będzie możliwe modyfikowanie optycznej nieliniowości i transmisji [190].

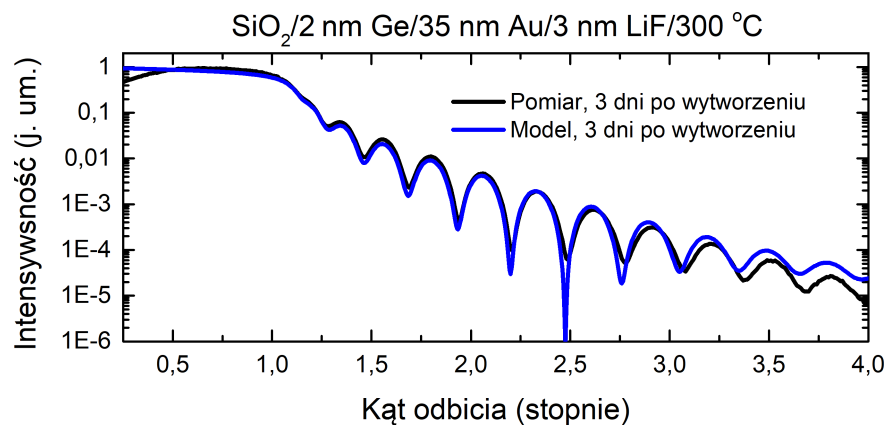
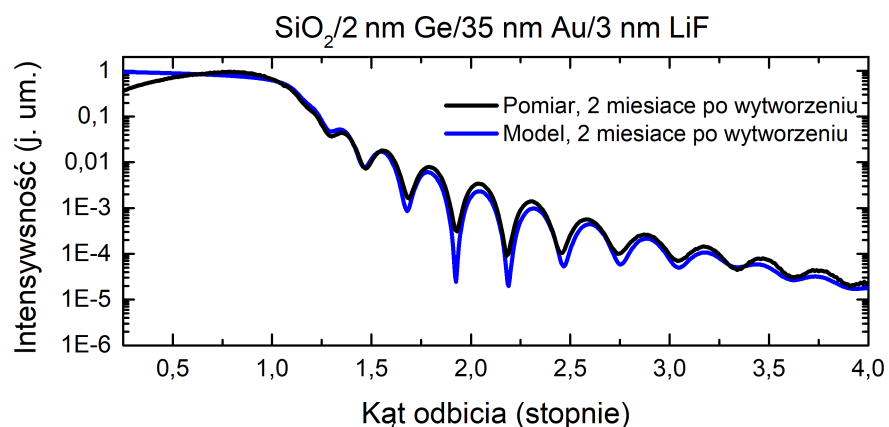
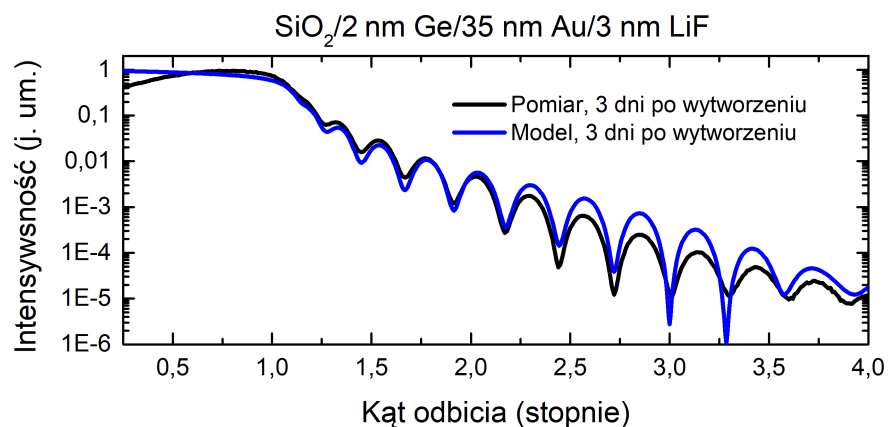
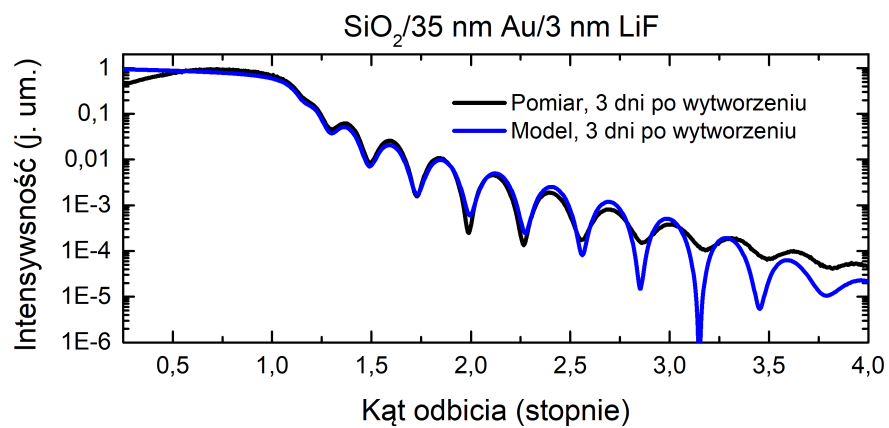
W 2019 roku pojawiła się praca poświęcona segregacji domieszki srebra w tlenku cynku (ZnO:Ag) zachodzącej pod wpływem wygrzewania w temperaturze powyżej $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [204]. Sygnalizuje ona ważki problem występowania segregacji nie tylko w stopach metali lub strukturach warstwowych, ale także w domieszkowanych związkach wieloatomowych. Początkowo jony Ag zastępują jony Zn w sieci krystalicznej ziaren ZnO, które ze wzrostem temperatury powiększają objętość. Następnie, atomy srebra migrują do powierzchni ziaren i ostatecznie segregują do powierzchni swobodnej ZnO. Pod wpływem segregacji srebra zmienia się przewodnictwo cienkich warstw ZnO z typu p na typ n.

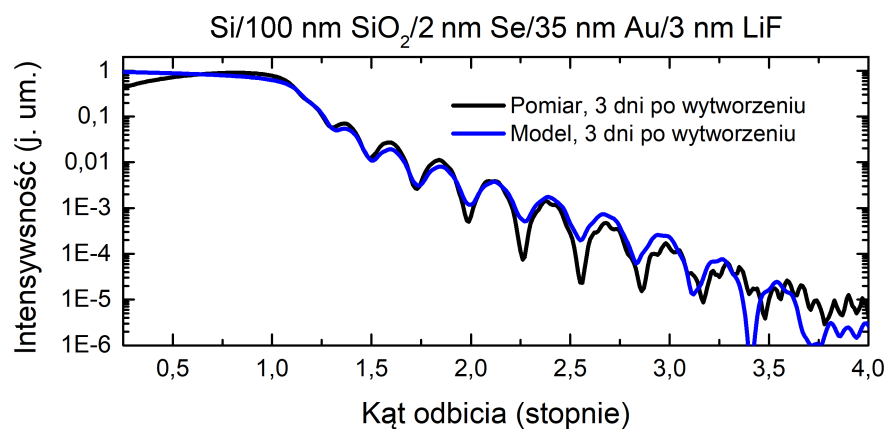
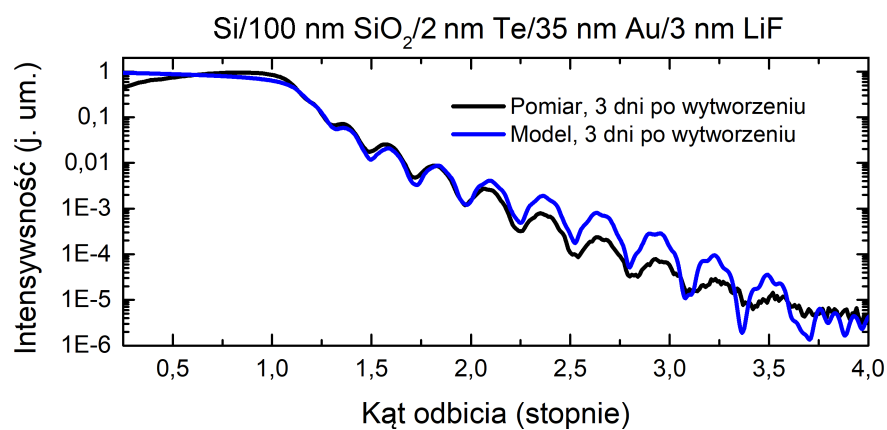
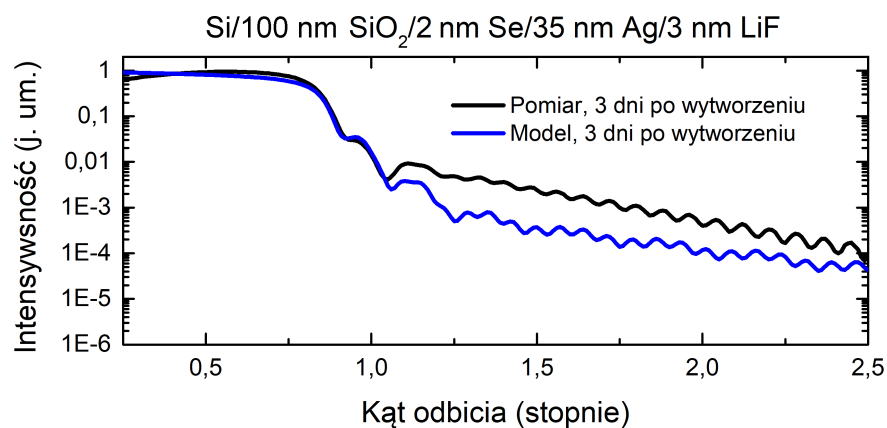
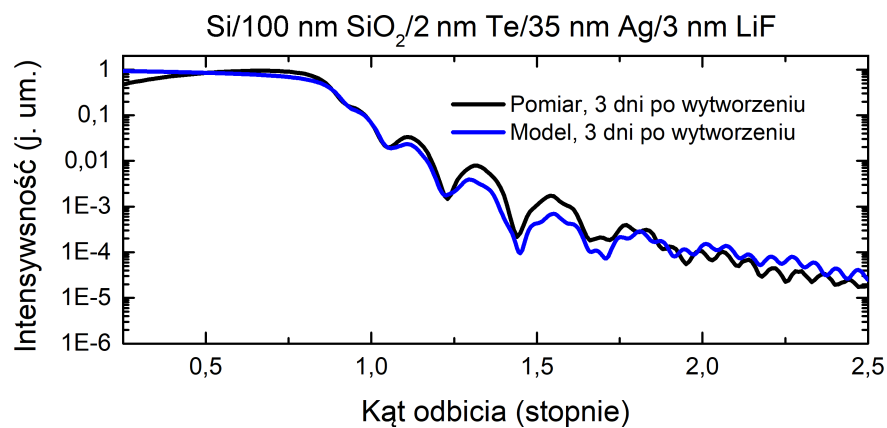
Załącznik A: Zestawienie wyników XRR

W niniejszym załączniku przedstawione są wyniki pomiarów XRR oraz krzywe modelowe dopasowane do krzywych eksperymentalnych. Są to te same krzywe, co przedstawione na Rys. 6.2, 6.5, 6.14, 6.25, 6.37, jednak tutaj są przedstawione w parach: **krzywa zmierzona-krzywa wygenerowana na podstawie modelu** na jednym wykresie, co powinno ułatwić czytelnikowi ocenę dopasowań.









Bibliografia

- [1] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology, Gold Bulletin 40 (2007) 270-277.
- [2] A. Sommerfeld, Über die Fortpflanzung electrodynamischer Wellen längs eines Drahtes, Annalen der Physik und Chemie 67 (1899) 233-290.
- [3] J. Zenneck, Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie, Annalen der Physik 23 (1907) 846-866.
- [4] R.W. Wood, On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum, Proceedings of the Physical Society of London 18 (1902) 69-275.
- [5] U. Fano, The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves), Journal of the Optical Society of America 31 (1941) 213-222.
- [6] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, Zeitschrift für Physik 216 (1968) 398-410.
- [7] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light, Zeitschrift für Naturforschung 23A (1968) 2135-2136.
- [8] H. Raether, Surface Plasmons, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 1988.
- [9] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays, Nature 391 (1998) 667-669.
- [10] H. A. Atwater, A. Polmann, Plasmonics for improved photovoltaic devices, Nature Materials 9 (2010) 205-213.
- [11] S. Schlücker, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications, Angewandte Chemie 53 (2014) 4576-4795.
- [12] B. Špačková, P. Wróbel, M. Bocková, J. Homola, Optical Biosensors Based on Plasmonic Nanostructures: a Review, Proceedings of the IEEE 104 (2016) 2380-2408.
- [13] T. J. Antosiewicz, T. Szoplik, Description of near- and far-field light emitted from a metal-coated tapered fiber tip, Optics Express 15 (2007) 7845-7852.
- [14] T. J. Antosiewicz, Wpływ nanostruktury sondy metalizowanej na rozdzielczość optycznego mikroskopu skaningowego bliskiego pola, Rozprawa doktorska, Warszawa 2009.
- [15] M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, M. Pavlović, H. Zorc, P. Dubček, A. Turković, S. Bernstorff, G. Jakopič, A. Haase, Optical and structural characterization of silver islands films on glass substrates, Vacuum 84 (2010) 188-192.
- [16] M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, H. Zorc, Optical properties of gold island films - a spectroscopic ellipsometry study, Thin Solid Films 519 (2011) 2496-2950.
- [17] M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, H. Zorc, S. Šegota, P. Dubček, S. Bernstorff, Optical and structural characterization of gold island films on glass substrates, Thin Solid Films 591 (2015) 204-209.
- [18] H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1995.
- [19] E. Chason, P. R. Guduru, Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models, Journal of Applied Physics 119 (2016) 11901.

- [20] V.J. Logeeswaran, N.P. Kobayashi, M.S. Islam, W. Wu, P. Chaturvedi, N.X. Fang, S.Y. Wang, R.S. Williams, Ultrasooth silver thin films deposited with a germanium nucleation layer, *Nano Letters* 9 (2009) 178-182.
- [21] J. Zhang, D.M. Fryauf, M. Garrett, V.J. Logeeswaran, A. Sawabe, M.S. Islam, N.P. Kobayashi, Phenomenological model of the growth of ultrasooth silver thin films deposited with a germanium nucleation layer, *Langmuir* 31 (2015) 7852-7859.
- [22] P. Melpignano, C. Cioarec, R. Clergereaux, N. Gherardi, C. Villeneuve, L. Datas, E-beam deposited ultra-smooth silver thin film on glass with different nucleation layers: an optimization study for OLED micro-cavity application, *Organic Electronics* 11 (2010) 1111-1119.
- [23] H. Liu, B. Wang, E.S.P. Leong, P. Yang, Y. Zong, G. Si, J. Teng, S.A. Maier, Enhanced surface plasmon resonance on a smooth silver film with a seed growth layer, *ACS Nano* 4 (2010) 3139-3146.
- [24] L. Ke, S.C. Lai, H. Liu, C.K.N. Peh, B. Wang, J.H. Teng, Ultrasooth silver thin film on PEDOT: PSS nucleation layer for extended surface Plasmon propagation, *ACS Applied Materials and Interfaces* 4 (2012) 1247-1253.
- [25] D. Flötotto, Z.M. Wang, L.P.H. Jeurgens, E. Bischoff, E.J. Mittemeijer, Effect of adatom surface diffusivity on microstructure and intrinsic stress evolutions during Ag film growth, *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 043503.
- [26] N. Formica, D.S. Ghosh, A. Carrilero, T.L. Chen, R.E. Simpson, V. Pruneri, Ultrastable and atomically smooth ultrathin silver films grown on a copper seed layer, *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (2013) 3048-3053.
- [27] T. Stefaniuk, P. Wróbel, P. Trautman, T. Szoplik, Ultrasooth metal nanolayers for plasmonic applications: surface roughness and specific resistivity, *Applied Optics* 53 (2014) B237-B241.
- [28] T. Stefaniuk, P. Wróbel, E. Górecka, T. Szoplik, Optimum deposition conditions of ultrasooth silver nanolayers, *Nanoscale Research Letters* 9 (2014) 153.
- [29] P. Wróbel, T. Stefaniuk, M. Trzcinski, A.A. Wronkowska, A. Wronkowski, T. Szoplik, Ge wetting layer increases ohmic plasmon losses in Ag film due to segregation, *ACS Applied Materials and Interfaces* 7 (2015) 8999-9005.
- [30] H. Aouani, J. Wenger, D. Gerard, H. Rigneault, E. Devaux, T.W. Ebbesen, F. Mahdavi, T. Xu, S. Blair, Crucial role of the adhesion layer on the plasmonic fluorescence enhancement, *ACS Nano* 3 (2009) 2043-2048.
- [31] T. Siegfried, Y. Ekinici, O.J.F. Martin, H. Sigg, Engineering metal adhesion layers that do not deteriorate plasmon resonances, *ACS Nano* 7 (2013) 2751-2757.
- [32] D.T. Debu, P.K. Ghosh, D. French, J.B. Herzog, Surface plasmon damping effects due to Ti adhesion layer in individual gold nanodisks, *Optical Materials Express* 7 (2017) 73-84.
- [33] A.K. Mahapatro, A. Scott, A. Manning, D.B. Janes, Gold surface with sub-nm roughness realized by evaporation on a molecular adhesion monolayer, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 151917.
- [34] L. Leandro, R. Malureanu, N. Rozlosnik, A. Lavrinienko, Ultrathin, ultrasooth gold layer on dielectrics without the use of additional metallic adhesion layers, *ACS Applied Materials and Interfaces* 7 (2015) 5797-5802.

- [35] J. Sukham, O. Takayama, A.V. Lavrinenko, R. Malureanu, High-quality ultrathin gold layers with an APTMS adhesion for optimal performance of surface plasmon polariton-based devices, *ACS Applied Materials and Interfaces* 9 (2017) 25049-25056.
- [36] W. Chen, M.D. Thoreson, S. Ishii, A.V. Kildishev, V.M. Shalaev, Ultra-thin ultrasmooth and low-loss silver films on a germanium wetting layer, *Optics Express* 18 (2010) 5124-5134.
- [37] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [38] A. A. Akl, H. Howari, Nanocrystalline formation and optical properties of germanium thin films prepared by physical vapor deposition, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 1337-1343.
- [39] A. Ciesielski, Ł. Skowroński, M. Trzcinski, T. Szoplik, Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing, *Applied Surface Science* 421 (2017) 349-356.
- [40] A. Ciesielski, Ł. Skowroński, M. Trzcinski, E. Górecka, P. Trautman, T. Szoplik, Evidence of Germanium Segregation in Gold Thin Films, *Surface Science* 674 (2018) 73-78.
- [41] T. Stefaniuk, A. Ciesielski, P. Wróbel, A. A. Wronkowska, A. Wronkowski, Ł. Skowroński, T. Szoplik, Optical parameters of 10 nm to 100 nm thick silver films, *Romanian Reports in Physics* 67 (2015) 1331-1333.
- [42] P. Wróbel, R. Pietruszka, A. Ciesielski, M. Ożsga, B. S. Witkowski, K. Sobczak, J. Borysiuk, M. Godlewski, T. Szoplik, Plasmon-enhanced absorption in heterojunction n-ZnO nanorods/p-Si solar cells, *Proceedings of SPIE* 11025 (2019) 110250V.
- [43] A. Ciesielski, Ł. Skowroński, E. Górecka, J. Kierdaszuk, T. Szoplik, Growth model and structure evolution of Ag films deposited on Ge, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9 (2018) 66-76.
- [44] A. Ciesielski, Ł. Skowroński, W. Pacuski, T. Szoplik, Permittivity of Ge, Te and Se thin films in the 200-1500 nm spectral range. Predicting the segregation effects in silver, *Materials Science in Semiconductor Processing* 81 (2018) 64-67.
- [45] A. Ciesielski, M. Trzcinski, T. Szoplik, Inhibiting the segregation of germanium in silver nanolayers, *Crystals* 10 (2020) 262.
- [46] A. Ciesielski, Ł. Skowronski, M. Trzcinski, E. Górecka, W. Pacuski, T. Szoplik, Interaction of Te and Se interlayers with Ag or Au nanofilms in sandwich structures, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 10 (2019) 238-246.
- [47] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*. PWN, Warszawa, 2002.
- [48] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (5th ed.), John Wiley & Sons, New York, USA 1988.
- [49] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (2nd ed.), Cornell University Press, Ithaca, USA 1945.
- [50] Z. Trzaska-Durski, H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, PWN, Warszawa, 1994.
- [51] R. Hoffmann, A. Kabanov, A. Golov, D. Proserpio, Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation, *Angewandte Chemie* 55 (2016) 10962-10976.
- [52] G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, A. K. Geim & I. V. Grigorieva, Square ice in graphene nanocapillaries, *Nature* 519 (2015) 443-445.

- [53] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, Review of the anatase to rutile transformation, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 855-874.
- [54] P. O. Hugh, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties, processing, and applications*, Noyes Publications, Park Ridge, USA, 1993.
- [55] B. Schönfel, J. J. Huang, S. C. Moss, Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single-crystals of 2H- and 3R-MoS₂, *Acta Crystallographica Section B*. 39 (1983) 404-407.
- [56] G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York, USA, 1962.
- [57] J-G. An, S. Hina, Y. Yang, M. Xue, Y. Liu, Characterization of Liquid Crystals: A Literature Review, *Reviews on Advanced Materials Science* 44 (206) 398-406.
- [58] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S. V. Divinski, *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014.
- [59] G. Gottstein, L. S. Shvindlerman, *Grain Boundary migration in metals*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2010.
- [60] P. Lejček, *Grain boundary segregation in metals*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2010.
- [61] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2007
- [62] L. Filipovic, *Topography Simulation of Novel Processing Techniques*, Rozprawa Doktorska, Wiedeń, 2012.
- [63] *Crystal Data, Determinative Tables*, ACA Monograph 5 (1963), American Crystallographic Association, 1963
- [64] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Henzell, and D. A. Smith, The development of grain structure during growth of metallic films, *Acta Metallurgica* 32 (1984) 773-781.
- [65] P. Wynblatt, Interfacial Segregation Effects in Wetting Phenomena, *Annual Review of Materials Research* 38 (2008) 173-196.
- [66] H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, Surface energy and work function of metals, *Physical Review B* 46 (1992) 7157-7168.
- [67] L. H. Chan, E. I. Altman, Nucleation and growth of Ag on Sb-terminated Ge(100), *Surface Science* 511 (2002) 229-239.
- [68] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin solid films* 515 (2006) 1229-1249.
- [69] A. Abermann, Measurements of the intrinsic stress in thin metal films, *Vacuum* 41 (1990) 1279-1282.
- [70] E. P. Kitsyuk, D. G. Gromov, E. N. Redichev, I. V. Sagunova, Specifics of Low-Temperature Melting and Disintegration in to Drops of Silver Thin Films, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 48 (2012) 304-309.
- [71] P. S. Swain, R. Lipowsky, Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: a New Look at Cassie's and Wenzel's Law, *Langmuir* 14 (1998) 6772-6780.
- [72] R. Malureanu, A. Lavrinienko, Ultra-thin films for plasmonics: A technology overview, *Nanotechnology Reviews* 4 (2015) 259-275.

- [73] S. K. Rhee, Surface energies of silicate glasses calculated from their wettability data, *Journal of Materials Science* 12 (1977) 823-824.
- [74] R. M. Cannon, E. Saiz, A.P. Tomisa, W. C. Carter, Ractive Wetting Taxonomy, *Materials Research Society Symposium 357: Structure and properties of interfaces in ceramics*, Pittsburgh (1995) 279-92.
- [75] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1999.
- [76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, New York, USA 1976.
- [77] A. Guinier, *X-ray Crystallographic Technology*, Hilger and Watts LTD, London, 1952.
- [78] H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics*, Taylor & Francis, London, 2002.
- [79] P. Luger, *Rentgenografia strukturalna monokryształów*, PWN, Warszawa, 1989.
- [80] A. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56 (1939) 978-982.
- [81] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics (2nd ed.)*, Pearson Education, Upper Saddle River, USA, 2004.
- [82] Joydeep Gosh, *Modeling Spin-Dependent Transport in Silicon*, Rozprawa doktorska, Wiedeń, 2016.
- [83] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, USA, 1971.
- [84] A. Fick, Über Diffusion, *Annalen der Physik* 170 (1855) 59-86.
- [85] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (3rd ed.)*, RSC Publishing, 2007.
- [86] E. D. Hondros, M. P. Seah, The Theory of Grain Boundary Segregation in Terms of Surface Adsorption Analogues, *Metallurgical Transactions A* 8 (1977) 1363-1371.
- [87] P. Wynblatt, D. Chatain, Anisotropy of segregation at grain boundaries and surfaces, *Metallurgical and Materials Transactions A* 37 (2006) 2595-2620.
- [88] P. Wynblatt, R. C. Ku, Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation, *Surface Science* 65 (1977) 511-531.
- [89] L. Klinger, J. Wang, E. Rabkin, The effect of stress on surface and interface segregation in thin alloy films on inert substrates, *Journal of Materials Science* 55 (2020) 3629-3635.
- [90] J. DuPlessis, Diffusion and defect data — Solid state data, Pt. B, *Solid State Phenomena* 11 (1990).
- [91] J. DuPlessis, G.N. van Wyk, A model for surface segregation in multicomponent alloys—part I: Equilibrium segregation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 49 (1988) 1441-1450.
- [92] J. DuPlessis, G.N. van Wyk, A model for surface segregation in multicomponent alloys—part II: Comment on other segregation analyses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 49 (1988) 1451-1458.
- [93] W. D. Nix, B. M. Clemens, Crystallite coalescence: a mechanism for intrinsic tensile stress in thin films, *Journal of Materials Research* 14 (1999) 3467-3473.
- [94] H. A. Murdoch, C. A. Schuh, Estimation of grain boundary segregation enthalpy and its role in stable nanocrystalline alloy design, *Journal of Materials Research* 28 (2013) 2154-2163.

- [95] P. R. Cantwell, M. Tang, S. J. Dillon, J. Luo, G. S. Rohrer, M. P. Harmer, Grain boundary complexions, *Acta Materialia* 62 (2014) 1-48.
- [96] A. R. Krause, P. R. Cantwell, C. J. Marvel, C. Compson, J. M. Rickman, M. P. Harmer, Review of grain boundary complexion engineering: Know your boundaries, *Journal of the American Ceramic Society* 102 (2018) 1-23.
- [97] K. Oura, V. G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2003.
- [98] S.J. Zhao, S.Q. Wang, H.Q. Ye, Molecular dynamics study for structural stability of the interface at elevated temperatures, *Surface and Interface Analysis* 32 (2001) 271-274.
- [99] S. Xiao, W. Hu, J. Jang, Melting behaviors of nanocrystalline Ag, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20339-20342.
- [100] S. Xiao, W. Hu, Comparative study of microstructural evolution during melting and crystallization, *Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 014503.
- [101] R. Raj, M. F. Ashby, On grain boundary sliding and diffusional creep, *Metallurgical transactions* 2 (1971) 1113-1127.
- [102] A. D. Sheikh-Ali, Grain Boundary Sliding: Theory, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., Michigan, USA, 2001, 3624-3626.
- [103] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [104] M. Martina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group, *Journal of Physical Chemistry A* 119 (2009) 5806-5812.
- [105] R. J. Jaccodine, Surface Energy of Germanium and Silicon, *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963) 524-527.
- [106] B. Cordero; V. Gómez; A. E. Platero-Prats; M. Revés; J. Echeverría; E. Cremades; F. Barragán; S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Transactions* 21 (2008) 2832-2838.
- [107] P. Pyykkö; M. Atsumi, Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118 *Chemistry: a European Journal* 15 (2009) 186-197.
- [108] F. L. Williams, D. Nason, Binary alloy surface compositions from bulk alloy thermodynamic data, *Surf. Sci.* 45 (1974) 377-408.
- [109] R. Schmelze, B. Giakupian, T. Muschik, W. Gust, R. A. Fournelle, Diffusion induced grain boundary migration of symmetric and asymmetric $\langle 011 \rangle$ $\{011\}$ tilt boundaries during the diffusion of Zn into Cu, *Acta Materialia* 40 (1992) 997-1007.
- [110] G. Gottstein, D. A. Molodov, L. S. Shvindlerman, Grain-Boundary Energy and Mobility, in: *Metals Process Simulation*, ASM International, Ohio, USA, 2010.
- [111] H. Beladi, N. T. Nuhferb, G. S. Rohrerb, The five-parameter grain boundary character and energy distributions of a fully austenitic high-manganese steel using three dimensional data, *Acta Materialia* 70 (2014) 281-289.
- [112] J. W. Cahn, The kinetics of grain boundary nucleated reactions, *Acta Metallurgica* 4 (1956) 449-459.
- [113] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1998.
- [114] J. Maxwell, A dynamical theory of the electromagnetic field, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 155 (1864) 459-512.

- [115] R. Resnick, D. Halliday, Fizyka, PWN, Warszawa, 1996
- [116] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, Cambridge University Press, London, 2003.
- [117] D. J. Griffiths, Podstawy elektrodynamiki, PWN, Warszawa, 2005.
- [118] G. R. Fowles, Introduction to Modern Optics, Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1975
- [119] T. Stefaniuk, Metaliczno-dielektryczne nanostruktury do kształtowania frontu fali elektromagnetycznej, Rozprawa doktorska, Warszawa 2012.
- [120] P. Wróbel, Właściwości ogniskujące metalowej nanosoczewki, Rozprawa doktorska, Warszawa, 2012.
- [121] J. S. Toll (1956) Causality and the Dispersion Relation: Logical Foundations, Physical Review 104 (1956) 1760-1770.
- [122] R. De L. Kronig (1926) On the theory of the dispersion of X-rays, Journal of the Optical Society of America 12 (1926) 547-557.
- [123] H. A. Kramers, La diffusion de la lumière par les atomes, Transactions of Volta Centenary Congress 2 (1927) 545-557.
- [124] C. M. Soukoulis, M. Wegener, Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials, Nature Photonics 5 (2011) 523-530.
- [125] H. G. Tompkins, E. A. Irene, Handbook of Ellipsometry, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005.
- [126] C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization, Elsevier, 1973.
- [127] R. Guenther, Modern Optics, John Wiley & Sons, New York, USA, 1990.
- [128] P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle, Annalen der Physik 306 (1900) 566-613.
- [129] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, John Wiley & Sons, 2007.
- [130] G.E. Jellison Jr, F.A. Modine, Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region, Applied Physics Letters 69 (1996) 371-374.
- [131] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko, D. E. Aspnes, Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling, Thin Solid Films 313-314 (1998) 132-136.
- [132] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, M. Meyer, An analytic model for the optical properties of gold, Journal of Chemical Physics 125 (2006) 164705.
- [133] A. Vial, T. Laroche, Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations, Applied Physics B 93 (2008) 139-143.
- [134] D. Barchiesi, T. Grosjes, Fitting the optical constants of gold, silver, chromium, titanium, and Aluminum in the visible bandwidth, Journal of Nanophotonics 8 (2014) 083097.
- [135] A. K. Wróblewski, Historia Fizyki, PWN, Warszawa, 2009.
- [136] W. L. Barnes, Surface plasmon-polariton length scales: a route to sub-wavelength optics, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 8 (2006) S87-S93.

- [137] S. Park, G. Lee, S. H. Song, C. H. Oh, P. S. Kim, Resonant coupling of surface plasmons to radiation modes by use of dielectric gratings, *Optics Letters* 28 (2003) 1870-1872.
- [138] T. J. Antosiewicz, P. Wróbel, T. Szoplik, Performance of Scanning Near-Field Optical Microscope Probes with Single Groove and Various Metal Coatings, *Plasmonics* 6 (2011) 11-18.
- [139] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, New York, USA, 2007.
- [140] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing, *Annual Review of Physical Chemistry* 58 (2007) 267-297.
- [141] E. Hecht, *Optics* (2nd ed.), Addison-Wesley, USA, 1987
- [142] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*, John Wiley & Sons, New York, USA, 2005
- [143] V. A. Markel, Introduction to the Maxwell Garnett Approximation: Tutorial, *Journal of the Optical Society of America A* 33 (2016) 1244-1256.
- [144] P. Johnson, R. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, *Physical Review B* 6 (1972) 4370.
- [145] N. E. Christensen, The Band Structure of Silver and Optical Interband Transitions, *Physica Status Solidi B* 54 (1972) 551-563.
- [146] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constant of Solids*, Academic Press, 1997.
- [147] K. Stahrenberg, Th. Herrmann, K. Wilmers, N. Esser, W. Richter, M. J. G. Lee, Optical properties of copper and silver in the energy range 2.5-9.0 eV, *Physical Review B* 64 (2001) 115111.
- [148] W. S. M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 38 (2009) 1013-1092.
- [149] Y. Wu, C. Zhang, N. M. Estakhri, Y. Zhao, J. Kim, M. Zhang, X. X. Liu, G. K. Pribil, A. Alù, C. K. Shih, X. Li, Intrinsic optical properties and enhanced plasmonic response of epitaxial silver, *Advanced Materials* 26 (2014) 6106-6110.
- [150] S. Babar J. H. Weaver, Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited, *Applied Optics* 54 (2015) 477-481.
- [151] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D. J. Norris. Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes, *ACS Photonics* 2 (2015) 326-333.
- [152] H. U. Yang, J. D'Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, M. B. Raschke. Optical dielectric function of silver, *Physical Review B* 91 (2015) 235137.
- [153] T. W. H. Oates, L. Ryves, M. M. M. Bilek, Accurate determination of optical and electronic properties of ultra-thin silver films for biosensor applications, *Sensors and Actuators B: Chemical* 109 (2005) 146-152.
- [154] T. W. H. Oates, L. Ryves, M. M. M. Bilek, Dielectric functions of a growing silver film determined using dynamic in situ spectroscopic ellipsometry, *Optics Express* 16 (2008) 2302-2314.
- [155] A. Masten, P. Wissmann, Ellipsometric studies on thin silver films epitaxially grown on Si(111), *Thin Solid Films* 343-334 (1999) 187-190.
- [156] P. Zhao, W. Su, R. Wang, X. Xu, F. Zhang, Properties of thin silver films with different thickness, *Physica E* 41 (2009) 387-390.

- [157] V. P. Drachev, U. K. Chettiar, A. V. Kildishev, H.-K. Yuan, W. Cai, W. M. Shalaev, The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials, *Optics Express* 16 (2008) 1186-1195.
- [158] Y. Jiang, S. Pallai, M. A. Green, Re-evaluation of literature values of silver optical constants, *Optics Express* 23 (2015) 2133-2144.
- [159] M. Di, E. Bersch, A. C. Diebold, Comparison of methods to determine bandgaps of ultrathin HfO₂ films using spectroscopic ellipsometry, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 29 (2011) 04100.
- [160] A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 2424.
- [161] D. Rioux, S. Vallières, S. Besner, P. Muñoz, E. Mazur, M. Meunier, An analytic model for the dielectric function of Au, Ag, and their alloys, *Advanced Optical Materials* 2 (2014) 176-182.
- [162] R. A. Ferrell, Predicted Radiation of Plasma Oscillations in Metal Films, *Physical Review* 111 (1958) 1214-1222.
- [163] R. Koch, Stress in Evaporated and Sputtered Thin Films - a Comparison, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 1973-1982.
- [164] J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 4886.
- [165] T. Surholt, C. Minkwitz, C. Herzig, Nickel and selenium grain boundary solute diffusion and segregation in silver, *Acta Materialia* 46 (1998) 1849-1859.
- [166] J. H. Davies, *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge 1998.
- [167] Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Yamashiro, S. Kashiwaya, Theory of local density of states in d-wave superconductors around rough surfaces, *Physica C: Superconductivity* 293 (1997) 234-238
- [168] I. Abayev, A. Zaban, V. G. Kytin, A. A. Danilin, G. Garcia-Belmonte J. Bisquert, Properties of the electronic density of states in TiO₂ nanoparticles surrounded with aqueous electrolyte, *Journal of Solid State Electrochemistry* 5 (2007) 647-653.
- [169] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G. D. Boreman, M. B. Raschke, Optical dielectric function of gold, *Physical Review B* 86 (2012) 235147.
- [170] N. E. Christensen, B. O Seraphin, Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold, *Physical Review B* 4 (1971) 3321-3344.
- [171] K. Levenberg, A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares, *Quarterly of Applied Mathematics* 2 (1944) 164-168.
- [172] D. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *SIAM Journal on Applied Mathematics* 11 (1963), 431-441.
- [173] A. Girard, Excerpt from *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 37 (1958) 225-241, 397-424.
- [174] C. G. Wynne, Lens Designing by Electronic Digital Computer: I, *Proceedings of the Physical Society of London* 73 (1959) 777-787.

- [175] D. D. Morrison, Methods for nonlinear least squares problems and convergence proofs, Proceedings of the Jet Propulsion Laboratory Seminar on Tracking Programs and Orbit Determination (1960) 1-9.
- [176] K. Stoev, K. Sakurai, Recent Theoretical Models in Grazing Incidence X-Ray Reflectometry, The Riggaku Journal 14 (1997) 22-37.
- [177] P. Croce, L. Nevot, Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X, Revue de Physique Appliquée 11, (1976) 113-125.
- [178] L. Nevot, P. Croce, Revue de Physique Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates, Revue de Physique Appliquée 15 (1980) 761-780.
- [179] L. Nevot, B. Pardo, J. Corno, Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry, Revue de Physique Appliquée 23 (1988) 1675-1686.
- [180] J. C. Riviere, S. Myhra, Handbook of Surface and Interface Analysis, CRC Press, USA, 2009.
- [181] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part A - Lattice Properties, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2001.
- [182] W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, 1958.
- [183] P. R. Rios, G. S. Fonseca, Grain Boundary Pinning by Particles, Materials Science Forum 638-642 (2010) 3907-3912.
- [184] J. C. Kraut, W. B. Stern, The Density of Gold-Silver-Copper Alloys and its Calculation from the Chemical Composition, Gold Bulletin 33 (2000) 52-55.
- [185] E. R. Jette, F. J. Foote, Precision Determination of Lattice Constants, Chemical Physics 3 (1965) 605-616.
- [186] C. Cioarec, P. Melpignano, N. Gherardi, R. Clergereaux, C. Villeneuve, Ultrasoft Silver Thin Film Electrodes with High Polar Liquid Wettability for OLED Microcavity Application, Langmuir 27 (2011) 3611-3617.
- [187] Y. Sasaki, C. Horie, Resonant Raman study of phonon states in gas-evaporated Ge small particles, Physical Review B 47 (1993) 3811-3817.
- [188] U. Serincan, G. Kartopu, A. Guennes, T. G. Finstad, R. Turan, Y. Ekinci, S. C. Bayliss, Characterization of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ by Raman spectroscopy, Semiconductor Science and Technology 19 (2004) 247-251.
- [189] G. Kartopu, A. V. Sapelkin, V. A. Karavanskii, U. Serincan, R. Turan, Structural and optical properties of porous nanocrystalline Ge, Journal of Applied Physics 103 (2008) 113518.
- [190] T. Stefaniuk, N. Olivier, A. Bellardini, C. P. T. McPolin, C. Sibilia, A. A. Wronkowska, A. Wronkowski, T. Szoplik, A. V. Zayats, Self-Assembled Silver-Germanium Nanolayer Metamaterial with the Enhanced Nonlinear Response, Advanced Optical Materials 5 (2017) 1700753.
- [191] S. Okoniewski, Technologia metali, tom II. WSiP, Warszawa, 1959.
- [192] R. A. James, Andrew J. Stapleton, A. Hughes, E. Charrault, K. Zuber, E. Switalska, D. Evans, P. Murphy, M. Llusca, Metallic Adhesive Layers for Ag-Based First Surface Mirrors, Advanced Engineering Materials 20 (2018) 1800106.
- [193] J. D. Bourke, C. T. Hantler, Electron Energy Loss Spectra and Overestimation of Inelastic Mean Free Paths in Many-Pole Models, Journal of Physical Chemistry A 116 (2012) 3202-3205.

- [194] L. Rast, V. K. Tewary, Electron Energy Loss Function of Silicene and Germanene Multilayers on Silver, ArXiv:113.0838v1.
- [195] C. Herzig, J. Geise, Y. Mishin, Grain boundary diffusion and grain boundary segregation of tellurium in silver *Acta Metallurgica et Materialia* 41, (1993) 1683-1691.
- [196] M. Kurosawa, A. Ohta, M. Araidai, S. Zaima, Surface-segregated Si and Ge ultrathin films formed by Ag-induced layer exchange process, *Japanese Journal of Applied Physic* 55 (2016) 08NB07.
- [197] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, T. W. Kenny, What is the Young's Modulus of Silicon?, *Journal of Microelectromechanical Systems* 19 (2010) 229 - 238.
- [198] D. A. Olsen, R. W. Moravec, A. J. Osteraas, The Critical Surface Tension Values of Group VIA Elements, *Journal of Physical Chemistry A* 71 (1967) 4464-4466.
- [199] L.-H. Lee, Solid Surface Tensions of Amorphous and Crystalline Selenium, *Journal of Non-Crystalline Solids* 6 (1971) 213-220.
- [200] G. Guisbiers, S. Arscott, R. Snyders, An accurate determination of the surface energy of solid selenium, *Applied Physics Letters* 101 (2012) 231606.
- [201] R. H. Asendorf, Space Group of Tellurium and Selenium, *Journal of Chemical Physics* 27 (1957) 11-16.
- [202] M. Cardona, *Solid State Physics: Modulation Spectroscopy*, Academic Press, New York, USA, 1969.
- [203] M. A. Gibson, *Segregation and Embrittlement in Metallic Interfaces: Bounds, Models and Trends*, Rozprawa doktorska, Cambridge (USA), 2012.
- [204] L. Xu, F. Xian, Y. Zhang, L. Zhang, Surface segregation of Ag and its effect on the microstructure, optical properties and conduction type of ZnO thin films, *Physica B: Condensed Matter* 566 (2019) 103-115.