



**POLITECHNIKA
BYDGOSKA**
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

RADA NAUKOWA DYSCYPLINY NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Aleksandra Olszewska

**MIKROSTRUKTURA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI
OPTYCZNE UTLENIANYCH WARSTW ZWIĄZKÓW
MIĘDZYMETALICZNYCH AuSn**

***Microstructure and optical properties of oxidized
layers of AuSn intermetallic compounds***

DZIEDZINA: nauki ścisłe i przyrodnicze
DYSCYPLINA: nauki chemiczne

PROMOTOR

DR HAB. INŻ. ŁUKASZ SKOWROŃSKI, PROF. PBŚ
POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. J. I J. ŚNIADECKICH

PROMOTOR POMOCNICZY

DR MAREK TRZCINSKI
POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. J. I J. ŚNIADECKICH

Bydgoszcz, 2025

Podziękowania

*Pragnę wyrazić ogromne słowa wdzięczności mojemu Promotorowi
dr. hab. inż. Łukaszowi Skowrońskiemu, prof. PBS
za poświęcony czas, cenne uwagi, motywację i zaufanie.*

*Podziękowania należą się również mojemu Promotorowi pomocniczemu
dr. Markowi Trzcinskiemu
za pomoc, cierpliwość, motywowanie mnie do pracy
i wykonanie części pomiarów XPS.*

*Pragnę złożyć podziękowania **dr. Robertowi Szczęsnemu**
z Katedry Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej
oraz **pracownikom Pracowni Analiz Instrumentalnych**
z Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu
za wykonanie pomiarów SEM i TEM, analizę EDX oraz owocną współpracę.*

*Serdecznie dziękuję **dr. inż. Tomaszowi Rerkowi**
z Zakładu Fizykochemii Powierzchni Politechniki Bydgoskiej
za wykonanie pomiarów elipsometrycznych
i wytworzenie próbek w warunkach półprzemysłowych.*

*Ogromne podziękowania za wsparcie, wiarę i hektolitry kawy kieruję do
współpracowników z fordońskiej części WTiCh PBS,
a w szczególności **Małgosi, Weroniki, Magdy, Moniki i Tomka.***

*Chciałabym podziękować Kierownikowi Zakładu Fizykochemii Powierzchni
dr. hab. inż. Łukaszowi Skowrońskiemu, prof. PBS
za ogromną wyrozumiałość.*

*Na końcu swoje podziękowania kieruję do najważniejszych:
Rodzinie i Przyjaciółom za okazaną pomoc, wsparcie i wiarę,
a mojemu **mężowi Łukaszowi** za ukazanie mi jak silną jestem kobietą.*

*Niniejszą pracę pragnę zadedykować mojej kochanej **Skrzacince**
w podziękowaniu za wyrozumiałość i cierpliwość
oraz rozświeclanie swoją dziecięcą radością nawet najpochmurniejszych dni.*

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

- 0D** – struktura ograniczona w trzech wymiarach (ang. Zero-Dimensional)
- 1D** – struktura ograniczona w dwóch wymiarach (ang. One-Dimensional)
- 2D** – struktura ograniczona w jednym wymiarze (ang. Two-Dimensional)
- 4N, 5N** – czystość materiału odpowiadająca 99,99% i 99,999%
- A** – absorbcja
- A_G, E_G, Br_G** – amplituda, energia i poszerzenie oscylatora Gaussa
- A_L, E_L, Br_L** – amplituda, energia i poszerzenie oscylatora Lorentza
- A_S, E_S** – amplituda i energia oscylatora Sellmeiera
- Au** – złoto
- Au@SnO₂** – złoto (jądro) pokryte dwutlenkiem cyny (osnowa), tzw. core-shell
- AuSn** – związek złota z cyną
- $B (B_t, B_r, B_t)$** – indukcja pola magnetycznego (fali padającej, odbitej i przechodzącej przez granicę ośrodków)
- BM, C₁₆H₂₈ClN₃S** – błękit metylenowy (ang. Methylene Blue)
- BSE** – elektrony wsteczne rozproszone (ang. Backscattered Electrons)
- c** – prędkość światła
- C (C_s)** – stężenie roztworu (stężenie substratu biorącego udział w katalizie)
- CHA** – koncentryczny analizator hemisferyczny (ang. Concentric Hemispheric Analyzer)
- CO** – tlenek węgla
- CP** – metoda współstrącania (ang. Co-Precipitation)
- CVD** – chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. Chemical Vapour Deposition)
- d** – grubość ośrodka/warstwy
- d_p** – głębokość penetracji
- DP** – metoda osadzania-strącania (ang. Deposition-Precipitation)

$d\tau$ – element objętości

e – ładunek elementarny

$E(E_i, E_r, E_t)$ – natężenie pola elektrycznego (padającego, odbitego, przechodzącego przez granicę ośrodków)

$E_B^F(k)$ – energia wiązania elektronu na k -tym poziomie odniesiona do wspólnego poziomu Fermiego

$E_B^V(k)$ – energia wiązania elektronu na k -tym poziomie odniesiona do lokalnego poziomu próżni

$E_c^f(k)$ – całkowita energia końcowa układu po wybiciu fotoelektronu z k -tego poziomu

E_c^i – energia całkowita stanu początkowego,

E_e – energia elektronu

E_{el}, E_{osc}, E_{rot} – energia elektronowa, oscylacji, rotacji

E_f – energia fotonu

E_{kin} – energia kinetyczna fotoelektronu

E_n, E_m – poziomy energetyczne n i m

EDS – spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

EDX – analiza promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (ang. Energy Dispersive X-Ray Analysis)

EELS – spektroskopia strat energii elektronów (ang. Electron Energy-Loss Spectroscopy)

EM – elektromagnetyczna, np. fala (ang. electromagnetic)

EMA (BEMA) – przybliżenie ośrodka efektywnego (Bruggemana) (ang. (Bruggeman) Effective Medium Approximation)

$f(C)$ – funkcja stężenia składników katalizy

f_a, f_b – ułamki objętościowe faz a i b

h – stała Plancka

HAuCl₄ – kwas tetrachloroaurowy (III)

HV – wysoka próżnia (ang. High Vacuum)

$I(I_0)$ – natężenie fali (natężenie wiązki padającej)

IMC – związki międzymetaliczne (ang. Intermetallic Compounds)

IMFP – średnia droga swobodna na rozpraszanie nieelastyczne (ang. Inelastic Mean Free Path)

IR – promieniowanie podczerwone (ang. Infrared)

IUPAC – ang. International Union of Pure and Applied Chemistry

j – liczba kwantowa opisująca całkowity moment pędu elektronu

k – współczynnik ekstynkcji

K – liczba falowa

k_{app} – stała szybkości reakcji katalizy pierwszego rzędu

k_r – stała szybkości reakcji katalitycznej

l – odległość pomiędzy naładowaną parą ładunków o przeciwnych znakach

l – liczba kwantowa opisująca orbitalny/kątowy moment pędu elektronu

m_e – masa spoczynkowa elektronu

M-G – model Maxwella-Garneta

MSE – błąd średniokwadratowy (ang. Mean Squared Error)

n – współczynnik załamania światła

n – główna liczba kwantowa

$\tilde{n}$ – zespolony współczynnik załamania światła

$\tilde{n}_i$ - zespolony współczynnik załamania światła w ośrodku padania

n_s – ilość moli substratu biorącego udział w katalizie

$\tilde{n}_t$ – zespolony współczynnik załamania światła w ośrodku załamania

q – ładunek elektryczny

p – równoległość do płaszczyzny padania

P – polaryzacja dielektryczna

PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. Physical Vapour Deposition)

r – szybkość reakcji katalizy

$R(R_p, R_s)$ – energetyczny współczynnik odbicia (dla polaryzacji p i s)

r_p – amplitudowy współczynnik odbicia dla światła o polaryzacji p

r_s – amplitudowy współczynnik odbicia dla światła o polaryzacji s

R_{nm} – moment przejścia opisujący prawdopodobieństwo absorpcji fotonu

r_w – szybkość właściwa reakcji katalizy

s – prostopadłość do płaszczyzny padania

s – spinowa liczba kwantowa opisująca spinowy moment pędu elektronu

$S_k(V_k, m_k)$ – powierzchnia (objętość, masa) kontaktu – katalizatora

SE – elektrony wtórne (ang. Secondary Electrons)

SE – spektroskopia elipsometryczna (ang. spectroscopic ellipsometry)

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy),

Si – krzem

SiO₂ – dwutlenek krzemu

SnO₂ – dwutlenek cyny

t – czas

t_p – amplitudowy współczynnik transmisji dla światła o polaryzacji p

t_s – amplitudowy współczynnik transmisji dla światła o polaryzacji s

$T(T_p, T_s)$ – transmitancja (dla polaryzacji p i s)

T_p – temperatura podłoża

T_t – temperatura topnienia osadzanego materiału

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. Transmission Electron Microscopy),

TiO₂ – dwutlenek tytanu

U – napięcie między katodą i anodą

UHV – ultrawysoka próżnia (ang. Ultrahigh Vacuum)

UPS – spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem ultrafioletowym (ang. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

UV – promieniowanie ultrafioletowe (ang. Ultraviolet)

v – prędkość

Vis – światło widzialne (ang. Visible)

x – przemieszczenie

XPS – spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Z – liczba atomowa

α – liniowy współczynnik absorpcji

β – przesunięcie fazowe

δ – faza początkowa fali

Δ – azymut elipsometryczny opisujący zmianę fazy po odbiciu światła od próbki

ϵ – stała dielektryczna

$\tilde{\epsilon}$ – zespolona funkcja dielektryczna

ϵ_1, ϵ_2 – część rzeczywista i urojona zespolonej funkcji dielektrycznej

ϵ_∞ – stała dielektryczna wysokiej częstotliwości

ϵ_{eff} – efektywna funkcja dielektryczna układu wielofazowego

ϵ_h – funkcja dielektryczna gospodarza

ϵ_p (ϵ_0) – przenikalność elektryczna ośrodka dielektrycznego (próżni)

ϵ_s – statyczna stała dielektryczna

η_r – wydajność fotokatalitycznego rozkładu

$\theta_i, \theta_r, \theta_t$ – kąt padania, odbicia, załamania

λ – długość fali

$\vec{\mu}$ – moment dipolowy

ν – częstotliwość

$\tilde{\rho}$ – względny amplitudowy współczynnik odbicia

$\sigma_{\Psi,i}^{exp}, \sigma_{\Delta,i}^{exp}$ – odchylenia standardowe dla Ψ i Δ

ϕ_p – praca wyjścia z próbki

ϕ_s – praca wyjścia spektrometru

χ – podatność dielektryczna

Ψ – azymut elipsometryczny związany z amplitudami pól elektrycznych

$\Psi_i^{exp}, \Delta_i^{exp}$ – azymuty elipsometryczne zmierzone

$\Psi_i^{mod}, \Delta_i^{mod}$ – azymuty elipsometryczne wyznaczone z modelu

Ψ_m, Ψ_n – stany kwantowe

ω – częstotliwość kątowna

ω_p – częstotliwość plazmy

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	13
1.1. Analiza literatury.....	14
1.2. Cel badań i hipoteza badawcza	16
1.3. Plan badawczy.....	16
2. Nanomateriały	19
2.1. Wytwarzanie nanomateriałów i ich mikrostruktura	20
2.2. Właściwości nanomateriałów	23
3. Oddziaływanie fal elektromagnetycznych z materią.....	25
4. Kataliza.....	31
5. Zastosowane metody pomiarowe	35
5.1. Spektroskopia elipsometryczna.....	35
5.2. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim	47
5.3. Mikroskopia elektronowa.....	53
5.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa	54
5.3.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	55
5.3.3. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego	56
5.4. Spektrofotometria.....	57
6. Przygotowanie próbek.....	59
7. Zastosowane urządzenia pomiarowe.....	65
8. Wyniki i dyskusja.....	71
8.1. Nanostruktury wytworzone w warunkach UHV	71
8.1.1. Badania SEM	71
8.1.2. Badania XPS	77
8.1.3. Badania SE.....	84
8.2. Nanostruktury wytworzone w warunkach HV	93
8.2.1. Badania SEM	93
8.2.2. Badania XPS	94

8.2.3. Badania SE.....	97
8.2.4. Badania TEM.....	100
8.2.5. Fotokataliza.....	102
9. Posumowanie i wnioski	107
10. Literatura	109
11. Spis rysunków	115
12. Spis tabel	123
13. Streszczenie w języku polskim.....	127
14. Streszczenie w języku angielskim.....	129
15. Dorobek naukowy	131
15.1. Artykuły naukowe	131
15.2. Konferencje naukowe.....	131
15.3. Staże naukowe.....	132
Dodatek 1 Wyniki badań uzyskanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej	133
Dodatek 2 Wyniki badań uzyskanych metodą spektroskopii elipsometrycznej	155
Dodatek 3 Wyniki badań uzyskanych metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim.....	183
Dodatek 4 Wyniki badań uzyskanych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej	211

1. WSTĘP

Nanotechnologia zajmuje się wytwarzaniem, formowaniem i użytkowaniem materiałów posiadających co najmniej jeden wymiar nanometryczny i stanowi jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin zarówno fizyki, jak i chemii [1, 2]. Technologia ta bazuje na wykorzystaniu właściwości nanomateriałów odmiennych od właściwości układów makroskopowych [1, 2]. Układy te znalazły zastosowania w analityce, medycynie czy elektronice [3].

W przeciwieństwie do litego materiału złoto w postaci nanocząstek wykazuje wysoką aktywność katalityczną [4 – 6]. Niestety, nawet w temperaturze pokojowej atomy złota dyfundują po powierzchni, tworząc większe aglomeraty [4, 5]. Efektem tego jest utrata aktywnych centrów katalitycznych, a tym samym znaczne obniżenie aktywności katalitycznej złota. Aby temu zapobiec, stabilizuje się je np. w formie struktur typu core-shell, w których to nanocząstki zamykane są w dielektrycznej osnowie. Układy tego typu są dobrze znane i opisane w literaturze, jednakże wytwarza się je głównie metodami chemii mokrej [4, 5, 7 – 12].

Użyteczność tego typu kompozytów silnie zależy od metody ich syntezy, w szczególności od stopnia dyspersji poszczególnych składników. Niniejsza praca poświęcona jest projektowaniu, wytwarzaniu i charakteryzowaniu niskowymiarowych nanostruktur materiałów tlenkowych na bazie związków międzymetalicznych. Nowatorstwo proponowanego podejścia polega na wykorzystaniu warstw związków międzymetalicznych o różnej stechiometrii wytwarzanych z zastosowaniem technik fizycznych. Może ono prowadzić do otrzymania nanostruktur o unikalnych właściwościach.

W niniejszej rozprawie doktorskiej zbadano wpływ stechiometrii związków międzymetalicznych złota z cyną otrzymanych poprzez dyfuzję atomów jednego pierwiastka w drugi podczas naparowywania [13 – 15] oraz czasu i temperatury ich utleniania na ich mikrostrukturę oraz właściwości optyczne. Wytworzone struktury zostały scharakteryzowane z zastosowaniem szeregu technik pomiarowych, do których zaliczyć można: skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), spektroskopię elipsometryczną (SE) oraz spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Wybrane układy poddano również testom fotokatalitycznym.

Rozprawa rozpoczyna się wykazem skrótów i symboli, po którym następuje spis treści. W Rozdziale 1 zawarto krótkie wprowadzenie do tematyki rozprawy, analizę literatury dotyczącej badanego problemu oraz cele, hipotezę i plan badawczy. Charakterystykę procesów wytwarzania oraz właściwości nanomateriałów opisano w Rozdziale 2. W Rozdziale 3 omówiono oddziaływania fal elektromagnetycznych z materią, natomiast informacje dotyczące fotokatalizy zawarto w Rozdziale 4. Zastosowane metody pomiarowe opisano w Rozdziale 5. W Rozdziale 6 omówiono warunki naparowywania i utleniania próbek oraz zindeksowano wytworzone próbki. Krótki opis zastosowanych urządzeń

pomiarowych znajduje się w Rozdziale 7. Rozdział 8 zawiera wyniki przeprowadzonych badań z podziałem na wykorzystane w tym celu metody pomiarowe i warunki wytwarzania. Razem z prezentacją wyników badań przedstawiono ich analizę i dyskusję. Podsumowanie oraz wnioski zapisano w Rozdziale 9. Rozdziały 10, 11 i 12 zawierają kolejno literaturę, spis rysunków i spis tabel. Streszczenie w języku polskim znajduje się w Rozdziale 13, natomiast w języku angielskim w Rozdziale 14. Rozdział 15 zawiera wykaz publikacji oraz dorobek naukowy doktoranta – autora niniejszej rozprawy. Ponadto rozprawa zawiera cztery dodatki: 1. Wyniki badań uzyskanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, 2. Wyniki badań uzyskanych metodą spektroskopii elipsometrycznej, 3. Wyniki badań uzyskanych metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, 4. Wyniki badań uzyskanych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

1.1. ANALIZA LITERATURY

Właściwości katalityczne zależą od struktury powierzchni i granic faz [16, 17]. W rezultacie materiały o porowatej strukturze lub hierarchiczne nanostruktury [18], takie jak powierzchnie tlenkowe (w szczególności domieszkowane heteroatomami), dzięki dużej powierzchni właściwej, tworzą idealne środowisko katalityczne do zastosowań środowiskowych i energetycznych [19]. W literaturze opisano wiele rodzajów tego typu struktur: np. sita molekularne [20], puste nanoklatki lub kule [21, 22] czy układy yolk-shell [23, 24]. Jednak nadal ważne jest znalezienie prostszych sposobów wytwarzania tego typu materiałów. Należy dobrać parametry takie jak: wielkość lub dyspersja nanocząstek, struktura i właściwości nośników wpływające na oddziaływania międzyfazowe, które decydują o ogólnej wydajności katalizatora.

Ze względu na wysoką stabilność chemiczną i wysoką ruchliwość elektronów dwutlenek cyny (SnO_2) jest uważany za ważny materiał czujnikowy. Czujniki oparte na SnO_2 są szeroko stosowane do monitorowania gazów redukujących, takich jak CO, węglowodory i wodór, które reagują z chemicznie zaabsorbowanym tlenem, powodując spadek rezystancji [7]. Optymalna temperatura ich pracy mieści się w przedziale 350 – 400 °C. Jednak praca w takich warunkach może powodować niestabilność termiczną, a także generuje wyższe koszty i zużycie energii. Aby przezwyciężyć ograniczenia półprzewodnikowych czujników gazów z tlenkiem metalu, domieszkuje się je metalami szlachetnymi, takimi jak srebro, złoto, pallad i platyna, a także wdraża się materiały o różnych morfologiach, takie jak nanostruktury, struktury hierarchiczne, heterozłącza i struktury rdzeń-powłoka (core-shell). Prowadzi to do obniżenia temperatury ich pracy lub zwiększenia odpowiedzi przejściowej w czujniku gazu CO [7, 25, 26]. Dowiedziono również, że reakcja czujnika na gazy redukujące zaczyna gwałtownie rosnąć, gdy wielkość ziaren SnO_2 zostanie zmniejszona do wartości krytycznej 6 nm, co odpowiada dwukrotności grubości warstwy ładunku przestrzennego (efekt wielkości ziarna) [7]. Z kolei zmniejszenie średnicy cząstek

złota poniżej 5 nm powoduje zmianę struktury krystalicznej i bardzo duży wzrost aktywności katalitycznej [1].

Metody chemii mokrej stosowane do wytwarzania nanomateriałów, do których zaliczyć można: metody współstrącania (CP, ang. Co-Precipitation) i osadzania-strącania (DP, ang. Deposition-Precipitation) [27] są tanim podejściem do syntezy materiałów katalitycznych, ale obarczone są wadami, takimi jak: niekontrolowana agregacja, słaba kontrola wielkości cząstek i zanieczyszczenie chlorkami (ze względu na prekursor: HAuCl_4), które mogą powodować dezaktywację katalizatorów na bazie Au [28]. Dlatego uzasadnione jest stosowanie związków międzymetalicznych (IMC, ang. Intermetallic Compounds) wytwarzanych metodami fizycznymi. Charakteryzują się one odmiennymi od materiałów składowych właściwościami elektrycznymi, optycznymi, magnetycznymi i katalitycznymi [13, 14, 29 – 34], dobrze określoną stechiometrią i układem atomów oraz unikalnymi strukturami elektronicznymi i geometrycznymi. Dzięki temu możliwe jest ich zastosowanie jako tanich katalizatorów o pożądanych parametrach [35]. Wymienione właściwości IMC związane są z tworzeniem wiązań chemicznych pomiędzy różnymi atomami metali, tworząc miejsca powierzchniowo czynne, które są kluczowe w zastosowaniach katalitycznych i sensorycznych [36, 37].

Z powyższych powodów w niniejszej rozprawie wykorzystywane są warstwy związków międzymetalicznych jako prekursor¹ nanostruktur na bazie tlenków metali. Główną zaletą metody naparowywania stosowanej do otrzymywania struktur jest to, że cienkie warstwy dobrze łączą się z podłożem, a powstające od początku nanostruktury rozmieszczone są równomiernie. Opracowana metoda pozwala na kontrolę dyspersji już na poziomie atomowym, co przyczynia się do uzyskania jednorodności i dobrze zdyspergowanego końcowego materiału wielofazowego. Dalsza modyfikacja prekursorów jest realizowana poprzez wyżarzanie i utlenianie w odpowiednich temperaturach i czasach. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie unikalnych materiałów pod względem struktury i właściwości. We wcześniejszych eksperymentach [15, 38] opracowano metodę wytwarzania układów wielofazowych w tym struktur typu core-shell (rdzeń-powłoka). Badania zaprezentowane w [38] obejmowały wytworzenie układów o dwóch stechiometriach. Proces ten obejmował naparowywanie złota i cyny w różnych kolejnościach, wygrzewanie wstępne przez 2 godz. w 200 °C, a następnie utlenianie przez 8 godz. w temperaturze 800 °C. W przypadku osadzania cyny na złocie po przeprowadzonym całym procesie wygrzewania i utleniania wykazano mniejsze koncentracje atomowe cyny, niż w przypadku układów, w których warstwy były nanoszone w odwrotnej kolejności (najpierw cyna potem złoto). Z uwagi na powyższy fakt oraz długi czas i wysoką temperaturę zastosowanego procesu technologicznego [38] w ramach

¹ W chemii prekursorem określa się związek chemiczny będący substratem reakcji, jednakże w niniejszej pracy prekursorem nazwano warstwy związków międzymetalicznych, które po naniesieniu na podłoże poddawano dalszym modyfikacjom.

realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej postanowiono zbadać związki międzymetaliczne AuSn otrzymane poprzez osadzanie złota na cynie, które poddano procesowi utleniania badając wpływ czasu i temperatury procesu na wybrane właściwości wytworzonych w ten sposób struktur. Działania te miały na celu obniżenie czasochłonności i energochłonności procesu.

1.2. CEL BADAŃ I HIPOTEZA BADAWCZA

Celem badań jest **sprawdzenie wpływu temperatury oraz czasu wygrzewania i utleniania na mikrostrukturę oraz właściwości optyczne utlenianych związków międzymetalicznych AuSn.**

Hipotezę rozprawy można zdefiniować następująco:

Możliwe jest poprawienie czasochłonności i energochłonności procesu wytwarzania układów katalitycznych na bazie związków międzymetalicznych AuSn poprzez obniżenie temperatury i skrócenie czasu ich utleniania.

Do **celów szczegółowych pracy** można zaliczyć:

1. Wytworzenie cienkich warstw poprzez utlenianie stopów AuSn i AuSn₂ w różnych temperaturach oraz zbadanie ich składu, mikrostruktury oraz właściwości optycznych;
2. Wytworzenie cienkich warstw poprzez utlenianie stopów AuSn i AuSn₂ oraz zbadanie ich składu, mikrostruktury oraz właściwości optycznych – badanie wpływu czasu wygrzewania i utleniania;
3. Wytypowanie układów o potencjalnie najlepszych właściwościach katalitycznych i fotokatalitycznych;
4. Przeprowadzenie rozkładu błękitu metylenowego w celu zbadania użyteczności wybranych układów pod kątem zastosowania ich w procesie fotokatalizy.

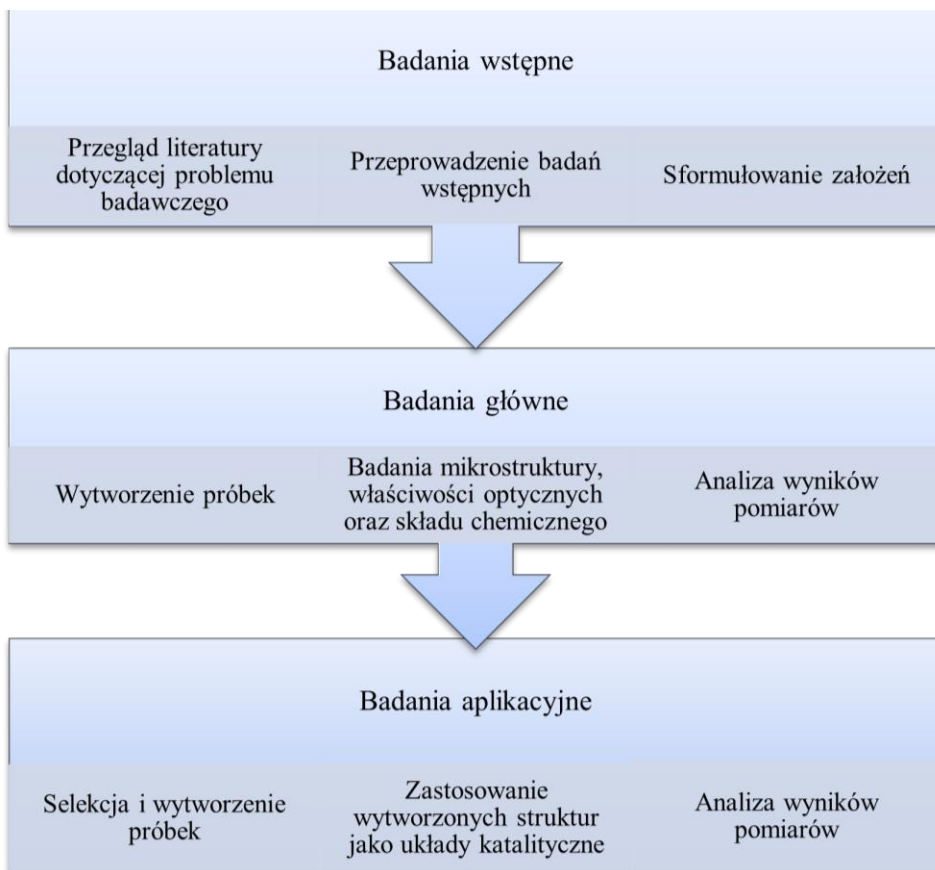
1.3. PLAN BADAWCZY

Realizacja założeń pracy była przeprowadzana w następujących etapach (Rys. 1.1):

1. Badania wstępne – obejmujące: przegląd literatury dotyczący problemu badawczego; sprecyzowanie i ujednolicenie procesu wytwarzania prekursorów oraz późniejszego wygrzewania i utleniania; określenie założeń pracy ze sprecyzowaniem serii pomiarowych;
2. Badania główne – obejmujące: wykonanie próbek w ramach czterech serii pomiarowych i wykonanie badań z zastosowaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim oraz spektroskopii elipsometrycznej; przeprowadzenie badań z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego dla wybranych próbek z każdej serii; analizę otrzymanych wyników

i wytypowanie próbek do piątej serii pomiarowej wykonywanej w warunkach wyższego ciśnienia, niż w podstawowych seriach pomiarowych; przeprowadzenie badań z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego; pełną analizę wszystkich przeprowadzonych badań;

3. Badania aplikacyjne – obejmujące: wybór próbek do dalszych badań; wytworzenie próbek; przeprowadzenie rozkładu błękitu metylenowego w procesie fotokatalizy; analizę wyników badań.



Rys. 1.1. Graficzny schemat planu badawczego

2. NANOMATERIAŁY

Nanotechnologia to jedna z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin fizyki i chemii materiałów. Nazwą tą określane jest wytwarzanie elementów i/lub formowanie ich morfologii oraz użytkowanie materiałów posiadających co najmniej jeden wymiar w skali od 1 do 100 nm [1, 2]. Podstawowym założeniem tej technologii jest wykorzystywanie nietypowych właściwości fizykochemicznych substancji, pojawiających się dopiero po osiągnięciu krytycznej wielkości ziarna, grubości warstwy czy rozmiaru cząstek. Nanotechnologia zajmuje obszar inżynierii materiałowej wykorzystujący efekt nanoskali, co oznacza, że na właściwości substancji większy wpływ mają rozmiar i morfologia elementów struktury niż jej skład chemiczny [1, 2].

Aktualnie za początek nanotechnologii uważa się 29 grudnia 1959 roku, czyli dzień, w którym amerykański fizyk Richard Feynman wygłosił na seminarium American Physical Society w Caltech referat „Tam na dole jest jeszcze wiele miejsca” [39]. Jednak pierwszym i najbardziej znanym przykładem wykorzystania nanocząstek jest pochodzący z IV wieku p.n.e. rzymski kielich Likurga przedstawiający króla owiniętego przez winorośl [39]. Fenomenem tego eksponatu jest wykorzystanie nanocząstek do uzyskania dichroizmu szkła, to znaczy zmiany barwy w zależności od kierunku padania światła. Jeśli światło pada od zewnętrznej strony, kielich ma barwę zieloną, jeżeli natomiast od strony wewnętrznej – szkło zmienia barwę na czerwoną, a figura króla – na fioletową.

W literaturze dostępnych jest wiele przykładów zastosowań nanomateriałów. Najczęściej stosowane są one w elektronice i optoelektronice jako elementy tranzystorów, bramek logicznych, wyświetlaczy, laserów i diod świecących; w technologiach konwersji energii do ogniw słonecznych, baterii jonowo-litowych, ogniw i bioogniw paliwowych; w analityce jako czujniki chemiczne (tzw. sztuczne nosy i języki); w medycynie m.in. jako podłoża do hodowli tkankowej oraz dodatek do nici chirurgicznych, tkanin i włókien na implanty, natomiast w inżynierii materiałowej jako dodatki przy wytwarzaniu różnego rodzaju kompozytów [3].

Według Komisji Europejskiej nanotechnologia jest jedną z sześciu kluczowych technologii i ma strategiczne znaczenie dla konkurencyjności i dobrobytu Unii Europejskiej, ale równocześnie jest wymieniana jako jeden z dziesięciu czynników największego zagrożenia dla ludzi [2]. Podstawowym z nich jest ryzyko, że przez rozmiary nanomateriałów (podobne do struktur biologicznych) nanocząstki mogą przeniknąć przez błonę komórkową powodując zaburzenia procesu replikacji DNA prowadzące do mutacji lub uszkodzenia całej komórki [39]. I chociaż jest wiele trudności, którym musi stawić czoła przemysł nanotechnologiczny, to właśnie ten kierunek industrializacji daje szansę na rozwiązanie większości globalnych wyzwań oraz wzrost ekonomiczny przy jednoczesnym zachowaniu ochrony naturalnych zasobów planety i poszanowaniu środowiska naturalnego [2].

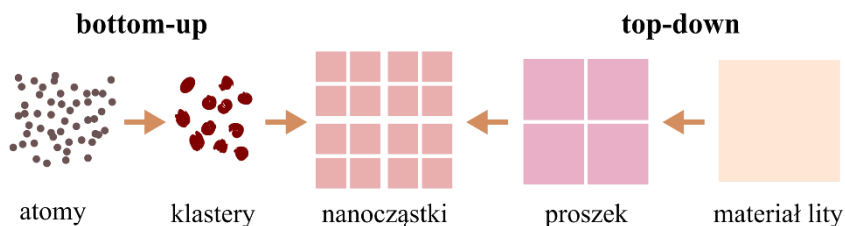
2.1. WYTWARZANIE NANOMATERIAŁÓW I ICH MIKROSTRUKTURA

Nanomateriały cechuje co najmniej jeden wymiar nieprzekraczający 100 nm. Do ich podziału stosuje się różne kryteria. Jednym z najczęściej spotykanych jest liczba wymiarów rozważanych układów mierzonych w nanometrach [3]:

- 0D – ograniczenie w trzech wymiarach (wszystkie trzy wymiary struktury mają wymiar od kilku do kilkudziesięciu nanometrów); układ przypomina punkt; przykładem są nanocząstki koloidalne, fulereny czy kropki kwantowe,
- 1D – ograniczenie w dwóch wymiarach (tylko dwa wymiary nanometryczne); struktura porównywalna do odcinka; przykłady: nanorurki węglowe, nanowłókna polimerowe, metaliczne nanodrut,
- 2D – ograniczenie w jednym wymiarze; analogią jest płaszczyzna; do takich struktur należą cienkie warstwy.

Metody tworzenia nanostruktur można podzielić na dwie umowne grupy (Rys. 2.1) [1 – 3, 39]:

- Metody bottom-up, czyli budowanie atom po atomie. Należą do nich: osadzanie z fazy gazowej, osadzanie wykorzystujące fazę ciekłą, konsolidacja nanoproszków, metody zol-żel, synteza chemiczna i samoorganizacja, krystalizacja materiałów amorficznych oraz szybkie chłodzenie.
- Metody top-down, czyli redukowanie wymiarów, które obejmuje praktycznie wszystkie metody przetwarzania ciał stałych, tj.: mielenie, litografia i obróbka wykorzystująca duże odkształcenia plastyczne.

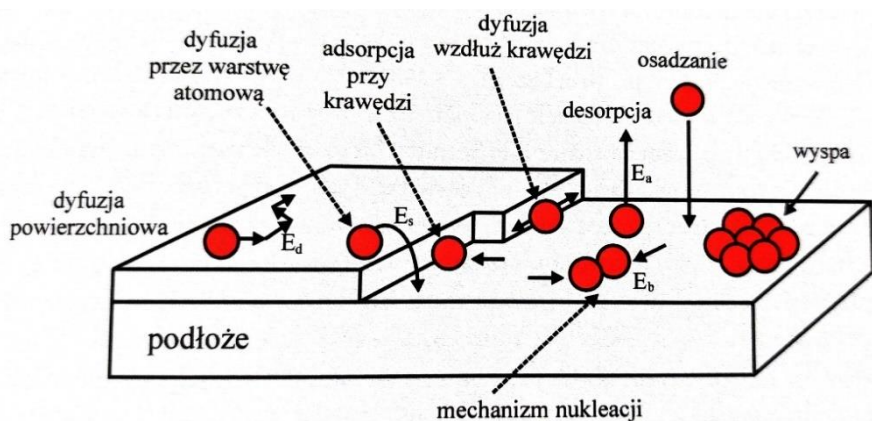


Rys. 2.1. Schemat wytwarzania nanocząstek metodami bottom-up i top-down

Procesy bottom-up zawierają syntezy chemiczne oraz kontrolowane osadzanie i wzrost materiałów. W celu ułatwienia dyfuzji atomów, synteza nanomateriałów z fazy stałej wymaga podgrzewania układu, w wyniku czego otrzymuje się często gruboziarnisty produkt, natomiast reakcje w fazie gazowej i ciekłej zachodzą szybciej i w niższych temperaturach [1].

Osadzanie z fazy gazowej używane jest często do wytwarzania struktur i warstw o wielkościach nanometrycznych. Wyróżnia się osadzanie fizyczne (PVD, ang. Physical Vapour Deposition) i osadzanie chemiczne (CVD, ang. Chemical Vapour Deposition) z fazy gazowej [1]. W metodzie PVD pod

wpływem procesów fizycznych, na przykład: termicznego odparowywania, ablacji laserowej czy rozpylania, materiał z fazy stałej przekształcany jest w jego pary, by następnie osadzić się na podłożu. Proces ten przeprowadza się w komorze z bardzo wysoką próżnią lub w obecności gazu (najczęściej obojętnego²). W wyniku osadzania otrzymuje się struktury o mało zróżnicowanych wielkościach ziaren, a ich rozmiary zależne są od panującego ciśnienia, temperatury parowania, szybkości osadzania i odległości substratu od powierzchni, na której dochodzi do osadzania cząstek [1]. Podczas procesu osadzania z fazy gazowej może dochodzić do różnych mechanizmów wzrostu i delokalizacji atomów na powierzchni podłoża [41]. Przykłady pozycji zajmowanych przez atomy oraz ich możliwe przemieszczenia są przedstawione na Rys. 2.2.



Rys. 2.2. Przykłady pozycji zajmowanych przez atomy i ich możliwych przemieszczeń na powierzchni w wyniku procesu osadzania z fazy gazowej [41]

W wyniku osadzania coraz większej ilości materiału, który w wyniku nukleacji tworzy warstwę nanocząstek, wytwarzane zarodki rozrastają się do warstw w kilku mechanizmach (Rys. 2.3) [41, 42]:

1. warstwowy (wzrost Franka – van der Merwego) – rozrastające się zarodki pokrywają jednolicie całą powierzchnię, a każda następna warstwa pokrywa poprzednią;
2. warstwowo - wyspowy (wzrost Straskiego – Krastanowa) – pierwsza warstwa jednolita, kolejne tworzą wyspy;
3. wyspowy (wzrost Volmera – Webera) – zarodki osadzają się na powierzchni i rozrastają się do wysp poprzez przyłączenie kolejnych atomów;

² W metodach magnetronowych w celu otrzymania tlenków czy azotków stosuje się mieszaninę gazu obojętnego (najczęściej argonu) z gazem reaktywnym (najczęściej O_2 , N_2) lub sam gaz reaktywny, który w takiej sytuacji pełni dodatkowo rolę gazu wybijającego atomy/klastry atomowe z tarczy magnetronowej [40]

4. osadzanie statyczne – przypadkowe miejsce osadzenia na powierzchni zgodne ze statystyką Poissona.



Rys. 2.3. Mechanizmy wzrostu warstw

Niezależnie od sposobu otrzymywania nanostruktur (np. w postaci nanocząstek) bezpośrednio po wytworzeniu są one często poddawane funkcjonalizacji w celu nadania im określonych właściwości, zapobiegnięciu aglomeracji lub ochrony przed wpływem środowiska. Mogą one również stać się częścią większych układów (np. katalitycznych, elektrycznych) [2].

Mikrostruktura odnosi się do cech strukturalnych materiału w zakresie 0,3 nm do 1 mm i wg klasycznej definicji opisuje skład chemiczny, strukturę krystaliczną, morfologię (kształt i wielkość ziaren) oraz przestrzenne rozmieszczenie faz [1].

Mikrostruktura warstw wytwarzanych w procesie naparowywania próżniowego zależy w dużej mierze od stosunku temperatury podłoża (T_p) do temperatury topnienia (T_t) osadzanego materiału. Wyróżnia się trzy rodzaje otrzymywanych struktur [41]:

1. niska temperatura podłoża ($T_p/T_t < 0,3$) – duża liczba sferycznych aglomeratów odseparowanych pustymi obszarami z uwagi na małą ruchliwość powierzchniową cząstek;
2. średnia temperatura podłoża ($0,3 < T_p/T_t < 0,45$) – mikrostruktura kolumnowa z uwagi na rozrost aglomeratów w wyniku dyfuzji powierzchniowej;
3. wysoka temperatura podłoża ($T_p/T_t > 0,45$) – struktura ziarnista, polikrystaliczna z uwagi na ponowną krystalizację materiału.

Monitorowanie grubości warstw podczas osadzania PVD można przeprowadzać na dwa sposoby: optycznie i piezoelektrycznie [41, 43]. Metoda optyczna bazuje na zjawisku interferencji zachodzącej w układzie. Na podstawie współczynnika transmisji lub odbicia³ wyznaczana jest grubość optyczna warstwy. Natomiast w metodzie piezoelektrycznej wykorzystuje się odwrotny efekt piezoelektryczny, występujący na przykład w kryształach kwarcu. Poprzez osadzanie na wadze kwarcowej naparowywanego w układzie materiału dochodzi do zmiany (obniżenia) częstotliwości rezonansowej drgań kryształu, na podstawie której wyznaczana jest grubość naniesionej warstwy. Otrzymywana w ten sposób grubość warstwy nosi nazwę grubości masowej [41, 43].

³ lub ich odpowiedników; np. w spektroskopii elipsometrycznej interferencja obserwowana jest w przebiegach azymutów Ψ i Δ , które zostały opisane w Rozdziale 5.1.

W celu zbadania właściwości nanostruktur stosuje się często metody pomiarowe, które bazują na badaniu powierzchni, a tę można rozważyć w trzech kategoriach [44]:

- monowarstwy,
- górnych 2 – 10 warstw (ok. 0,5 – 3 nm) lub więcej,
- warstwy powierzchniowej poniżej 100 nm.

2.2. WŁAŚCIWOŚCI NANOMATERIAŁÓW

Właściwości nanomateriałów często odbiegają od właściwości układów mikro-, czy makroskopowych, zwłaszcza pod względem właściwości fizycznych, chemicznych, mechanicznych i biologicznych [2, 39]. Gdy cząstki osiągają wielkości nanometryczne, proporcja atomów powierzchniowych znacznie się zwiększa w stosunku do tych znajdujących się wewnątrz. Atomy powierzchniowe mają zazwyczaj inne właściwości niż atomy znajdujące się wewnątrz, są o wiele bardziej ruchliwe i dzięki temu bardziej reaktywne [2, 39]. W przypadku występowania cząstek o wymiarach rzędu kilku nanometrów zwiększa się stosunek powierzchni do objętości i gwałtownie wzrasta powierzchnia właściwa [3].

Zmiany właściwości chemicznych nanostruktur wynikają ze zmian w strukturze elektronowej układów. Dla małych klastrów potencjał jonizacji, mający wpływ na reaktywność układu, jest zazwyczaj wyższy niż w przypadku układów makroskopowych [3]. Zmniejsza się również liczba wiązań chemicznych, dlatego też nie można zaniedbywać żadnego z nich, gdyż każde w istotny sposób wpływa na właściwości materiału. Z uwagi na duży stosunek powierzchni do objętości nanostruktur, charakteryzują się one również nietypową reaktywnością chemiczną, dzięki czemu katalizatory zawierające układy nanometryczne wykazują większą szybkość, selektywność i wydajność reakcji chemicznych przy zmniejszeniu ilości produktów ubocznych [1]. W celu kontroli przebiegu reakcji stosuje się również nanoporowate warstwy i podłoża [1].

W nanomateriałach (z racji zmniejszonego rozmiaru układu i mniejszej liczby atomów w porównaniu do ciała stałego) dochodzi do zmian w strukturze elektronowej, co powoduje również zaburzenie funkcji falowych elektronów. Energia całkowita takiego układu różni się od energii całkowitej pełnowymiarowej struktury, co prowadzi do zmian w termodynamice systemu. Wzrost energii powierzchniowej może się też przyczynić do zmniejszenia temperatury topnienia nanocząstek, a zmiany w strukturze elektronowej powodują różnice w przejściach międzypasmowych i zależnych od nich emisji i absorpcji, zmieniając tym samym ich właściwości optyczne [1]. Właściwości mechaniczne również są odmienne od właściwości ciał makroskopowo krystalicznych. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru układu pojawienie się defektów struktury staje się coraz trudniejsze, co skutkuje niezwykle plastycznością i ciągliwością nanostruktur [2].

3. ODDZIAŁYWANIE FAL ELEKTROMAGNETYCZNYCH Z MATERIAŁ

Energia promienista jest podstawową formą energii we Wszechświecie i wypełnia całkowicie otaczającą nas przestrzeń. Istota światła była już badana od dawna, ale dopiero w XIX wieku Young doświadczalnie wykazał prawdziwość postulatów Huygensa z XVII wieku dotyczących falowej natury światła. W XVIII wieku Bouguer zapoczątkował nowy dział optyki budując pierwszy fotometr, natomiast Herschel odkrył, że istnieje promieniowanie niewidzialne, które może ogrzewać inne ciała, dając podwaliny do badań promieniowania podczerwonego. Pod koniec XIX wieku Maxwell w swoim teoretycznym opisie przyjął, że energia w postaci promieniowania jest falą elektromagnetyczną, związaną z propagacją przenikających się pól elektrycznego i magnetycznego, których wektory są prostopadłe do siebie nawzajem oraz do kierunku ich rozchodzenia, zatem jest falą poprzeczną. Badania doświadczalne wykazały, że natura promieniowania elektromagnetycznego, na które składają się fale radiowe, promieniowanie ciepłe, światło widzialne oraz promieniowanie ultrafioletowe, rentgenowskie i gamma jest jednolite. Jednak na przełomie XIX i XX wieku Planck wykazał, że energia promienista jest emitowana w dyskretnej formie w postaci kwantów promieniowania nazwanych fotonami, będącymi pozbawionymi masy spoczynkowej korpuskułami o zerowym ładunku. Potwierdzenie korpuskularnej natury promieniowania elektromagnetycznego uzyskano między innymi w zjawisku fotoelektrycznym. Wobec powyższego złożony charakter otaczającej nas energii promienistej został określony jako korpuskularno-falowy. Prędkość światła w próżni jest niezależna od długości fali i ma stałą wartość $c = 299792458 \text{ m/s}$ [45 – 48].

Fale świetlne można matematycznie opisać jako fale sinusoidalne, jednak w ośrodku materialnym (w wyniku takich zjawisk jak załamanie i absorpcja) ich zachowanie ulega zmianie. Propagację światła w materiale opisuje się wówczas za pomocą zespolonego współczynnika załamania światła, którego składowymi są współczynnik załamania światła i współczynnik ekstynkcji [48].

Falę elektromagnetyczną (EM, ang. Electromagnetic) można opisać za pomocą równań [48]:

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)], \quad (3.1a)$$

$$B = B_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)], \quad (3.1b)$$

w których ω to częstość kątowna związana z częstotliwością ν zależnością:

$$\omega = 2\pi\nu, \quad (3.2)$$

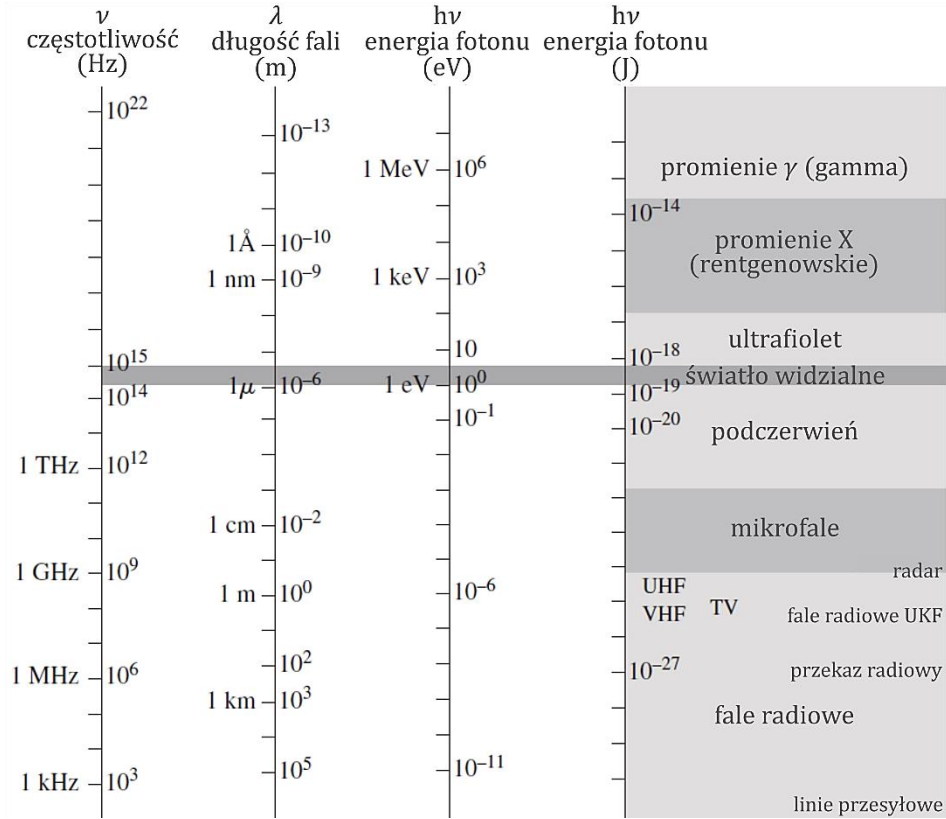
natomiast K jest liczbą falową ($K = 2\pi/\lambda$), a δ fazą początkową fali o długości λ .

Z drugiej strony, zgodnie z teorią Einsteina z 1905 roku, światło to cząstki energii zwane fotonami. Światło ma właściwości cząstek oraz jest emitowane i pochłaniane jako foton. Energia fotonu jest wyrażona przez [46 – 48]:

$$E_f = h\nu = \hbar\omega, \quad (3.3)$$

gdzie h jest stałą Plancka, a $\hbar = h/2\pi$. Podstawiając do powyższego równania zależność $c = \lambda\nu$, energię fotonu wyrażoną w elektronowoltach możemy zapisać jako:

$$E_f = \frac{1}{1,60218 \cdot 10^{-19}} \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,23984 \cdot 10^{-6}}{\lambda} \text{ eV}. \quad (3.4)$$



Rys. 3.1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego (na podstawie: [47])

Zakres widma fal elektromagnetycznych został przedstawiony na Rys. 3.1. Fale z zakresu radiowego są emitowane w głównej mierze przez obwody elektryczne. Z teoretycznego punktu widzenia długość fal w tym zakresie nie ma górnej granicy; mieszczą się one w przedziale od 0,3 m do wielu kilometrów. Wykorzystywane są one do transmisji radiowych i telewizyjnych. Mikrofalami określa się fale elektromagnetyczne o długości od 1 mm do około 30 cm. Oddziałują one z cząsteczkami o strukturze polarnej w wyniku czego powodują ich rotację umożliwiającą absorpcję fotonów i przejście do stanu wzbudzonego. Zjawisko to jest podstawą działania kuchenki mikrofalowej. Jednak mikrofae są również powszechnie używane do przesyłania rozmów telefonicznych,

naprowadzania samolotów czy sterowania pojazdami kosmicznymi. Promieniowanie to nie jest absorbowane przez niepolarne ośrodki (np. tłuszcz, plastik, papier) i jest odbijane od metali, co umożliwia obrazowanie wewnętrznych struktur różnych układów. Zakres podczerwieni (IR, ang. Infrared) obejmuje fale o długości od 780 nm do 1 mm i jest dzielony na trzy obszary: bliską, średnią i daleką. W wyniku wzbudzeń termicznych cząsteczek, dowolny materiał może absorbować i wypromieniowywać podczerwień. Ten zakres widma stosowany jest w noktowizorach, do naprowadzania raket i pocisków, do diagnozowania chorób zwierząt i roślin, a także jest wykorzystywany przez niektóre zwierzęta, umożliwiając detekcję stałocieplnych gatunków. W medycynie promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu IR wykorzystywane jest jako „bezkrwawy skalpel”. Światło widzialne (Vis, ang. Visible) jest zakresem promieniowania elektromagnetycznego obejmującym fale o długości 390 – 780 nm. Mechanizmem jego tworzenia jest reorganizacja zewnętrznych elektronów w atomach i cząsteczkach, które losowo przyspieszone ulegają częstym zderzeniom w wyniku czego dochodzi do emisji szerokopasmowej. Promieniowaniem ultrafioletowym (UV, ang. Ultraviolet) nazywamy zakres od kilkunastu do 390 nm. Promieniowanie ultrafioletowe niesie energię podobną do energii aktywacji różnych reakcji chemicznych, tym samym mogą je wywołać. Ultrafiolet ma właściwości bakteriobójcze (dla długości fali poniżej 290 nm). Stosowany jest w źródłach synchrotronowych i laserach. Promieniowanie rentgenowskie (promieniowanie X) obejmuje fale o długościach zwykle krótszych niż rozmiar pojedynczego atomu (od kilku tysięcznych do kilkunastu nanometrów). Tak wysokie energie kwantów promieniowania umożliwiają wzbudzenie elektronów z głębokich powłok. Jednym ze sposobów generowania promieniowania rentgenowskiego jest gwałtowne hamowanie rozpędzonych cząstek naładowanych, w wyniku którego powstaje „promieniowanie hamowania”. Natomiast promieniowaniem charakterystycznym nazywa się emisję wewnętrznego elektronu spowodowaną jonizacją atomów w ośrodku na skutek ekspozycji na promieniowanie rentgenowskie. Ujawnia ono strukturę poziomów energetycznych atomu. Promieniowanie X jest powszechnie używane w radiografii medycznej, ale również do obrazowania obiektów kosmicznych. Ostatnim zakresem widma elektromagnetycznego jest promieniowanie gamma (promieniowanie γ), którego długość fali jest $\ll 10^{-11}$ m (jest to granica umowna, ponieważ zakresy promieniowania X i γ się na siebie nakładają). Jego źródłem są emisje dokonywane przez cząstki wykonujące przejścia w obrębie jąder atomowych [47, 49].

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią charakteryzują procesy, do których rejestracji służą różne metody spektroskopowe. Ich wyboru dokonuje się na podstawie [49, 50]:

1) zakresu promieniowania elektromagnetycznego:

- gamma,
- rentgenowskie,
- optyczne,

- radiowe;
- 2) układu materii:
 - jądra atomowe,
 - atomy,
 - molekuly,
 - kryształy;
- 3) wymiany energii pomiędzy materią i promieniowaniem:
 - absorpcja,
 - emisja,
 - rozproszenie Ramana;
- 4) rodzaju oddziaływania:
 - sprężyste,
 - niesprężyste.

Ciało emituje w większości przypadków promieniowanie będące tylko fragmentem całego widma promieniowania elektromagnetycznego, określanego mianem widma emisyjnego, które może przyjmować formę liniowego, pasmowego lub ciągłego. Natomiast w wyniku oddziaływania badanego układu z promieniowaniem elektromagnetycznym z zewnętrznego źródła może dojść do obserwacji widma absorpcyjnego [46, 49].

W wyniku absorpcji promieniowania można zaobserwować m.in. wzbudzenie stanów elektronowych i powstawanie wolnych nośników w materii, mające odzwierciedlenie w zjawiskach fotoelektrycznych (całkowita absorpcja fotonu, w wyniku której dochodzi do emisji elektronu orbitalnego nazywanego fotoelektronem), fotowoltaicznych (samoistne – bez napięcia zewnętrznego – pojawienie się napięcia lub natężenia prądu w wyniku oświetlenia), czy w postaci fotoprzewodnictwa (zmiana przewodności izolatorów i półprzewodników pod wpływem padającego promieniowania) [46, 51].

Zmiany stanów energetycznych cząsteczek w wyniku oddziaływania z promieniowaniem elektromagnetycznym są bardzo złożone. W cząsteczce wieloatomowej wyróżnia się energie związane z różnymi formami ruchu, takie jak: energia translacji (swobodny ruch w przestrzeni), energia rotacji (obrot wokół osi przechodzącej przez środek masy), energia oscylacji (drgania wokół położenia równowagi) i energia elektronowa (energia kinetyczna i potencjalna). Pierwsza z nich nie podlega kwantyzacji, jest zmienna w sposób ciągły, natomiast suma pozostałych stanowi całkowitą energię cząsteczki. Pod wpływem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego dochodzi do wzbudzenia różnych poziomów energii, które można uszeregować w następujący sposób:

$$E_{el} \gg E_{osc} \gg E_{rot}. \quad (3.5)$$

W związku z powyższym otrzymuje się różne widma absorpcyjne [50]:

- widmo rotacyjne – zakres mikrofal i dalekiej podczerwieni (energia przejścia $\sim 4 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) – spektroskopia mikrofalowa;

- widmo oscylacyjne – promieniowanie IR (energia przejścia $4 - 240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) – spektrofotometria w podczerwieni i spektroskopia Ramana;
- elektronowe widmo absorpcyjne – promieniowanie UV-Vis-NIR ($\sim 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) – spektrofotometria UV-Vis.

4. KATALIZA

Zgodnie z definicją International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) „Kataliza jest zjawiskiem, w którym małe ilości pewnej obcej substancji, zwanej katalizatorem, zwiększają szybkość reakcji chemicznej nie zużywając się same. Katalizator powoduje powstanie nowych elementarnych procesów (niekiedy zwanych elementarnymi etapami) przemieniających substraty w produkty.” [52].

Katalizatorami nazywa się substancje, które nie są substratami reakcji, ale wpływają na szybkość jej przebiegu. Rozróżnia się trzy typy katalizy [52]:

- 1) kataliza enzymatyczna, w której katalizatorami są złożone połączenia organiczne (np. białka); dochodzi do niej w żywych komórkach,
- 2) kataliza homogeniczna, gdzie reagenty i katalizator znajdują się w tej samej fazie termodynamicznej co substraty,
- 3) kataliza heterogeniczna, gdy katalizator znajduje się w innej fazie termodynamicznej niż jeden lub wszystkie substraty; jeżeli katalizator znajduje się w fazie stałej, a reagenty w fazie ciekłej lub gazowej, interakcja zachodzi na powierzchni katalizatora stałego, gdzie przebiegają reakcje chemiczne, a następnie produkty desorbują z jego powierzchni. Tego rodzaju proces określa się jako katalizę kontaktową.

Kataliza heterogeniczna jest najczęściej występującym rodzajem katalizy. Została ona zastosowana w niniejszej pracy, dlatego dalszy opis będzie skupiony głównie na niej.

Przebieg kontaktowej reakcji katalitycznej można podzielić na kilka etapów:

- 1) dyfuzja cząsteczek reagentów do powierzchni katalizatora,
- 2) chemisorpcja reagentów na powierzchni katalizatora,
- 3) przemiana chemiczna na powierzchni katalizatora,
- 4) desorpcja produktów z powierzchni katalizatora.

Zmianę w jednostce czasu ilości moli lub stężenia substancji w wyniku reakcji chemicznej określa się mianem szybkości reakcji chemicznej i opisuje wyrażeniem [52]:

$$r = -\frac{dn_s}{dt} = -\frac{dC_s}{dt}, \quad (4.1)$$

gdzie r – szybkość reakcji, t – czas, n_s – ilość moli substratu, C_s – stężenie substratu. Gdy reakcje zachodzą w obecności katalizatora właściwa szybkość reakcji r_w odnosi się do powierzchni kontaktu S_k (lub objętości V_k , czy masy m_k), a wyrażenie ją określające przyjmuje postać [52]:

$$r_w = \frac{1}{S_k} \frac{dC_s}{dt}. \quad (4.2)$$

Aktywność katalizatora jest miarą wzrostu szybkości reakcji zachodzącej w obecności katalizatora w porównaniu do reakcji zachodzącej bez jego obecności. Do jej scharakteryzowania służy stała szybkości reakcji k_r , która jest

niezależna od stężenia reagujących ze sobą składników i powiązana jest z szybkością reakcji zależnością [52]:

$$r = k_r f(C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \dots), \quad (4.3)$$

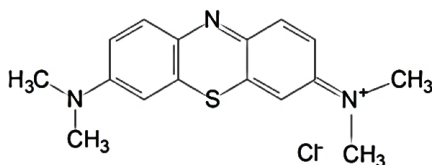
w której f jest funkcją stężenia składników (C_1 , C_2 , C_3).

Zjawisko adsorpcji na powierzchni ciała stałego polega na zwiększeniu stężenia składników na granicy faz w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych (występowania nadmiarowej energii swobodnej). Wyróżnia się jej dwa rodzaje [52]:

- 1) fizyczną, która jest łatwo odwracalna, ponieważ siły oddziaływania są niewielkie (siły Van der Waalsa),
- 2) chemiczną (chemisorpcję), charakteryzującą się wiązaniami chemicznymi adsorbatów z powierzchnią, które są mocniejszymi siłami wiążącymi, przez co desorpcja (proces odwrotny do adsorpcji) jest utrudniona.

Fotokatalizą nazywa się zjawisko, w którym katalizator absorbuje kwant promieniowania, w wyniku czego może dojść (przy odpowiednio dużej energii) do przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa lub wybicia go do zaadsorbowanych na powierzchni reagentów i powstania dziury elektronowej. Wolne elektrony odpowiedzialne są za redukcję grupy akceptorowej, natomiast dziury elektronowe (mające dodatni ładunek) przyczyniają się do utleniania grupy donorowej. W przypadku fotokatalizy w roztworze wodnym dochodzi również do wytworzenia rodników hydroksylowych, mających silne właściwości utleniające [53].

Często (w celu wyznaczenia fotoaktywności nanomateriału) przeprowadza się degradację katalityczną barwników organicznych, a proces ten nosi nazwę fotokatalizy sensybilizowanej [53]. Częsteczki barwnika zaadsorbowane na powierzchni ulegają wzbudzeniu pod wpływem promieniowania widzialnego, wybite elektrony zostają przeniesione do pasma przewodnictwa katalizatora, a w ich miejscu powstają kationorodniki. W wyniku dalszych reakcji dochodzi do pełnej mineralizacji rozkładanego barwnika, nazywanego wówczas sensybilizatorem.



Rys. 4.1. Wzór strukturalny błękitu metylenowego (BM)

Jako zanieczyszczenie organiczne w badaniu fotoaktywności stosuje się różnego rodzaju barwniki organiczne, np. azowe czy tiazynowe. W niniejszej pracy skorzystano z błękitu metylenowego (BM, ang. Methylene Blue). Jest on rodzajem barwnika tiazynowego z uwagi na posiadanie w swojej cząsteczce pierścienia fenotiazowego. Jego wzór sumaryczny to $C_{16}H_{28}ClN_3S$, a wzór

strukturalny przedstawiony jest na Rys. 4.1. Błękit metylenowy posiada kation 3,7-bis(dimetyloamino)fenotiazyn-5-ium i anion chlorkowy, tym samym zaliczany jest do barwników kationowych. BM osiąga maksimum absorpcji dla długości fali $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$, a jego masa molowa to 319,9 g/mol [53].

5. ZASTOSOWANE METODY POMIAROWE

Większość technik analizy powierzchni wymaga dokonywania pomiarów w próżni z uwagi na duże prawdopodobieństwo rozproszenia elektronów i jonów przez cząsteczki obecne w fazie gazowej. Pozwala to też na ograniczenie wpływu otoczenia na badaną powierzchnię. W celu analizy niezanieczyszczonej powierzchni należy stosować ultrawysoką próżnię ($< 10^{-7}$ Pa), ponieważ w przeciwnym przypadku istnieje duże prawdopodobieństwo pokrycia powierzchni adsorbentem [44].

Analiza powierzchni może być również potrzebna w przypadku konieczności monitorowania jednorodności powłoki ochronnej lub kontroli rozkładu poszczególnych składników katalizatora na nośniku.

W celu wyznaczenia właściwości oraz reaktywności powierzchni należy uzyskać informacje na temat:

- topografii,
- struktury atomowej,
- składu i struktury chemicznej,
- stanu elektronowego i wiązań cząsteczek w obrębie powierzchni.

Ważne jest również rozróżnienie właściwości nanostruktur względem właściwości makroskopowych objętości danego materiału. Trzeba zauważyć, że żadna technika nie dostarcza wszystkich informacji, a pełne badanie zjawisk powierzchniowych wymaga użycia kilku metod badawczych.

5.1. SPEKTROSKOPIA ELIPSOMETRYCZNA

Spektroskopia elipsometryczna (SE, ang. Spectroscopic Ellipsometry) jest optyczną techniką pomiarową bazującą na badaniu zmiany stanu polaryzacji światła odbitego od powierzchni próbki lub przez nią przechodzącego. Nazwa metody wywodzi się z faktu, że światło odbite jest najczęściej spolaryzowane eliptycznie. Podczas pomiaru wyznaczane są azymuty elipsometryczne (Ψ, Δ)⁴. Badania wykonuje się najczęściej w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego, ale również w podczerwieni. Metoda ta stosowana jest standardowo do wyznaczania stałych optycznych badanych materiałów oraz grubości próbek w postaci cienkich warstw [48].

Załamanie światła związane jest ze zmianą jego prędkości na granicy optycznie różnych ośrodków, a jego współczynnik n jest dany formułą [46, 48]:

$$n = c/v \quad (5.1)$$

gdzie v jest prędkością światła w ośrodku. Z powyższego wynika, że im większa wartość n tym prędkość rozchodzenia się fali w ośrodku jest niższa.

⁴ Azymuty elipsometryczne Ψ i Δ zostaną zdefiniowane w dalszej części tego rozdziału; patrz równanie (5.35) i (5.36).

Aby opisać zachowanie fali w ośrodku wykazującym absorpcję należy uwzględnić dodatkowo współczynnik ekstynkcji k . W tej sytuacji zespolony współczynnik załamania ($\tilde{n}$) definiowany jest jako [48]:

$$\tilde{n} = n - ik. \quad (5.2)$$

Korzystając z równań (3.1), (5.1) i (5.2) falę elektromagnetyczną w ośrodku pochłaniającym światło reprezentuje równanie:

$$E = E_{t0} \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} x + \delta \right) \right], \quad (5.3)$$

a jej natężenie:

$$I = \left| E_{t0} \exp \left(-\frac{2\pi k}{\lambda} x \right) \right|^2. \quad (5.4)$$

Zgodnie z prawem Beera natężenie fali (I) można zapisać również jako [48]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (5.5)$$

gdzie d jest grubością ośrodka, I_0 natężeniem wiązki padającej, a α to liniowy współczynnik absorpcji, który jest stały dla danego jednorodnego ośrodka przy danej temperaturze i przy danej długości fali oraz warunkach pomiarowych [49]. Porównując równania (5.4) i (5.5) współczynnik absorpcji można zapisać w postaci:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (5.6)$$

Absorbancja A jest zależna od liniowego współczynnika absorpcji i proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej (ośrodka) d [49]:

$$A = \alpha \cdot d. \quad (5.7)$$

W związku z pochłanianiem światła przez ośrodek wraz ze wzrostem głębokości maleje jego natężenie. Głębokość penetracji d_p definiowana jest jako [48]:

$$d_p = 1/\alpha. \quad (5.8)$$

Elipsometria z uwagi na swoją wysoką precyzję pozwala na pomiar grubości warstw do $\sim 5d_p$ [48].

Zespolony współczynnik załamania światła jest określany w oparciu o generowaną w ośrodkach polaryzację dielektryczną polegającą na przestrzennym rozdzielaniu ładunków elektrycznych przez zewnętrzne pole elektryczne zniekształcające położenie elektronów i jądra atomowego w przeciwnych kierunkach. Ośrodki charakteryzujące się dużą polaryzacją dielektryczną nazywane są dielektrykami [48].

Przyjmując q jako ładunek elektryczny dipola elektrycznego, natomiast l jako odległość pomiędzy naładowaną parą ładunków o przeciwnych znakach, moment dipolowy jest definiowany przez [48]:

$$\vec{\mu} = q\vec{l}. \quad (5.9)$$

Wobec tego polaryzację dielektryczną P stanowiącą sumę momentu dipolowego na jednostkę objętości można zapisać jako [48]:

$$\vec{P} = \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (5.10)$$

Wektor polaryzacji dielektrycznej $\vec{P}$ ma zwrot przeciwny do wektora pola elektrycznego skierowanego od ładunku dodatniego do ujemnego. Wielkość polaryzacji jest definiowana przez stałą dielektryczną ε będącą stosunkiem przenikalności elektrycznej ośrodka dielektrycznego ε_p do przenikalności elektrycznej próżni ε_0 :

$$\varepsilon = \varepsilon_p / \varepsilon_0, \quad (5.11)$$

która określona jest wzorem [48]:

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi. \quad (5.12)$$

W zależności (5.12) χ jest podatnością dielektryczną ($\chi \equiv P/(\varepsilon_0 E)$) [48].

Istnieje ścisły związek pomiędzy zespolonym współczynnikiem załamania ($\tilde{n}$) światła, a zespoloną funkcją dielektryczną ($\tilde{\varepsilon}$). Można go zapisać jako:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon}, \quad (5.13)$$

gdzie zespolona funkcja dielektryczna przyjmuje postać:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2. \quad (5.14)$$

Z równań (5.2), (5.13) i (5.14) otrzymujemy:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (5.15a)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (5.15b)$$

Część rzeczywistą zespolonego współczynnika załamania oraz współczynnik ekstynkcji można z kolei wyrazić przez część rzeczywistą ε_1 i urojoną ε_2 zespolonej funkcji dielektrycznej jako [48]:

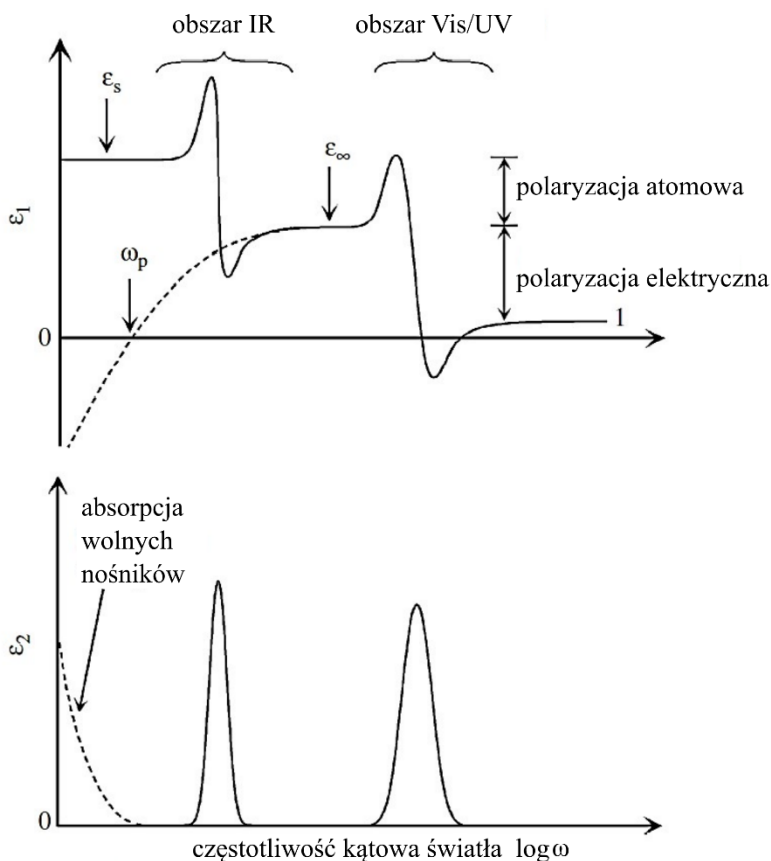
$$n = \{[\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]/2\}^{1/2}, \quad (5.16a)$$

$$k = \{[-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]/2\}^{1/2}. \quad (5.16b)$$

Funkcja dielektryczna zależy od częstotliwości padającego światła. W przypadku niskiej częstotliwości wartość ε_1 odpowiada statycznej stałej dielektrycznej ε_s , która reprezentuje wkład polaryzacji atomowej i elektrycznej. Z równania (5.15b) wynika, że ε_2 jest proporcjonalne do k , a jego piki absorpcyjne

występują w określonych zakresach równych częstotliwościom rezonansowym źródeł [48]. W obszarze UV/Vis występuje oscylacja rezonansowa dla polaryzacji elektrycznej, natomiast w podczerwieni dla polaryzacji atomowej.

Zmienność zespolonej stałej dielektrycznej ośrodka (Rys. 5.1) zależy od odpowiedzi częstotliwościowej polaryzacji dielektrycznej. Przy częstotliwościach wyższych niż obszar podczerwieni ϵ_1 zmniejsza się do wartości stałej dielektrycznej wysokiej częstotliwości ϵ_∞ . Przy dalszym zwiększaniu częstotliwości następuje też wygaszenie polaryzacji elektrycznej, a ϵ_1 osiąga wartość dla próżni ($\epsilon_1 = 1$). Taka odpowiedź dielektryczna na częstotliwość lub energię jest nazywana funkcją dielektryczną lub dyspersją dielektryczną [48]. Funkcje dielektryczne obserwowane w pomiarach często wykazują dość skomplikowane struktury zawierające nakładające się na siebie oscylatory.



Rys. 5.1. Część rzeczywista ϵ_1 i część urojona ϵ_2 zespolonej funkcji dielektrycznej w zależności od częstotliwości kątownej światła ω (na podstawie: [48])

W przypadku występowania w ośrodku wolnych elektronów i dziur, dochodzi do absorpcji światła przez te wolne nośniki, która wzrasta przy niższych

częstotliwościach i wtedy ε_1 staje się ujemne przy częstotliwościach mniejszych niż częstotliwość plazmy ω_p . Natomiast w kryształach półprzewodnikowych ε_∞ zmniejsza się niemalże liniowo wraz ze wzrostem szerokości przerwy energetycznej [48].

Kiedy wielkość ziarna jest dużo mniejsza niż średnia droga swobodna (dla Au w temperaturze pokojowej wynosi ona 40 nm), kluczowym staje się rozpraszanie powierzchniowe [54]. Aby rozróżnić efekty chropowatości powierzchni i zmian jej gęstości, potrzebne są oba widma ε_1 i ε_2 . Obie te wielkości związane są z gęstością cienkiej warstwy, jednak część urojona zależy również od wielkości ziarna.

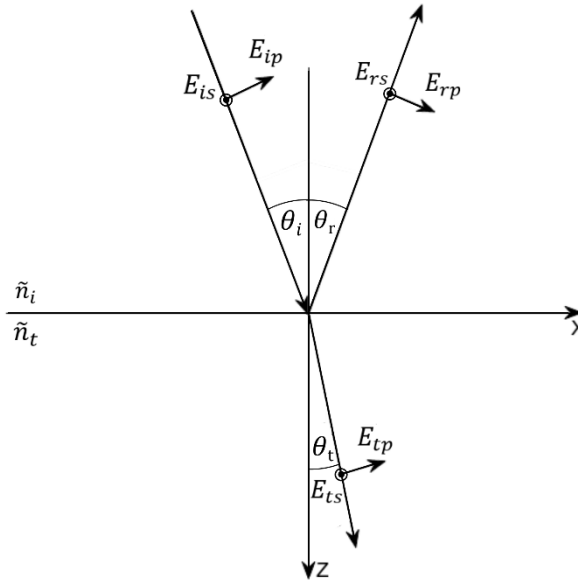
Rozważmy falę elektromagnetyczną padającą pod kątem θ_i na granicę ośrodków. Przyjmując, że θ_i , θ_r i θ_t są odpowiednio kątami padania, odbicia i załamania zależność pomiędzy nimi możemy zapisać jako [47, 48]:

$$\theta_i = \theta_r \quad (5.17)$$

oraz:

$$\tilde{n}_i \sin \theta_i = \tilde{n}_t \sin \theta_t, \quad (5.18)$$

przy czym $\tilde{n}_i$ oraz $\tilde{n}_t$ są zespolonymi współczynnikami ośrodków (patrz Rys. 5.2). Równanie (5.18) nosi nazwę prawa Snella.



Rys. 5.2. Odbicie i załamanie fali pola elektrycznego na granicy ośrodków z rozbiciem na składowe prostopadłe s i równoległe p

Rys. 5.3 przedstawia schemat padania promienia fali EM na granicę ośrodków. W trakcie odbicia (lub transmisji) światła od (lub przez) badanej powierzchni każda ze składowych pola elektrycznego fali elektromagnetycznej

(prostopadła s i równoległa p do płaszczyzny padania – Rys. 5.2) zachowuje się inaczej. Warunki brzegowe dla pola elektrycznego E i indukcji magnetycznej B wymagają ciągłości na granicy faz (Rys. 5.3) i w przypadku światła spolaryzowanego p mają postać [48]:

$$E_{ip} \cos \theta_i - E_{rp} \cos \theta_r = E_{tp} \cos \theta_t, \quad (5.19)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp}, \quad (5.20)$$

gdzie indeksy dolne ip , rp i tp oznaczają odpowiednio padanie, odbicie i transmisję światła o polaryzacji p . Amplitudowe współczynniki odpowiednio odbicia r_p i transmisji t_p dla światła o polaryzacji p są zdefiniowane jako [48]:

$$\tilde{r}_p \equiv \frac{\tilde{E}_{rp}}{\tilde{E}_{ip}}, \quad (5.21)$$

$$\tilde{t}_p \equiv \frac{\tilde{E}_{tp}}{\tilde{E}_{ip}}, \quad (5.22)$$

a po przekształceniach otrzymują postać:

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_t \cos \theta_i - \tilde{n}_i \cos \theta_t}{\tilde{n}_t \cos \theta_i + \tilde{n}_i \cos \theta_t}, \quad (5.23)$$

$$\tilde{t}_p = \frac{2\tilde{n}_i \cos \theta_i}{\tilde{n}_t \cos \theta_i + \tilde{n}_i \cos \theta_t}. \quad (5.24)$$

W przypadku światła o polaryzacji s zależności (5.19) – (5.24) są określane przez równania [48]:

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts}, \quad (5.25)$$

$$-B_{is} \cos \theta_i + B_{rs} \cos \theta_r = -B_{ts} \cos \theta_t, \quad (5.26)$$

$$\tilde{r}_s \equiv \frac{\tilde{E}_{rs}}{\tilde{E}_{is}} = \frac{\tilde{n}_i \cos \theta_i - \tilde{n}_t \cos \theta_t}{\tilde{n}_i \cos \theta_i + \tilde{n}_t \cos \theta_t} \quad (5.27)$$

oraz

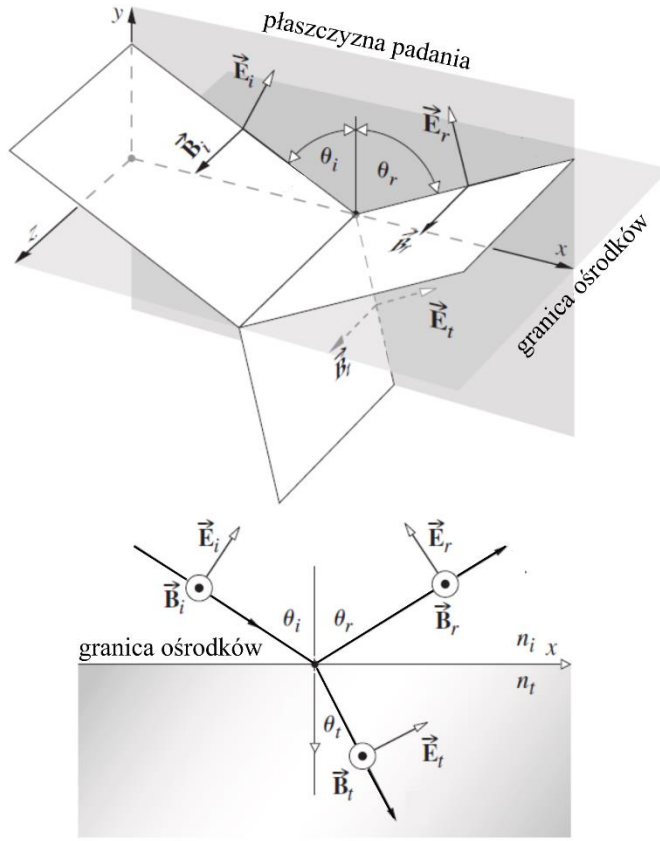
$$\tilde{t}_s \equiv \frac{\tilde{E}_{ts}}{\tilde{E}_{is}} = \frac{2\tilde{n}_i \cos \theta_i}{\tilde{n}_i \cos \theta_i + \tilde{n}_t \cos \theta_t}. \quad (5.28)$$

Równania (5.23), (5.24), (5.27) i (5.28) są znane jako równania Fresnela [48]. We współrzędnych biegunowych amplitudowe współczynniki odbicia (5.23) i (5.27) oraz transmisji (5.24) i (5.28) przyjmują postać:

$$\tilde{r}_p = |\tilde{r}_p| \exp(i\delta_{rp}), \quad \tilde{r}_s = |\tilde{r}_s| \exp(i\delta_{rs}) \quad (5.29a)$$

$$\tilde{t}_p = |\tilde{t}_p| \exp(i\delta_{tp}), \quad \tilde{t}_s = |\tilde{t}_s| \exp(i\delta_{ts}). \quad (5.29b)$$

Przy powyższych założeniach odbicie i transmisję światła możemy interpretować w kategoriach zmian amplitudy i fazy [48].



Rys. 5.3. Odbicie i załamanie fali na granicy dwóch ośrodków przezroczystych, której natężenie pola elektrycznego jest równoległe do płaszczyzny padania [47]

Energetyczny współczynnik odbicia R jest definiowany jako stosunek natężenia światła odbitego (I_r) do natężenia światła padającego (I_i): $R = I_r/I_i$. Zatem współczynniki odbicia dla fal spolaryzowanych p i s przedstawiają się w poniższy sposób:

$$R_p \equiv \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left| \frac{\vec{E}_{rp}}{\vec{E}_{ip}} \right|^2 = |\tilde{r}_p|^2, \quad (5.30a)$$

$$R_s \equiv \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left| \frac{\vec{E}_{rs}}{\vec{E}_{is}} \right|^2 = |\tilde{r}_s|^2. \quad (5.30b)$$

Mając na uwadze stosunek powierzchni przekroju poprzecznego promieni przechodzących i padających ($\cos \theta_t / \cos \theta_i$)⁵ otrzymuje się transmitancję dla składowych fali EM o polaryzacji p i s w następującej postaci [48]:

⁵ Z uwagi na padanie pod kątem, po przejściu przez granicę ośrodków powierzchnia przekroju wiązki się zmienia.

$$T_p \equiv \frac{I_{tp} \cos \theta_t}{I_{ip} \cos \theta_i} = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) \left| \frac{\tilde{E}_{tp}}{\tilde{E}_{ip}} \right|^2 = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) |\tilde{t}_p|^2, \quad (5.31a)$$

$$T_s \equiv \frac{I_{ts} \cos \theta_t}{I_{is} \cos \theta_i} = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) \left| \frac{\tilde{E}_{ts}}{\tilde{E}_{is}} \right|^2 = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) |\tilde{t}_s|^2. \quad (5.31b)$$

Dla $k = 0$:

$$R_p + T_p = 1, \quad (5.32a)$$

$$R_s + T_s = 1, \quad (5.32b)$$

natomiast dla $k > 0$ (występuje absorpcja) obserwujemy:

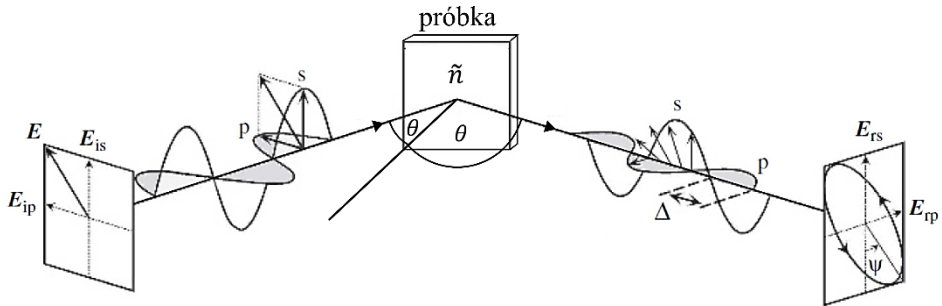
$$R_p + T_p < 1, \quad (5.33a)$$

$$R_s + T_s < 1. \quad (5.33b)$$

Współczynnik odbicia światła niespolaryzowanego jest określany przez [48]:

$$R = (R_p + R_s) / 2. \quad (5.34)$$

Na Rys. 5.4 przedstawiono schematycznie zjawisko wykorzystywane w pomiarach elipsometrycznych. Kąt pomiędzy płaszczyzną polaryzacji światła padającego na powierzchnię próbki, a płaszczyzną padania wynosi $+45^\circ$, wobec tego amplitudy składowych pola elektrycznego o polaryzacji p i s mają tę samą wartość ($E_{ip} = E_{is}$) i nie występuje pomiędzy nimi różnica faz. Z uwagi na różnice współczynników odbicia fali dla polaryzacji p i s (podczas odbicia od próbki) dla każdej ze składowych polaryzacji następuje inna zmiana amplitudy i fazy. W metodzie elipsometrycznej mierzona jest zmiana stanu polaryzacji światła związana z jego oddziaływaniem z próbką opisana poprzez azymuty elipsometryczne Ψ i Δ , które związane są z amplitudami pól elektrycznych (Ψ) oraz ich przesunięciami fazowymi (Δ) o polaryzacji równoległej (p) i prostopadłej (s) do płaszczyzny padania, uwzględniające wielkości zarówno przed, jak i po odbiciu od próbki. Innymi słowy „zmienność odbicia światła przy polaryzacji p i s jest mierzona jako zmiana stanu polaryzacji” [48].



Rys. 5.4. Zmiana stanu polaryzacji fali elektromagnetycznej w wyniku odbicia od próbki (na podstawie: [48])

Azymuty elipsometryczne Ψ i Δ są powiązane ze sobą poprzez podstawowe równanie elipsometrii, które w przypadku pomiarów odbiciowych przybiera postać [48]:

$$\tilde{\rho} \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s}, \quad (5.35)$$

gdzie $\tan \Psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}$, natomiast $\Delta = \delta_p - \delta_s$. W przypadku pomiarów transmisyjnych podstawowe równanie elipsometrii można zapisać jako:

$$\tilde{\rho} \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{\tilde{t}_p}{\tilde{t}_s}. \quad (5.36)$$

Widma azymutów elipsometrycznych Ψ i Δ mierzone są w funkcji energii padających fotonów ($h\nu$) lub długości fali (λ) oraz kąta padania światła na próbkę (θ_0). Wielkości te zawierają informację o badanym układzie, jednakże w celu wyodrębnienia wielkości fizycznych (stałe optyczne i grubość warstwy) należy zbudować model optyczny próbki. W przypadku pomiaru cienkich warstw charakteryzujących się niewielką absorpcją światła, występuje w nich interferencja optyczna spowodowana przez wielokrotne odbicie światła (Rys. 5.5). W tej sytuacji właściwości próbki można wyznaczyć stosując inwersję matematyczną [48]:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \tilde{\rho}(\tilde{n}_0, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, d, \theta_0). \quad (5.37)$$

Równanie (5.37) opisuje zależność pomiędzy mierzonymi azymutami elipsometrycznymi (Ψ, Δ), stałymi optycznymi podłoża ($\tilde{n}_2$) i otoczenia ($\tilde{n}_0$), które najczęściej są znane (lub ustalone w osobnym eksperymencie), stałymi optycznymi ($\tilde{n}_1$) i grubością (d) warstwy oraz kątem padania światła na próbkę (θ_0). Na podstawie analizy pomiarów w obszarze energii padających fotonów, w której zachodzi efekt interferencji optycznej (najczęściej dla energii padających fotonów $< 2,5$ eV) możliwe jest wyznaczenie $\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1$ oraz oszacowanie grubości cienkiej warstwy d . Natomiast z uwagi na wzrost absorpcji w obszarze wysokoenergetycznym (dla większości materiałów), możliwe jest zbadanie struktury pasmowej i wyznaczenie wpływu chropowatości powierzchni na jej właściwości. Wobec tego pomiary widm Ψ i Δ w szerokim zakresie energetycznym pozwalają na scharakteryzowanie różnych właściwości fizycznych badanych materiałów [48].

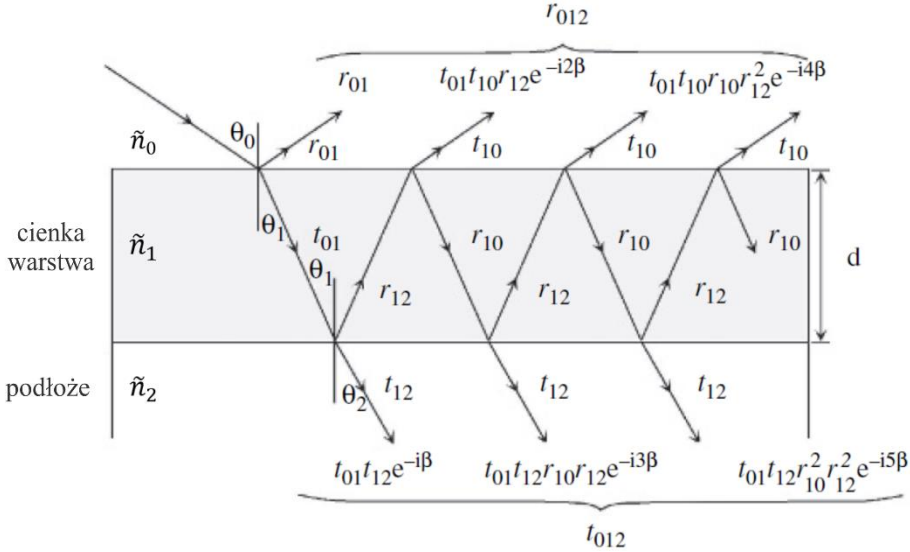
Stosując model optyczny próbki w postaci cienkiej warstwy (otoczenie/cienka warstwa/podłoże) (Rys. 5.5) przyjmuje się zespolone współczynniki załamania światła poszczególnych ośrodków odpowiednio $\tilde{n}_0$, $\tilde{n}_1$ i $\tilde{n}_2$. W przypadku słabej absorpcji światła przez materiał, fala padająca odbija się na granicy cienkiej warstwy i podłoża. Wtedy wiązka pierwotna (odbita od warstwy) nakłada się z wiązką wtórną (odbita na granicy cienkiej warstwy i podłoża) i zachodzi interferencja optyczna, a przesunięcie fazowe β pomiędzy nimi ma postać [48]:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \tilde{n}_1 \cos \theta_1 = \frac{2\pi d}{\lambda} (\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}. \quad (5.38)$$

Przyjmując amplitudowy współczynnik odbicia (transmisji) na każdej granicy w postaci r_{jk} (t_{jk}) (Rys. 5.5) z równań Fresnela dla fal spolaryzowanych równolegle p i prostopadłe s uzyskujemy [48]:

$$\tilde{r}_{jk,p} = \frac{\tilde{n}_k \cos \theta_j - \tilde{n}_j \cos \theta_k}{\tilde{n}_k \cos \theta_j + \tilde{n}_j \cos \theta_k}, \quad \tilde{r}_{jk,s} = \frac{\tilde{n}_j \cos \theta_j - \tilde{n}_k \cos \theta_k}{\tilde{n}_j \cos \theta_j + \tilde{n}_k \cos \theta_k}, \quad (5.39)$$

$$\tilde{t}_{jk,p} = \frac{2\tilde{n}_j \cos \theta_j}{\tilde{n}_k \cos \theta_j + \tilde{n}_j \cos \theta_k}, \quad \tilde{t}_{jk,s} = \frac{2\tilde{n}_j \cos \theta_j}{\tilde{n}_j \cos \theta_j + \tilde{n}_k \cos \theta_k}. \quad (5.40)$$



Rys. 5.5. Odbicie i przechodzenie światła przez ciekłą warstwę [48, 55, 56]

Amplitudowy współczynnik odbicia dla zakładanej struktury warstwowej jest wyrażony na podstawie sumy wszystkich fal odbitych:

$$\tilde{r}_{012} = \tilde{r}_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-6\beta} + \dots \quad (5.41)$$

Po redukcji szeregu nieskończonego otrzymujemy:

$$\tilde{r}_{012} = \tilde{r}_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}}{1 - r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}. \quad (5.42)$$

Analogicznie dla amplitudowego współczynnika transmisji:

$$\tilde{t}_{012} = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta} + \dots, \quad (5.43)$$

$$\tilde{t}_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}. \quad (5.44)$$

Natomiast dla polaryzacji p i s równania (5.42) i (5.44) mają postać [48]:

$$\tilde{r}_{012,p} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}}, \quad \tilde{r}_{012,s} = \frac{r_{01,s} + r_{12,s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}}, \quad (5.45)$$

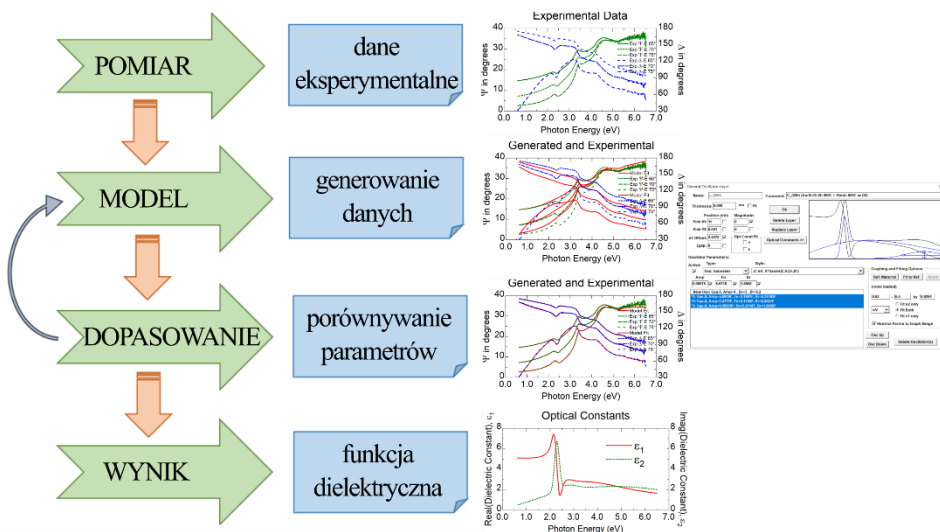
$$\tilde{t}_{012,p} = \frac{t_{01,p}t_{12,p}e^{-i\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}}, \quad \tilde{t}_{012,s} = \frac{t_{01,s}t_{12,s}e^{-i\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}}. \quad (5.46)$$

W przypadku układu składającego się z większej liczby warstw amplitudowe współczynniki odbicia i transmisji na granicach poszczególnych ośrodków oraz dla całego układu warstwowego przybierają analogiczną postać jak podano w zależnościach (5.39) – (5.46).

Analiza danych elipsometrycznych dzieli się na trzy etapy (Rys. 5.6) [48]:

1. budowa modelu optycznego,
2. modelowanie funkcji dielektrycznych,
3. dopasowywania parametrów modelu do danych eksperymentalnych.

Model optyczny (Rys. 5.6) zawiera jak najwięcej parametrów określonych przed pomiarem i związanych z typem podłoża, jego składem oraz strukturą. Po jego skonstruowaniu w sposób numeryczny dopasowuje się parametry modelu do danych eksperymentalnych Ψ i Δ^6 . Miarą jakości dopasowania jest najczęściej błąd średniokwadratowy (MSE, ang. Mean Squared Error) (patrz: Rozdział 8.1.3), który kwantyfikuje różnice wartości pomiędzy danymi eksperymentalnymi a wygenerowanymi [57].



Rys. 5.6. Schemat postępowania przy analizie wyników elipsometrycznych

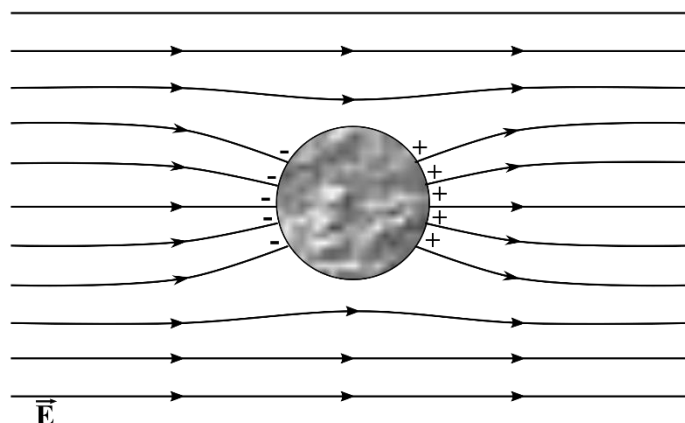
⁶ lub ich odpowiedników. W niektórych pomiarach uwzględnia się dodatkowo współczynnik odbicia lub/i transmisji oraz wielkości związane z depolaryzacją światła.

Do parametryzowania funkcji dielektrycznych stosuje się różne modele w zależności od rodzaju badanego materiału. W zakresie widma, w którym padające promieniowanie nie jest absorbowane wykorzystywany jest model Sellmeiera lub Cauchy'go. Pasma absorpcyjne opisywane są z zastosowaniem modeli bazujących na oscylatorach (np. Lorentza, Tauc-Lorentza), natomiast model Drudego stosuje się do opisu oddziaływania padającej fali ze swobodnymi nośnikami ładunku [48].

Z uwagi na wrażliwość metody elipsometrycznej na struktury powierzchniowe i międzywarstwowe, konieczne jest uwzględnienie ich w modelu optycznym próbki. Aby ułatwić obliczenia stosuje się przybliżenie ośrodka efektywnego (EMA, ang. Effective Medium Approximation), dzięki któremu można scharakteryzować frakcje objętościowe w materiałach kompozytowych [48].

Aby określić właściwości optyczne układów kompozytowych lub heterogenicznych, które (w przeciwieństwie do jednorodnych materiałów) składają się z przenikających się obszarów kilku materiałów o różnej tożsamości dielektrycznej, stosuje się teorię ośrodka efektywnego. Przykładem mogą być cienkie warstwy metalu w postaci odseparowanych od siebie ziaren, które stanowią niejednorodne mieszaniny materiału i otoczenia, mikroskopijnie chropowate powierzchnie, a także materiały kompozytowe, w których frakcje jednego materiału są wymieszane z drugim [54].

Aby zrozumieć efekty efektywnego ośrodka, należy rozważyć metalową kulkę w dielektryku izolacyjnym (Rys. 5.7). Z uwagi na dużą polaryzację, ładunek gromadzący się na powierzchni kuli prowadzi do zniekształceń pola elektrycznego powodując tworzenie się „efektów pola lokalnego”. Wtedy w odpowiedzi dielektrycznej kompozytu dominują mniej polaryzowalne obszary (np. puste przestrzenie) [54].

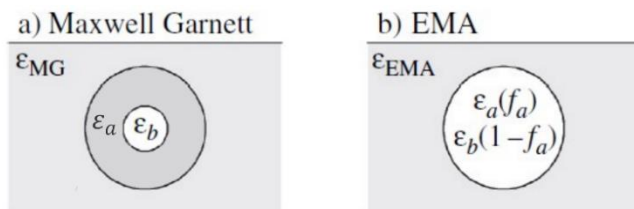


Rys. 5.7. Zniekształcenie pola lokalnego w wyniku umieszczenia w izolatorze metalowej kuli

Ogólna teoria ośrodków efektywnych dla układów trójwymiarowych może być wyrażona wzorem [54]:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - \tilde{\epsilon}_h}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2\tilde{\epsilon}_h} = f_a \frac{\tilde{\epsilon}_a - \tilde{\epsilon}_h}{\tilde{\epsilon}_a + 2\tilde{\epsilon}_h} + f_b \frac{\tilde{\epsilon}_b - \tilde{\epsilon}_h}{\tilde{\epsilon}_b + 2\tilde{\epsilon}_h}, \quad (5.47)$$

w którym $\tilde{\epsilon}_a$ i $\tilde{\epsilon}_b$ są funkcjami dielektrycznymi, a f_a i f_b ułamekami objętościowymi faz a i b , natomiast ϵ_h jest funkcją dielektryczną gospodarza⁷, a ϵ_{eff} efektywną funkcją dielektryczną układu wielofazowego. Gdy w równaniu (5.47) przyjmiemy, że a lub b jest gospodarzem, to $\epsilon_h = \epsilon_a$ lub ϵ_b (Rys. 5.8a)) – model Maxwella – Garneta (M – G). W przybliżeniu ośrodka efektywnego Bruggemana (BEMA, ang. Bruggeman Effective Medium Approximation) $\epsilon_h = \epsilon_{eff}$, natomiast w wyrażeniu Lorentza-Lorenza gospodarz jest pustą przestrzenią ($\epsilon_h = 1$). Powyższe teorie różnią się wyborem materiału macierzystego. I tak gdy w teorii M – G mamy do czynienia z pełnym otoczeniem jednego ośrodka przez drugi (Rys. 5.8a)), to teoria Bruggemana odnosi się do konfiguracji losowych lub zagregowanych (Rys. 5.8b)), co znajduje zastosowanie do opisu większości cienkich warstw [54].



Rys. 5.8. Modele teorii ośrodków efektywnych: a) Maxwella – Garneta, b) Bruggemana [48]

5.2. SPEKTROSKOPIA FOTOELEKTRONÓW WZBUDZANYCH PROMIENIOWANIEM RENTGENOWSKIM

Spektroskopia elektronów polega na badaniu rozkładu energii fotoelektronów emitowanych przez atomy lub cząsteczki, bazując na tym, że linie elektronowe w rejestrowanym widmie związane są z pojedynczym poziomem elektronowym, a nie z różnicą energii pomiędzy poziomami ($h\nu = E_n - E_m$) [51]. Zatem w spektroskopii elektronów wyznacza się bezwzględną wartość energii kinetycznej elektronu. Jest to istotne z punktu zastosowań tej metody do badania struktury i charakteru wiązań oraz mechanizmu zjawisk powierzchniowych.

W zależności od sposobu wzbudzania elektronów można wyróżnić dwie techniki [51, 58]:

- 1) Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS, ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy).

⁷ Gospodarz (ang. host) – materiał macierzysty.

Promieniowanie rentgenowskie o odpowiednio dużej energii powoduje jonizację atomów doprowadzając do emisji fotoelektronów z wewnętrznych powłok elektronowych.

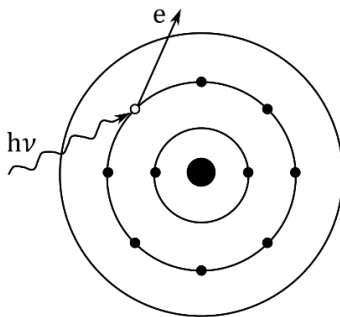
- 2) Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem ultrafioletowym (UPS, ang. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Promieniowanie ultrafioletowe, którego źródłem jest najczęściej lampa helowa, powoduje emisję fotoelektronów z powłok zewnętrznych (walencyjnych).

Eksperymenty w spektroskopii fotoelektronów bazują na badaniu własności fotoelektronów, które są wzbudzone z powierzchni próbki przez wiązkę monoenergetycznych fotonów o energii $h\nu$ (Rys. 5.9). Zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne, które jest podstawą tej metody, korzystając z zasady zachowania energii, można opisać równaniem [42, 44, 58]:

$$h\nu + E_c^i = E_{kin} + E_c^f(k), \quad (5.48)$$

w którym E_c^i jest energią całkowitą stanu początkowego, E_{kin} stanowi energię kinetyczną fotoelektronu, natomiast $E_c^f(k)$ odpowiada całkowitej energii końcowej układu po wybiciu fotoelektronu z k -tego poziomu. Energia wiązania definiowana jest jako energia potrzebna do wybicia z atomu elektronu z zerową energią kinetyczną. Dla elektronu na k -tym poziomie energia ta odniesiona do lokalnego poziomu próżni $E_B^V(k)$ dana jest wzorem [42]:

$$E_B^V(k) = E_c^f - E_c^i. \quad (5.49)$$



Rys. 5.9. Schematyczne przedstawienie efektu fotoelektrycznego zewnętrznego

Na podstawie równań (5.48) i (5.49) równanie fotoelektryczne przyjmuje postać:

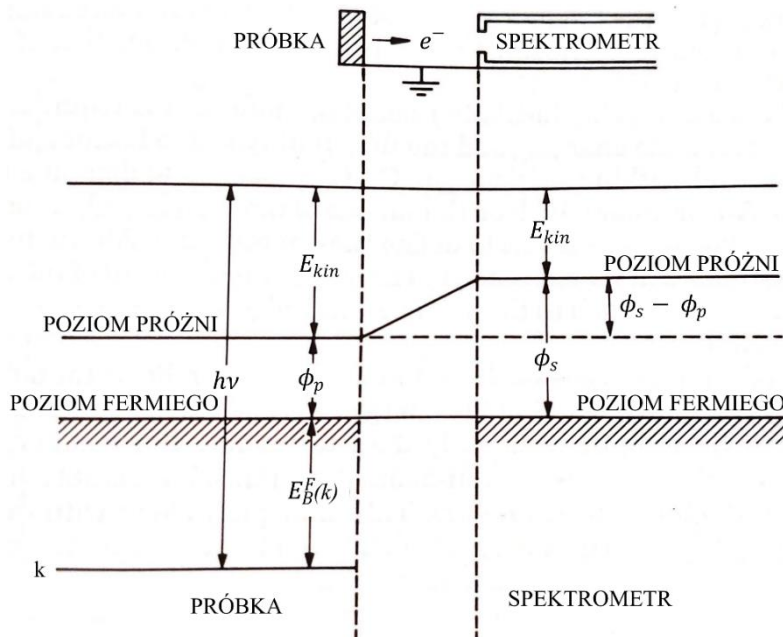
$$h\nu = E_{kin} - E_B^V(k). \quad (5.50)$$

W przypadku ciał stałych poziomem odniesienia staje się poziom Fermiego. W przypadku metali, z uwagi na pozostawanie w równowadze termodynamicznej próbki i spektrometru, ich potencjały elektrochemiczne oraz poziomy Fermiego są takie same. Na fotoelektron podczas przechodzenia z próbki do spektrometru działa potencjał będący różnicą pracy wyjścia z próbki ϕ_p , a pracy wyjścia spektrometru ϕ_s . Wtedy energia kinetyczna mierzona przed spektrometr jest sumą

energii kinetycznej na powierzchni próbki i różnicy prac wyjścia. W odniesieniu do Rys. 5.10 energię wiązania dla próbki metalicznej przy wspólnym poziomie Fermiego $E_B^F(k)$ można zapisać jako [42]:

$$h\nu = E_B^F(k) + E_{kin} + \phi_s. \quad (5.51)$$

W przypadku materiałów izolacyjnych może wystąpić ładowanie próbki, a poziom Fermiego może być niejednoznacznie zlokalizowany w przerwie energetycznej [42].



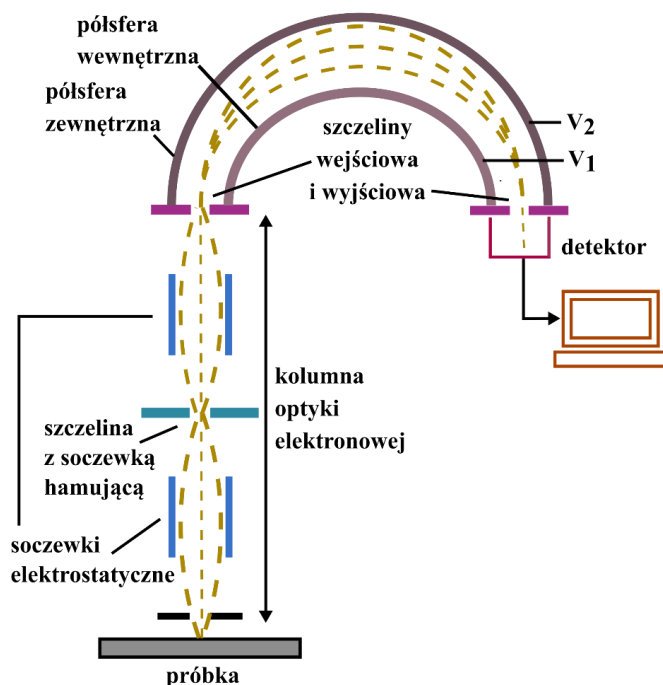
Rys. 5.10. Schemat poziomów energii dla pomiarów energii wiązania w przypadku równowagi elektrochemicznej próbki i spektrometru (na podstawie: [42])

Pomiar widma XPS umożliwia przeprowadzenie analizy jakościowej i ilościowej mieszaniny związków, pozwalając na wykrycie pierwiastków zawartych w badanej substancji, ustalenie ich stosunku, określenie stopnia utlenienia pierwiastka na bazie położenia, intensywności i przesunięć chemicznych linii w widmie fotoelektronów.

Spektroskopia fotoelektronów XPS pozwala na badanie powierzchni ciał stałych, jak również zaadsorbowanych na nich substancji [51]. Przedmiotem analizy w widmach XPS są piki pochodzące od fotoelektronów elastycznych, które nie straciły swojej energii w wyniku zderzeń z innymi atomami opuszczając próbkę. Ich liczba zależy od średniej drogi swobodnej na rozpraszanie nieelastyczne (IMFP, ang. - Inelastic Mean Free Path), która jest funkcją energii elektronu oraz kierunku krystalograficznego, wzdłuż którego się on przemieszcza. W związku z tymi stratami energii maksymalną głębokością, z której mogą zostać

zmierzone wyemitowane fotoelektrony elastyczne, jest zazwyczaj kilka nanometrów [44, 51, 55]. Dlatego metoda ta jest używana do badania właściwości powierzchni. W celu zbadania głębszych warstw stosuje się bombardowanie jonami np. argonu, powodujące stopniowe usuwanie powierzchni i docieranie do głębszych obszarów.

Najważniejszym elementem aparatury pomiarowej jest analizator energii kinetycznej elektronów. Rolę tę pełnią specjalistyczne urządzenia elektrostatyczne. Najczęściej stosowanym analizatorem energii jest tzw. koncentryczny analizator hemisferyczny (CHA, ang. Concentric Hemispheric Analyzer) [59]. Posiada on dobrą rozdzielczość i stosunek poziomu sygnału do szumu. Model CHA przedstawiony jest na Rys. 5.11. Wyemitowane z próbki fotoelektrony trafiają do kolumny optyki fotoelektronowej, w której ich wiązka ulega zogniskowaniu i wyhamowaniu. Następnie, przez szczelinę wejściową, wiązka dostaje się do obszaru pomiędzy półsferami, w którym pod wpływem pola elektrostatycznego jej tor ulega zakrzywieniu. Jedynie fotoelektrony z wąskiego przedziału energetycznego mogą opuścić analizator przez szczelinę wyjściową i trafić do detektora.



Rys. 5.11. Schemat hemisferycznego analizatora energii kinetycznej elektronów

Źródłem promieniowania w badaniach XPS są najczęściej magnezowe lub glinowe lampy rentgenowskie o energiach: $Mg K_{\alpha_{1,2}} - 1253,6 \text{ eV}$

i $Al K_{\alpha_{1,2}} - 1486,6 \text{ eV}$ [60]. Badania XPS wykonuje się w próżni przy ciśnieniu rzędu 10^{-2} Pa lub niższym w celu zapewnienia małego rozpraszania elektronów.

W trakcie pomiaru można czasami dostrzec przesunięcia energii kinetycznej mierzonych fotoelektronów. W większości przypadków wywołane jest to zmianą pola potencjału, który jest wypadkową pola jądra i oddziaływań elektronów pomiędzy sobą. Najpowszechniejszymi powodami zmian potencjału atomowego są procesy wzbudzenia, jonizacja, ale również modyfikacja stanu walencyjnego w wyniku wiązań chemicznych oraz chemicznego otoczenia atomów i jonów [61]. Dla powierzchni monoatomowej energie wiązania są jednoznacznie zdefiniowane, jednak w przypadku badania cząsteczek wieloskładnikowych takie przesunięcia w widmach fotoelektronów nazywa się „przesunięciami chemicznymi” energii wiązania [60]. Są one ważnym źródłem informacji na temat konfiguracji energetycznej elektronów w związanych atomach, dając tym samym duży wachlarz zastosowań XPS. Na przykład pojawienie się dwóch pików w widmie danego pierwiastka sugeruje występowanie dwóch rodzajów jego wiązań. Jest to spowodowane tym, że przejście atomu na wyższy stopień utlenienia powoduje zwiększenie energii wewnętrznych orbitali elektronowych. Zatem pik zarejestrowany przy wyższej energii przypisuje się atomowi o wyższym stopniu utlenienia [51]. W próbkach niemetalicznych i nieprzewodzących podczas ich ekspozycji na promieniowanie rentgenowskie dochodzi do ciągłej utraty elektronów, w wyniku której następuje naładowanie i przesunięcie linii fotoelektronowych w kierunku niższych energii kinetycznych (z reguły około kilku eV). Takie efekty mogą być mylnie interpretowane jako przesunięcia chemiczne [60].

Ruch elektronów w polu centralnym w nierelatywistycznym przybliżeniu można opisać przez ich energię związaną z główną liczbą kwantową n . Dla atomu wodoru zależność stanów energetycznych E_n od głównej liczby kwantowej ma postać [61]:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8h^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2}. \quad (5.52)$$

We wzorze (5.52) Z jest liczbą atomową, e – ładunkiem elementarnym, m_e – masą spoczynkową elektronu, h – stałą Plancka, natomiast ε_0 jest stałą dielektryczną.

Stany elektronów w atomie, a także odpowiadające im linie widmowe, oznacza się wykorzystując liczby kwantowe. W celu omówienia konfiguracji elektronowej pierwiastków należy rozważyć momenty pędu związane z orbitującymi elektronami wokół jąder atomowych. Prędkość elektronu oraz promień orbity można scharakteryzować za pomocą orbitalnego momentu pędu. Jest on wielkością skwantowaną z uwagi na możliwość poruszania się elektronu wyłącznie po dyskretnych orbitalach i oznaczany liczbą kwantową l przyjmującą wartości $0, 1, 2, 3, \dots$. Kolejną właściwością charakteryzującą orbitujący elektron jest spinowy moment pędu, określony przez spinową liczbę kwantową s , która przyjmuje wartości $\pm \frac{1}{2}$. Całkowity moment pędu jest sumą wektorową powyższych momentów pędu i dany jest zależnością:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}, \quad (5.53)$$

a liczba kwantowa j może przyjmować wartości $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ itd.

Notacja rentgenowska bazuje na głównej liczbie kwantowej $n = 1, 2, 3, \dots$ określającej kolejno powłoki: $K, L, M, \dots$, na których znajdują się elektrony o stanach w różnych konfiguracjach określonych przez l i j . W nomenklaturze spektroskopowej podaje się najpierw główną liczbę kwantową, kolejne stany $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ opisywane są poprzez literowe oznaczenia konkretnych podpowłok elektronowych: $s, p, d, f, \dots$, a liczba kwantowa j jest zapisywana jako indeks dolny. Przykładowo, stan zapisany w notacji rentgenowskiej w postaci $n = 3, l = 2$ i $j = \frac{5}{2}$, w notacji spektroskopowej otrzyma oznaczenie $3d_{5/2}$. Wynika stąd, że ze względu na rozszczepienie spin-orbita, dla wszystkich poziomów wyższych niż s występuje multipletowość stanu elektronowego. W Tabeli 5.1 zapisano oznaczenia spektroskopowe i odpowiadające im terminy rentgenowskie. Najczęściej stosowanym zapisem do identyfikacji cech badanych fotoelektronów jest zapis spektroskopowy poziomu atomowego, z którego został on wybity [58].

Tabela 5.1. Oznaczenia rentgenowskie i spektroskopowe (na podstawie: [58])

Liczby kwantowe			Poziom rentgenowski	Poziom spektroskopowy
n	l	j		
1	0	$\frac{1}{2}$	K	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	L ₁	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	L ₂	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	L ₃	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	M ₁	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	M ₂	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{3}{2}$	M ₃	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{3}{2}$	M ₄	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	M ₅	$3d_{5/2}$
itd.			itd.	itd.

W związku z dyskretną strukturą atomową z powłoki atomowej emitowane są fotony tylko o pewnych długościach fal. Dyskretne energie elektronów są nazywane poziomami energii. W przypadku reprezentowania przez stan kwantowy najniższej możliwej energii atomu mówimy o stanie podstawowym – w innych przypadkach są one określane mianem stanu wzbudzonego [61].

5.3. MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Mikroskopia elektronowa jest powszechną techniką charakteryzowania powierzchni i badania struktur materiałów o rozmiarach nanometrycznych. Wyróżnia się kilka metod, które wykorzystują wiązkę elektronów dokonując analizy próbek na podstawie oddziaływania elektronów z materią. Należą do nich między innymi [62]:

- skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. Scanning Electron Microscopy),
- transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, ang. Transmission Electron Microscopy),
- spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS, ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy),
- spektroskopia strat energii elektronów (EELS, ang. Electron Energy-Loss Spectroscopy).

Podstawową przewagą mikroskopii elektronowej nad optyczną jest uzyskanie dużo większych powiększeń z uwagi na fakt, że przyspieszane elektrony charakteryzują się mniejszą długością fali, oddziałują one silniej z materią niż fotony, a dzięki posiadanemu ładunkowi ich zogniskowaną wiązkę można kontrolować stosując pole elektrostatyczne.

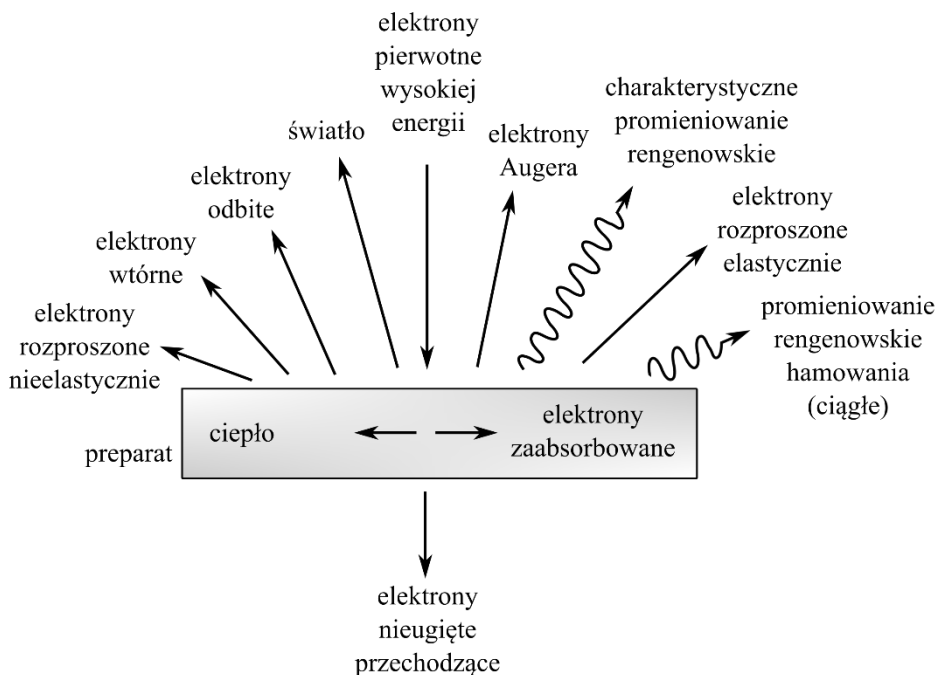
Główną częścią mikroskopu elektronowego jest kolumna ze źródłem elektronów, w której kształtowana pomiędzy katodą a anodą wiązka elektronów (w wyniku rozpędzania) uzyskuje energię [62]:

$$E_e = eU. \quad (5.54)$$

W równaniu (5.54) e jest ładunkiem elektronu, natomiast U napięciem między katodą, a anodą. Dla SEM potencjał anodowy wynosi zazwyczaj 1 – 20 kV, a dla TEM 100 – 200 kV, ale stosowane są również urządzenia wysoko napięciowe osiągające tym samym lepszą rozdzielczość. Elektrony (padając na próbkę) ulegają pochłonięciu, odbiciu od niej, ale również mogą przeniknąć przez preparat. Wytracają one swoją energię kinetyczną będąc rozpraszane przez atomy próbki, a także powodują emisję promieniowania [62]. Zachowanie padających elektronów w badanym materiale zależy od jego grubości i składu chemicznego, gdyż wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków będących w składzie próbki, rośnie liczba elektronów odbitych, a maleje pochłoniętych. Do analizy składu chemicznego oraz obrazowania próbki wykorzystuje się wytworzone w wyniku oddziaływania z badanym materiałem (Rys. 5.12) różnego rodzaju sygnały [62, 63]:

- elektrony wtórne (SE, ang. Secondary Electrons) – charakteryzują się energią kinetyczną mniejszą niż 50 eV; ich głównym źródłem jest emisja przez atomy umiejscowione blisko powierzchni po zderzeniach z elektronami wiązki pierwotnej lub elektrony pierwotne, którym udało się wydostać z powierzchni po wytraceniu energii i rozproszeniu; z uwagi na ich dużą liczebność, są wykorzystywane do kreowania obrazów SEM,

- elektrony wsteczne rozproszone (BSE, ang. Backscattered Electrons) – są to elektrony z wiązki pierwotnej, które odbiły się sprężysto od jąder atomowych próbki lub opuściły materiał z niewielką zmianą energii kinetycznej; stosuje się je do formowania obrazów SEM, gdy potrzebne jest rozróżnienie faz o różnej liczbie atomowej Z , ponieważ ich wydajność jest silnie z nią powiązana,
- promieniowanie fluorescencyjne – do emisji promieniowania dochodzi w wyniku rekombinacji elektronów wtórnych z dziurami powstałymi w wyniku rozpraszania w niektórych materiałach (fluoroforach),
- elektrony Augera i promieniowanie rentgenowskie – powstają w wyniku powrotu do stanu równowagi elektronu wybitego wcześniej przez wiązkę pierwotną z powłoki wewnętrznej; wyzwolona w tym zjawisku energia powoduje emisję niskoenergetycznych elektronów Augera, promieniowania rentgenowskiego lub światła widzialnego, z których dwa pierwsze czynniki odgrywają kluczową rolę w analizie składu chemicznego badanej powierzchni.



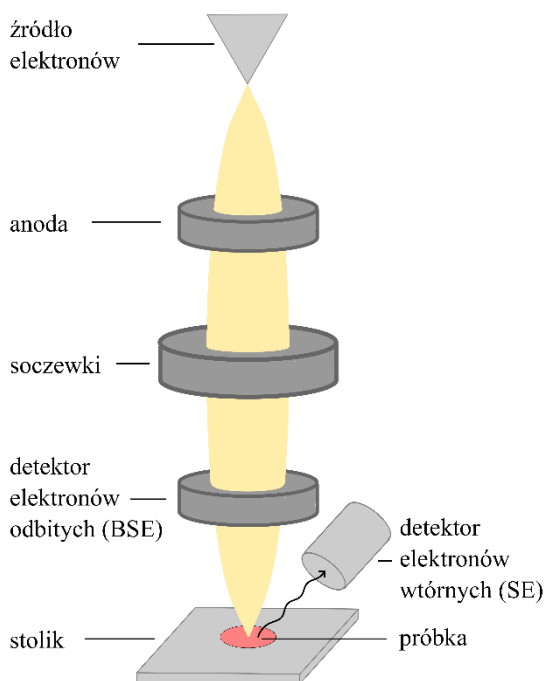
Rys. 5.12. Schematyczne przedstawienie oddziaływania elektronów z badanym materiałem w postaci preparatu

5.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Podstawą skaningowej mikroskopii elektronowej jest obrazowanie mikrostruktury powierzchni poprzez skanowanie jej wiązką elektronów. Detektory odbierają sygnał w postaci elektronów wtórnych lub odbitych, gdzie po

odpowiednich przekształceniach otrzymywany jest obraz próbki (Rys. 5.13) [62]. W celu uniknięcia gromadzenia się ładunku elektrostatycznego na powierzchni próbek charakteryzujących się małą przewodnością lub jej brakiem przykłada się do ich powierzchni niskie napięcia. Sygnał od elektronów odbitych (BSE) jest zależny w głównej mierze od liczby atomowej pierwiastka, na którego atomach zostały rozproszone, dzięki czemu pozyskuje się informację o zróżnicowaniu chemicznym próbki. Najważniejszym sygnałem w obrazowaniu SEM jest sygnał wytwarzany przez niskoenergetyczne elektrony wtórne (SE), ponieważ wykazują one dużą czułość na topografię analizowanej powierzchni. Występujący kontrast topograficzny spowodowany jest większym opuszczaniem wypukłości próbki przez elektrony i częstszym pozostawianiem ich w jej zagłębieniach.

Skaningowa mikroskopia elektronowa jest najpopularniejszą metodą mikroskopii elektronowej z uwagi na prostotę przygotowania preparatów, głęboką ostrość oraz łatwość interpretacji obrazów [63].



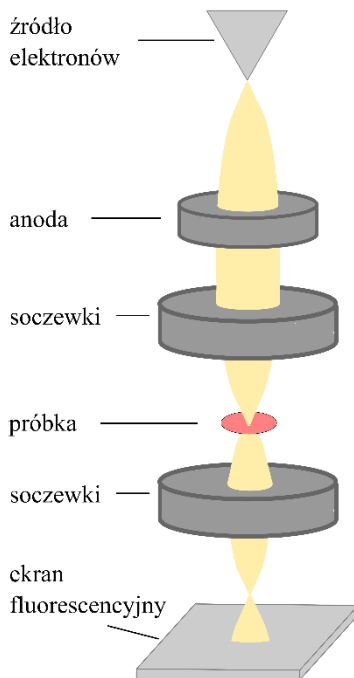
Rys. 5.13. Schemat skaningowego mikroskopu elektronowego

5.3.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjny mikroskop elektronowy używany jest do prześwietlania próbek odpowiednio uformowaną w nim wiązką elektronów. W wyniku czego powstaje powiększony obraz próbki. Jest również stosowany do otrzymywania obrazów dyfrakcyjnych wykorzystywanych do określenia struktury fazowej preparatu [64]. Na końcu kolumny elektronowo-optycznej znajduje się ekran, na którym wyświetlany jest obraz mikroskopowy (Rys. 5.14), który powstaje w wyniku

oddziaływania próbki z padającymi elektronami. Ciemniejsze obszary na obrazie świadczą o rozproszeniu wiązki, a jaśniejsze tworzy wiązka nieugięta [62, 63]. Z uwagi na charakter metody (transmisję), badany preparat powinien mieć niewielką grubość (5 – 100 nm), która zależy od rodzaju i gęstości pierwiastków wchodzących w jego skład. Dodatkowe wyposażenie TEM stanowią EELS lub EDS.

Badanie z zastosowaniem TEM jest zazwyczaj destruktywne z uwagi na konieczność przygotowania odpowiedniego preparatu, dlatego jest postrzegane często jako ostatnie badanie w historii próbki [42].



Rys. 5.14. Schemat transmisyjnego mikroskopu elektronowego

5.3.3. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego

Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS nazywana również EDX (ang. Energy Dispersive X-Ray Analysis) jest metodą pozwalającą na analizę jakościową i ilościową składu chemicznego badanego materiału wykorzystującą charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie wzbudzone przez pierwotną wiązkę elektronów, które jest zależne od danego pierwiastka (patrz Rozdział 5.2) [62, 63]. W wyniku pomiaru otrzymuje się spektrum zawierające piki będące liniami promieniowania charakterystycznego, z którego poprzez analizę ilościową można wyznaczyć stężenie pierwiastków w badanej objętości. Zastosowanie EDS umożliwia wyznaczenie liniowej zmiany stężenia na przekroju poprzecznym lub utworzenie mapki rozkładu stężenia

pierwiastków na skanowanym obszarze. Do detekcji promieniowania rentgenowskiego wykorzystuje się najczęściej monokryształ krzemu, który z racji posiadania niekorzystnych dla pomiarów defektów w strukturze, domieszkuje się litem. Natomiast sama podstawa metody EDS polega na mierzeniu liczby par elektron-dziura powstałych w wyniku absorpcji promieniowania rentgenowskiego [62, 63].

5.4. SPEKTROFOTOMETRIA

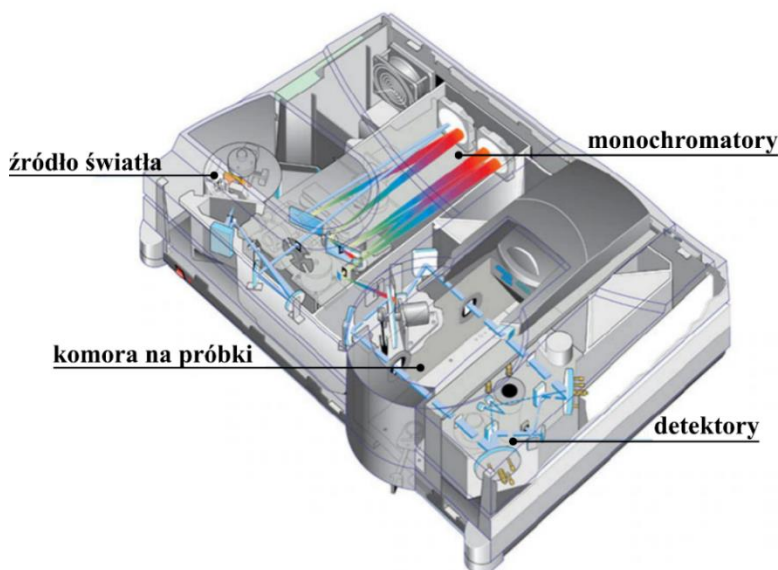
Spektrofotometria jest jedną z najstarszych metod instrumentalnych stosowaną w celu wyznaczenia zależności pomiędzy natężeniem promieniowania zaabsorbowanego lub emitowanego, a koncentracją atomów lub cząstek w badanym układzie. Dzięki temu odgrywa kluczową rolę w chemii analitycznej [49]. Uzyskane dane są prezentowane w postaci krzywej spektrofotometrycznej, stanowiącej zależność ilości zaabsorbowanej (lub przechodzącej) energii promieniowania elektromagnetycznego od jego cech jakościowych (absorbancja A ; równanie (5.7)). Widma absorpcyjne analizuje się pod względem liczby, intensywności i kształtu pasm absorpcyjnych (maksimów lub minimów) oraz ich położenia na skali częstości lub długości fali. Pomiar absorpcji lub transmitancji badanych próbek realizowane są przez urządzenia detekcyjne oraz wzmacniające i przetwarzające sygnały.

W spektrofotometrii analitycznej pomiar absorpcji jest pomiarem podwójnie porównawczym z uwagi na wyznaczanie podczas badania stosunku natężeń, a nie ich bezpośredniego pomiaru, jak i również z powodu późniejszego porównywania widm z krzywą wzorcową [49].

Do podstawowych zalet spektrofotometrii UV/Vis należy krótki czas wykonywania widma, prostota techniki, tanie i powszechnie dostępne rozpuszczalniki, uniwersalność (oznaczenia ilościowe i jakościowe w analizie organicznej i nieorganicznej), małe ilości materiału potrzebnego do badań oraz uzyskanie bardzo dobrej wykrywalności w związku z dużymi różnicami molowych współczynników absorpcji materiałów [49]. Jednak metoda ta ma również swoje ograniczenia wynikające z braku charakterystycznej absorpcji w zakresie UV/Vis wielu związków nasyconych i podobieństwa widm w określonej grupie związków [49]. Spektrofotometria jest również bardzo czuła na zanieczyszczenia mające wpływ na absorpcję próbki.

Współczesne spektrofotometry odznaczają się znakomitymi parametrami pomiarowymi oraz dają możliwość szerokiego zakresu badań w analizie ilościowej i strukturalnej różnych klas związków chemicznych. Podstawowymi elementami takiej aparatury są: źródło promieniowania, monochromator, obszar na komórkę pomiarową, detektor oraz rejestrator (najczęściej w postaci komputera z odpowiednim oprogramowaniem). Przykładowy schemat spektrofotometru przedstawiony jest na Rys. 5.15. Wyróżnia się spektrofotometry jednowiązkowe, w których wiązka przechodzi najpierw przez roztwór bazowy, a w następnym pomiarze przez próbkę badaną (po zamianie kuwet) oraz

dwuwiązkowe, w których odpowiedni układ dzieli wiązkę źródłową na dwie równoległe wiązki przechodzące odpowiednio przez roztwór odniesienia i badany, w wyniku czego otrzymuje się różnicę, np. absorpcji [50].



Rys. 5.15. Schemat spektrofotometru na przykładzie układu Cary 5000 (na podstawie: [65])

Przedmiotem badań spektrofotometrycznych w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego są widma absorpcyjne, a odpowiedzialne za nie przejścia elektronowe rządzą się kilkoma tak zwanymi regułami wyboru. Do podstawowych należą [50]:

- 1) absorpcja następuje jedynie, gdy różnica energii dwóch stanów kwantowych Ψ_m i Ψ_n jest równa energii promieniowania padającego $h\nu$:

$$\Delta E = h\nu = E_n - E_m, \quad (5.54)$$

- 2) absorpcja promieniowania związana jest ze zmianą momentu dipolowego cząsteczki μ ; prawdopodobieństwo absorpcji fotonu z warunku 1) w sposób ilościowy określa moment przejścia R_{nm} :

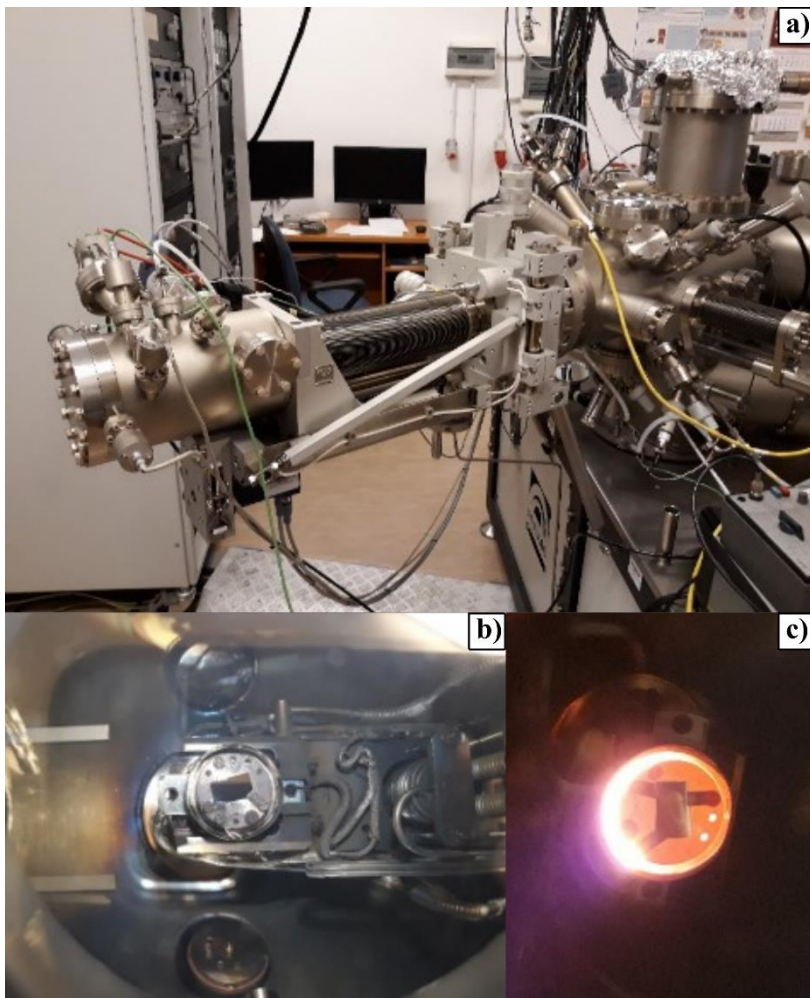
$$R_{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau, \quad (5.55)$$

gdzie $d\tau$ jest elementem objętości; gdy $R_{nm} \neq 0$ przejście elektronowe jest dozwolone.

Barwniki organiczne absorbują promieniowanie w zakresie widzialnym [50], dlatego też jeden z nich został użyty w niniejszej pracy w celu zbadania właściwości katalitycznych wybranych nanostruktur.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Złoto (czystość 4N, Sigma-Aldrich) i cyna (czystość 5N, Sigma-Aldrich) były naparowywane metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej na płytki krzemowe o orientacji $hkl = 100$. Całość procesu odbywała się w temperaturze pokojowej w komorze preparacji (Rys. 6.1) będącej częścią układu ultrawysokiej próżni (UHV, firma Prevac). Ciśnienie bazowe było nie większe niż $2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Szybkość nanoszenia cyny wynosiła ok. $2,7 \text{ \AA/min}$, natomiast złota ok. $0,75 \text{ \AA/min}$. Kontroli grubości dokonywano przy użyciu wagi kwarcowej.



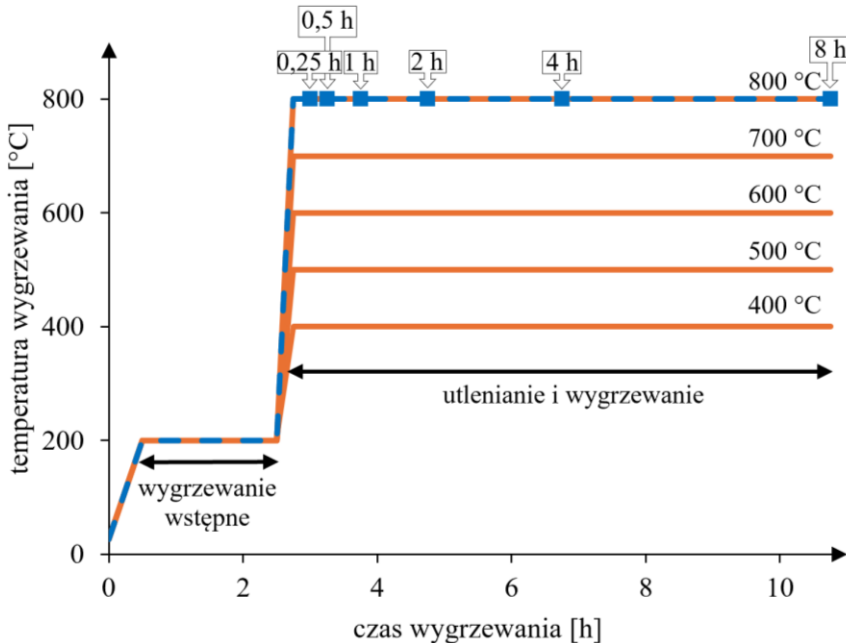
Rys. 6.1. a) Komora preparacji stanowiąca część układu UHV znajdującego się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich), b) nośnik z przykładową próbką umieszczony w stacji odbiorczej komory preparacji, c) zdjęcie nośnika z przykładową próbką podczas wygrzewania ($800 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

W ramach pracy wytworzono próbki, dla których prekursorami były warstwy związków międzymetalicznych AuSn o dwóch stosunkach atomowych⁸:

- Au:Sn=1:1, Si\Au(19 Å)\Sn(31 Å),
- Au:Sn=1:2, Si\Au(12 Å)\Sn(38 Å)⁹.

Na wafle krzemowe o wielkości 1 cm × 1 cm w pierwszej kolejności naparowywano cynę, następnie złoto. W każdym procesie wytwarzano jedną próbkę w sposób dwuetapowy (Rys. 6.2):

1. wygrzewanie wstępne: 200 °C przez 2 godz. w próżni bazowej;
2. wygrzewanie i utlenianie: 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C lub 800 °C przez 8 godzin w tlenie ($1 \cdot 10^{-3}$ Pa) oraz 800 °C przez 0,25 godz., 0,5 godz., 1 godz., 2 godz., 4 godz. lub 8 godz. w tlenie ($1 \cdot 10^{-3}$ Pa).



Rys. 6.2. Graficzne przedstawienie procesu wytwarzania próbek

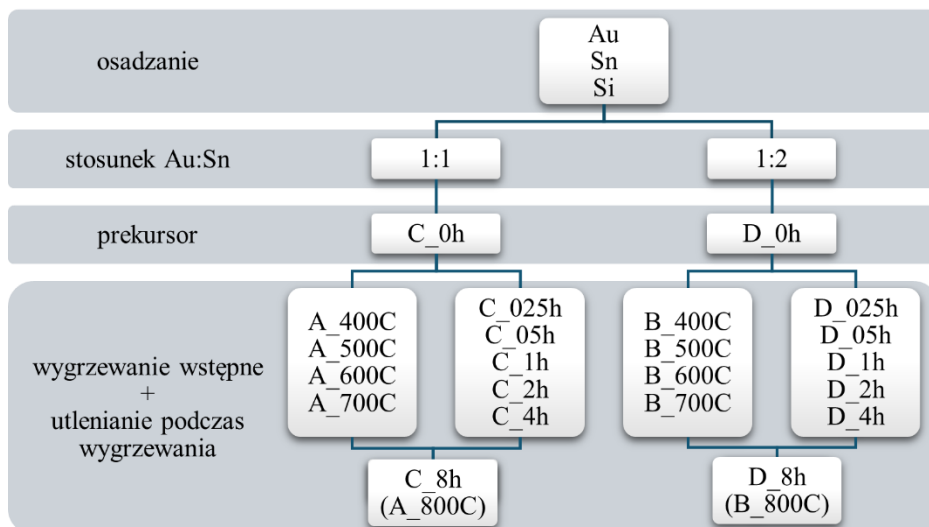
Tym samym powstały cztery serie pomiarowe w warunkach ultrawysokiej próżni (UHV; Rys. 6.3):

- seria A:
Au:Sn = 1:1; różne temperatury wygrzewania i utleniania, czas 8 godzin;
- seria B:
Au:Sn = 1:2; różne temperatury wygrzewania i utleniania, czas 8 godzin;

⁸ Grubości poszczególnych warstw składowych (Au, Sn) dobrano tak, aby otrzymać pożądany stosunek atomowy oraz całkowitą grubość masową warstwy wynoszącą 5 nm [13].

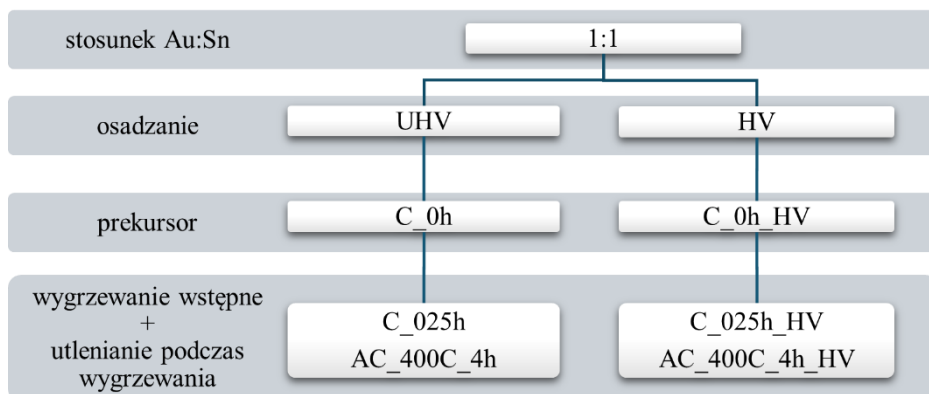
⁹ W dalszej części pracy, w celu uproszczenia zapisu pominięto symbol jednostki (Å).

- seria C:
Au:Sn = 1:1; temperatura 800 °C, różne czasy wygrzewania i utleniania;
- seria D:
Au:Sn = 1:2; temperatura 800 °C, różne czasy wygrzewania i utleniania.



Rys. 6.3. Schemat blokowy przedstawiający serie pomiarowe A, B, C i D

Dodatkowo wytworzono próbki prekursorów w warunkach półprzemysłowych (seria HV; Rys. 6.4) metodą PVD (naparowywarka próżniowa JEOL JEE-4B; Rys. 6.5). Ciśnienie bazowe nie przekraczało $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Prędkość nanoszenia warstw Au i Sn wynosiła 3 Å/min. Grubość oraz szybkość nanoszenia były kontrolowane z zastosowaniem wagi kwarcowej. Po naparowaniu próbki wyjmowano do atmosfery i transportowano do pieca rurowego (Magma Therm MTTF1100; Rys. 6.6), w którym zachodziło utlenienie przy ciśnieniu $3 \cdot 10^4$ Pa.



Rys. 6.4. Schemat blokowy przedstawiający porównanie serii UHV i HV



Rys. 6.5. Naparowywarka próżniowa JEOL JEE-4B (warunki półprzemysłowe)



Rys. 6.6. Piec rurowy Magma Therm MTTF1100 z kontrolą czasu i temperatury oraz możliwością wygrzewania w wybranych gazach lub próżni

W dalszej części pracy będą stosowane oznaczenia próbek zgodne z Tabelą 6.1.

Tabela 6.1. Wytworzone próbki: warunki, seria, identyfikator, grubość osadzonych materiałów, stosunek atomowy (Au:Sn), temperatura utleniania, czas utleniania

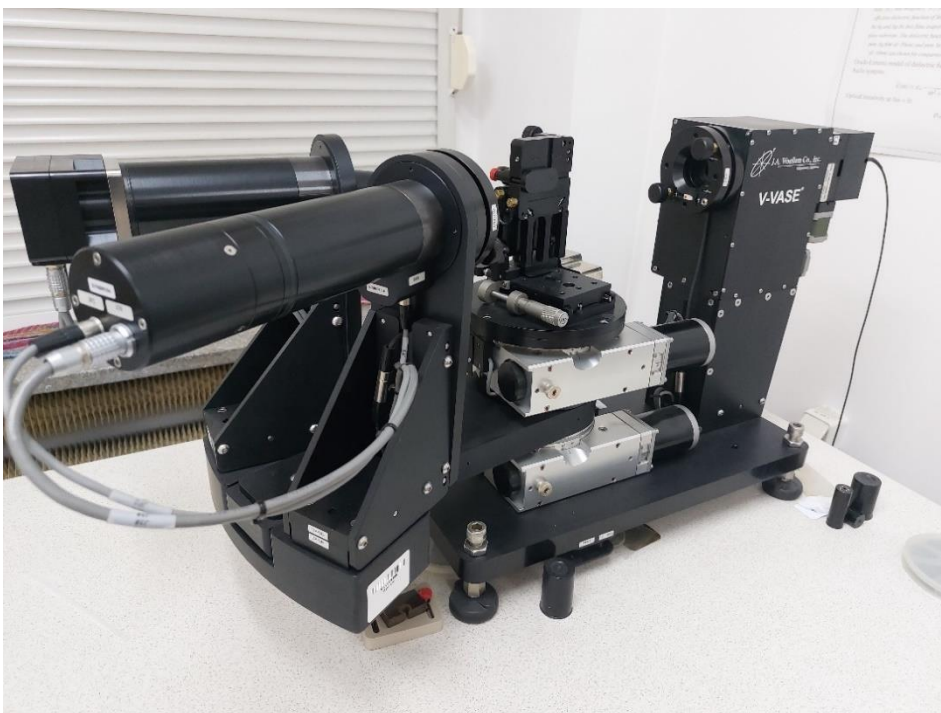
war.	seria	identyfikator	grubość warstw (Å)	Au:Sn	T (°C)	t (h)
UHV	A/C	C_0h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	-	-
	B/C	D_0h	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	-	-
	A	A_400C	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	400	8
		A_500C	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	500	8
		A_600C	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	600	8
		A_700C	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	700	8
	A/C	A_800C lub C_8h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	800	8
	B	B_400C	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	400	8
		B_500C	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	500	8
		B_600C	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	600	8
		B_700C	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	700	8
	B/D	B_800C lub D_8h	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	800	8
	C	C_025h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	800	0,25
		C_05h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	800	0,5
		C_1h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	800	1
		C_2h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	800	2
		C_4h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	800	4
	D	D_025h	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	800	0,25
		D_05h	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	800	0,5
		D_1h	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	800	1
		D_2h	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	800	2
		D_4h	Si\Au(12)\Sn(38)	1:2	800	4
	AC	AC_400C_4h	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	400	4
HV	HV	C_0h_HV	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	-	-
		C_025h_HV	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	800	0,25
		AC_400C_4h_HV	Si\Au(19)\Sn(31)	1:1	400	4

7. ZASTOSOWANE URZĄDZENIA POMIAROWE

Badania składu chemicznego, mikrostruktury, właściwości optycznych i katalitycznych wytworzonych nanostruktur przeprowadzono z wykorzystaniem pięciu metod pomiarowych (Rozdział 5). Pomiary wykonano z zastosowaniem poniżej wymienionych urządzeń.

SE – wyznaczenie funkcji dielektrycznych i grubości warstw

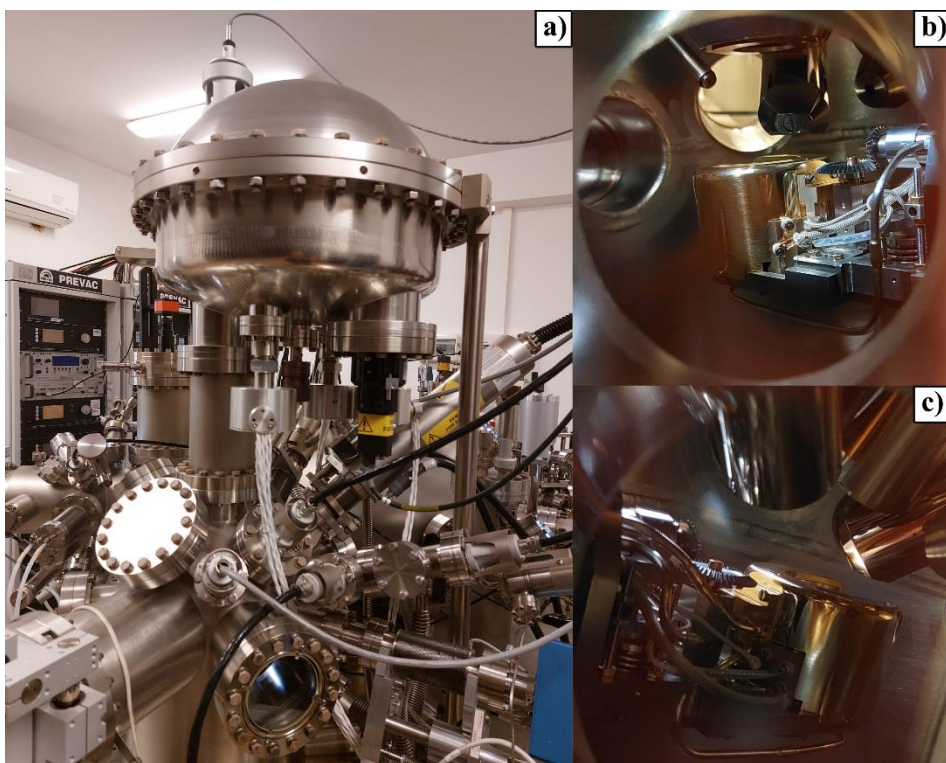
Elipsometr V-VASE firmy J.A. Woollam Co., Inc przedstawiono na Rys. 7.1. Pomiarów azymutów elipsometrycznych dokonano dla trzech kątów padania światła (65° , 70° , 75°) w zakresie spektralnym 0.6 – 6.5 eV (193 – 2200 nm).



Rys. 7.1. Elipsometr V-VASE firmy J.A. Woollam Co., Inc znajdujący się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich)

XPS – badanie składu chemicznego powierzchni

Na Rys. 7.2 przedstawiono spektroskop fotoelektronowy z analizatorem hemisferycznym VG Scienta R3000, w którym jako źródło promieniowania rentgenowskiego zorientowanego pod kątem 55° do normalnej próbki zastosowano lampę Al K_α (1486,6 eV). Urządzenie to jest częścią układu UHV, dzięki czemu bezpośrednio po naparowywaniu oraz po utlenianiu i wygrzewaniu transportowano próbkę w warunkach próżni (ciśnienie bazowe $\leq 2 \cdot 10^{-7}$ Pa). W celu wyznaczenia koncentracji atomowych, parametry krzywych Gaussa-Lorentza i asymetrycznych były dopasowywane do danych eksperymentalnych z zastosowaniem oprogramowania CasaXPS® (wersja 2.3.16).



Rys. 7.2. a) Spektrometr fotoelektronowy z analizatorem hemisferycznym VG Scienta R3000 znajdujący się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich), b) i c) widok wnętrza komory

SEM – określenie topografii powierzchni oraz kształtu i wielkości ziaren

Na Rys. 7.3 przedstawiono skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 3D FEG z napięciem przyspieszającym 20 kV i maksymalnym przybliżeniem 500 000 $\times$. Zastosowano tryb pracy SE.



Rys. 7.3. Skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 3D FEG znajdujący się w Pracowni Analiz Instrumentalnych (Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu) [66]

TEM - określenie rodzaju i składu nanostruktur

Transmisyjny mikroskop elektronowy FEI G2 F20X-Twin 200 kV wyposażony w detektor promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii został przedstawiony na Rys. 7.4. Analiza przeprowadzona była w trybie pierścieniowego ciemnego pola o dużym kącie (dla EDX) oraz w trybie jasnego pola. Materiał do badań był zbierany poprzez pocieranie miedzianą siateczką umiejscowioną pomiędzy próbką, a czystą płytką krzemową.



Rys. 7.4. Transmisyjny mikroskop elektronowy FEI G2 F20X-Twin 200 kV znajdujący się w Pracowni Analiz Instrumentalnych (Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu) [67]

Spektrofotometria – badanie zmiany absorbancji w wyniku fotokatalizy

Na rysunku Rys. 7.5 przedstawiono spektrofotometr Cary 5000, za pomocą którego wykonano pomiary absorbancji przy padaniu normalnym w zakresie spektralnym 200 – 800 nm.



Rys. 7.5. Spektrofotometr Cary 5000 znajdujący się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich)

8. WYNIKI I DYSKUSJA

8.1. NANOSTRUKTURY WYTWORZONE W WARUNKACH UHV

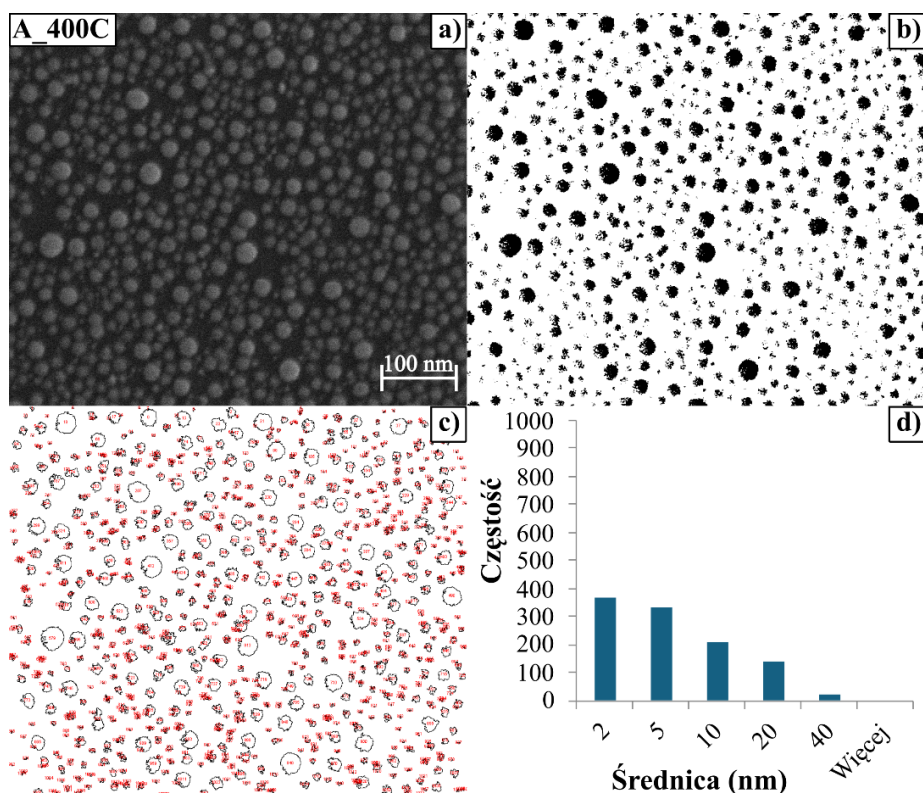
8.1.1. Badania SEM

Obrazowanie powierzchni próbek z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (powiększenie $500\,000\times$) wykonano dla następujących próbek: C_0h, A_400C, A_500C, A_700C, C_8h, C_025h, C_2h, C_4h, D_0h, B_400C, B_500C, B_700C, D_8h, D_025h, D_2h i D_4h¹⁰. Bazując na uzyskanych obrazach dokonano analizy uwidocznionych na nich nanostruktur. Na Rys. 8.1 przedstawiono obraz SEM próbki A_400C (Rys. 8.1a)) oraz kolejne kroki wykonywane podczas analizy liczby i wielkości struktur znajdujących się na powierzchni (Rys. 8.1b) i 8.1c)). Rys. 8.1c) jest wynikiem wykonania funkcji *Analyze Particles* w programie ImageJ [68] znalezionych obiektów (Rys. 8.1b)). Rys. 8.1d) prezentuje histogram efektywnych średnic wyodrębnionych struktur wyznaczonych na podstawie danych otrzymanych z wyżej przedstawionej analizy. Poszczególne etapy wyznaczania wielkości charakteryzujących obiekty na obrazach wraz z krótką statystyką dla każdej próbki są umieszczone w Dodatku 1. Zestawienie obrazów SEM wykonanych dla pozostałych wymienionych próbek przedstawiają Rys. 8.2 – 8.5.

Na obrazach SEM próbek niewygrzewanych (Rys. 8.2 – 8.5: C_0h i D_0h) widoczne są regularnie ułożone, koliste struktury o maksymalnej efektywnej średnicy ok. 30 nm. Na Rys. 8.2 przedstawione są obrazy SEM próbek utlenianych w różnych temperaturach w czasie 8 godz. dla stosunku Au:Sn = 1:1 (seria A). Na obrazie próbki A_400C dostrzegalne są kuliste struktury o rozmiarach od pojedynczych nanometrów do 28 nm. Wraz ze wzrostem temperatury utleniania struktury uzyskują coraz bardziej nieregularne kształty, powiększają też swoje rozmiary (maksymalna efektywna średnica 38 nm) i odległości pomiędzy sobą. Wyraźnie widoczne stają się też wtedy odseparowanie złota od utlenionej cyny, objawiające się jasną kulką złota osadzoną na dużo większym płacie dielektryka. Podobna tendencja występuje w próbkach serii B (różne temperatury utleniania, stosunek Au:Sn = 1:2, Rys. 8.3), jednak przy najwyższej temperaturze struktury te są regularniej ułożone, a ich wyznaczone rozmiary dochodzą do 23 nm. Podsumowując, w przypadku próbek, w których zmieniana była temperatura utleniania (od 400 °C do 800 °C; seria A – Rys. 8.2 i seria B – Rys. 8.3) struktury zmieniają się stopniowo, ich kształt staje się coraz bardziej nieregularny, a rozmiary coraz większe. Odwrotną sytuację można zaobserwować dla próbek z serii, w której badano wpływ czasu utleniania (od 0,25 h do 8 h) utrzymując stałą temperaturę tego procesu wynoszącą 800 °C. Zarówno w serii C (stosunek Au:Sn = 1:1, Rys. 8.4), jak i w serii D (stosunek Au:Sn = 1:2, Rys. 8.5) dostrzegalne jest coraz

¹⁰ Taki wybór próbek pozwolił na przeanalizowanie zarówno wpływu temperatury utleniania, jak i czasu wygrzewania i utleniania na morfologię otrzymanych struktur.

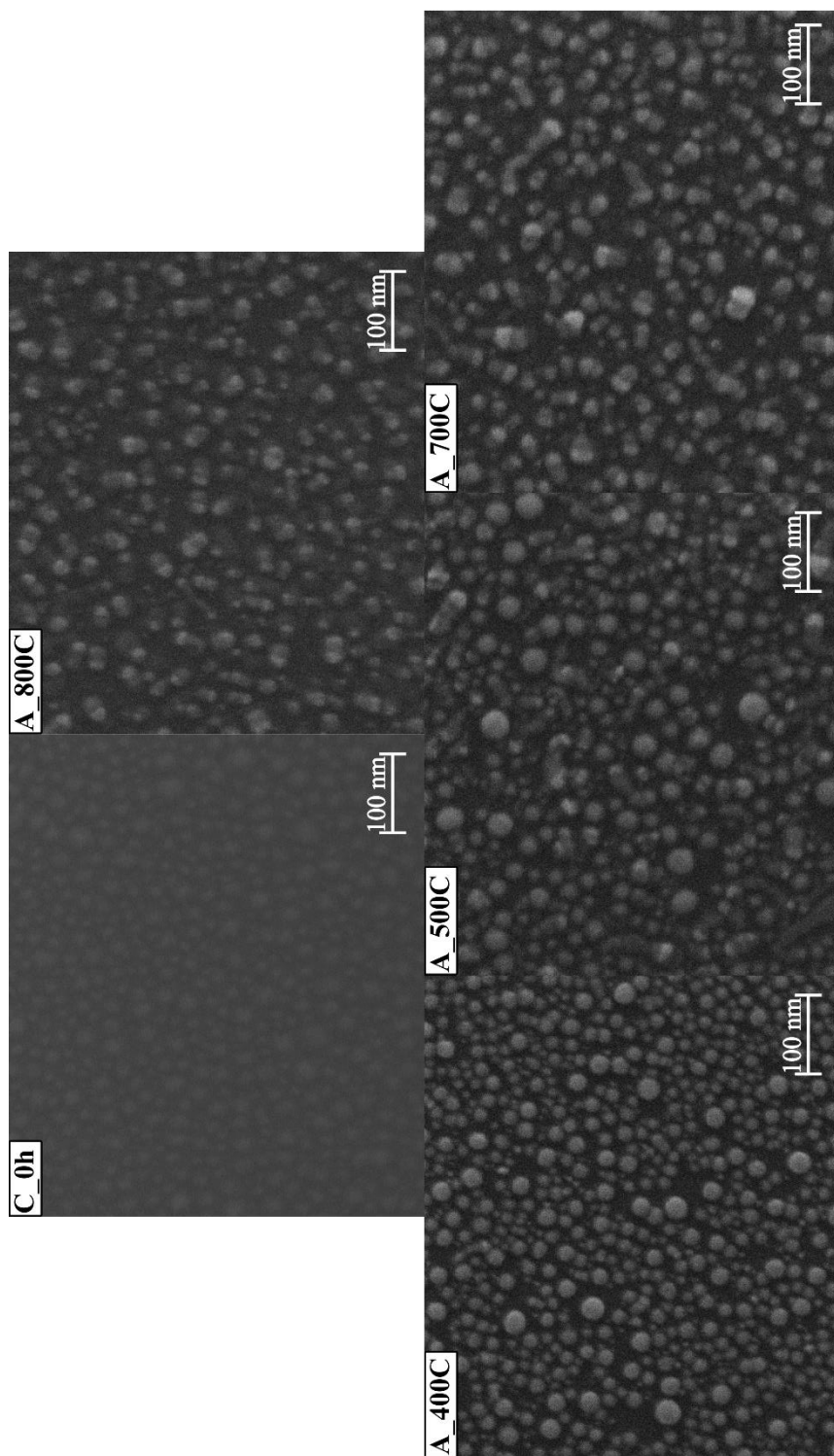
większe odseparowanie i zmniejszenie rozmiarów występujących na powierzchni struktur wraz z wydłużeniem czasu ich utleniania. Zmiana maksymalnych efektywnych średnic wynosi od 33 nm dla C_025h do 29 nm dla C_4h oraz od 51 nm dla D_025h do 24 nm dla D_4h. Podczas analizy obrazów SEM na wybranych fragmentach o wymiarach ok. 593 nm × 510 nm znaleziono ponad 2000 obiektów dla próbek niewygrzewanych oraz ponad 1000 dla próbek wygrzewanych w temperaturach 400 °C i 500 °C. Wraz ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu utleniania zmniejsza się liczba znalezionych na obrazach struktur. Najmniejsze wypełnienie powierzchni¹¹ wynoszące 9%, przy znalezionych 597 i 564 obiektach, uzyskano odpowiednio dla próbek B_700C i D_8h. Zmniejszenie rozmiarów obiektów i zwiększenie odległości pomiędzy nimi może świadczyć o zmniejszeniu się ilości materiału na powierzchni¹² i jego segregacji.



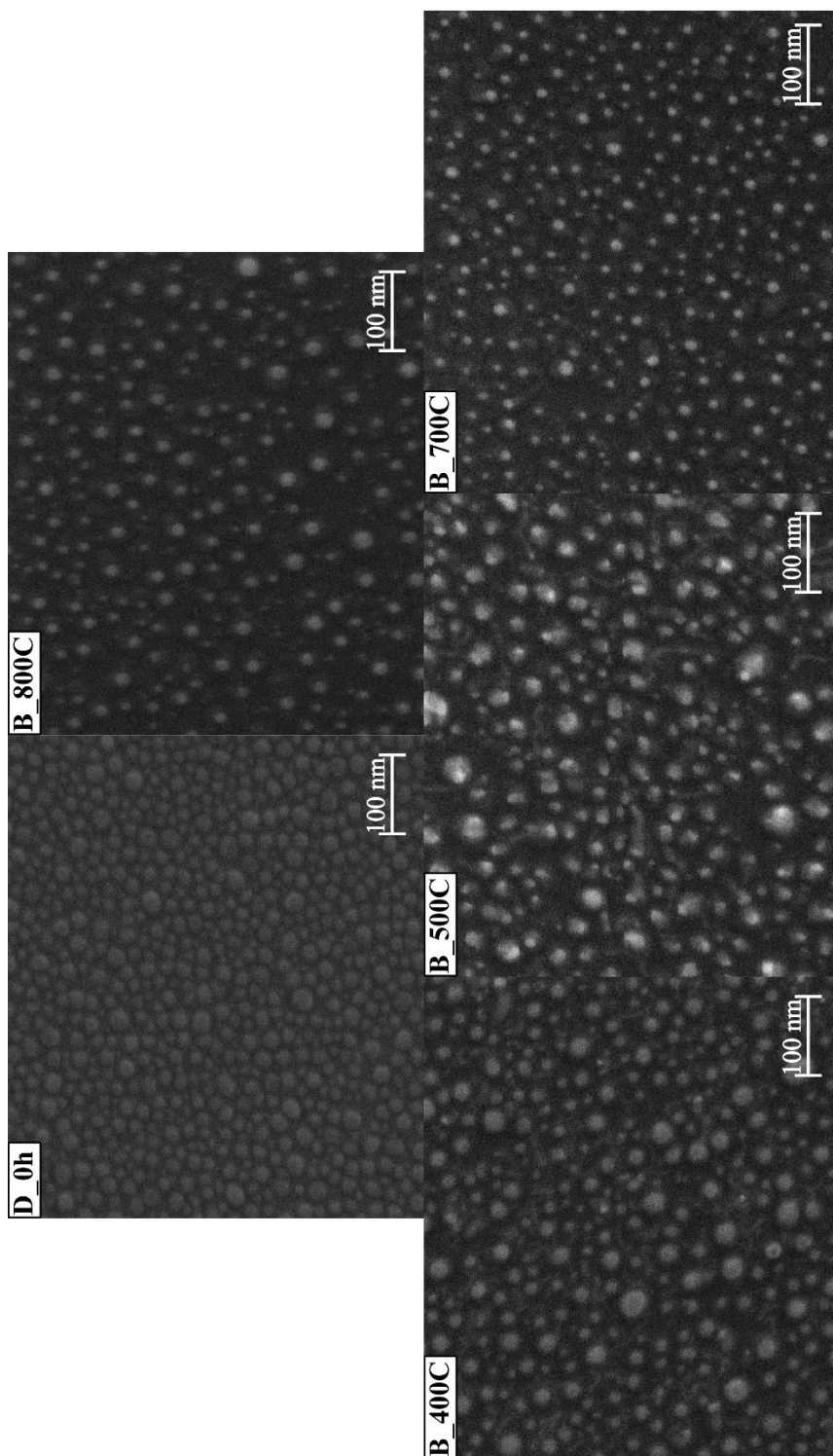
Rys. 8.1. a) Obraz SEM próbki A_400C, b) obiekty wydzielone z obrazu SEM, c) obiekty znalezione w wyniku analizy obrazu SEM (Analyze Particles, ImageJ) oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

¹¹ Definiowane jako stosunek sumy powierzchni znalezionych obiektów do powierzchni podłoża, na którym się one znajdują.

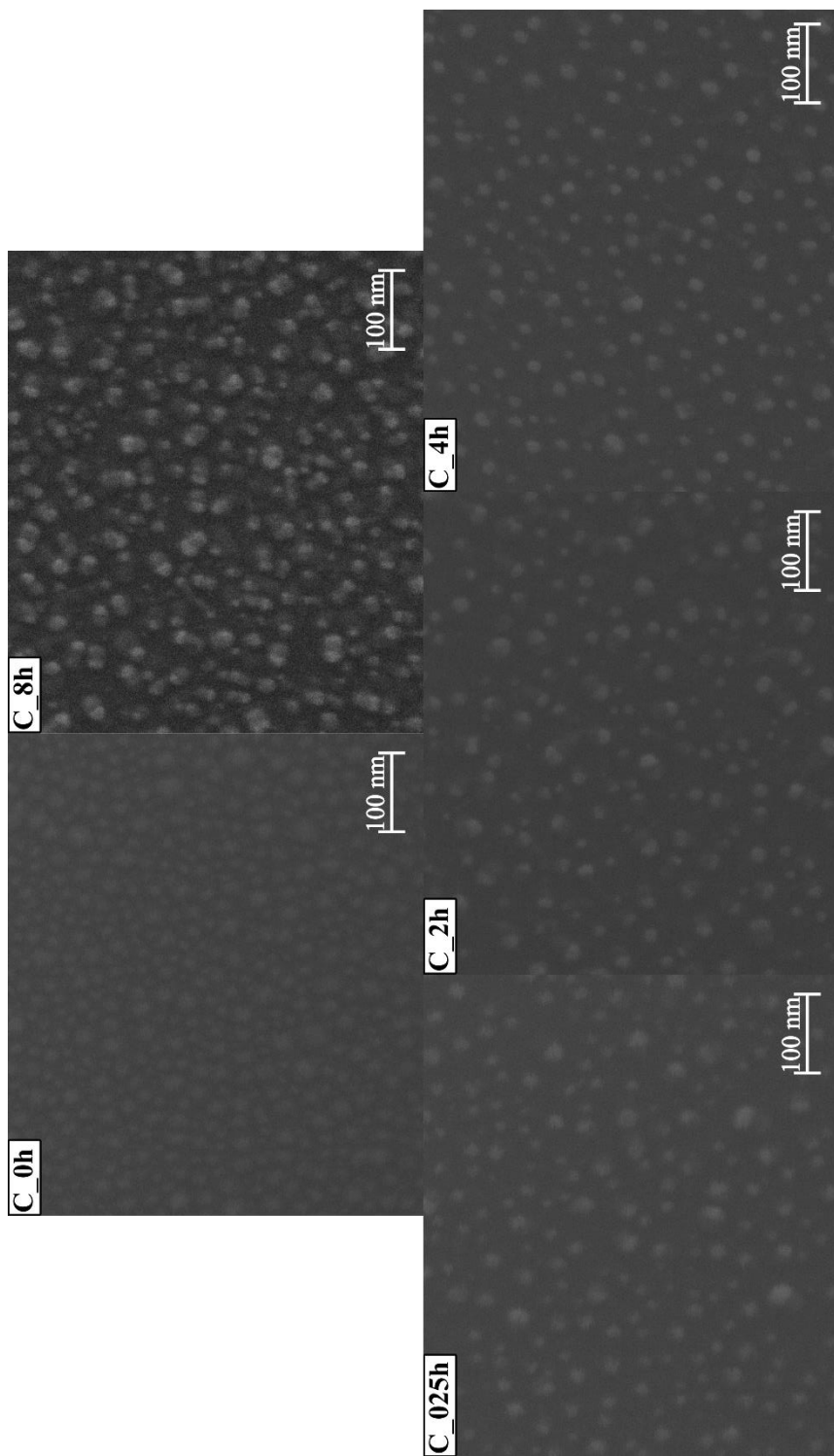
¹² Efekt ten opisywany jest w Rozdziale 8.1.2, którym zostały przedstawione wyniki pomiarów XPS.



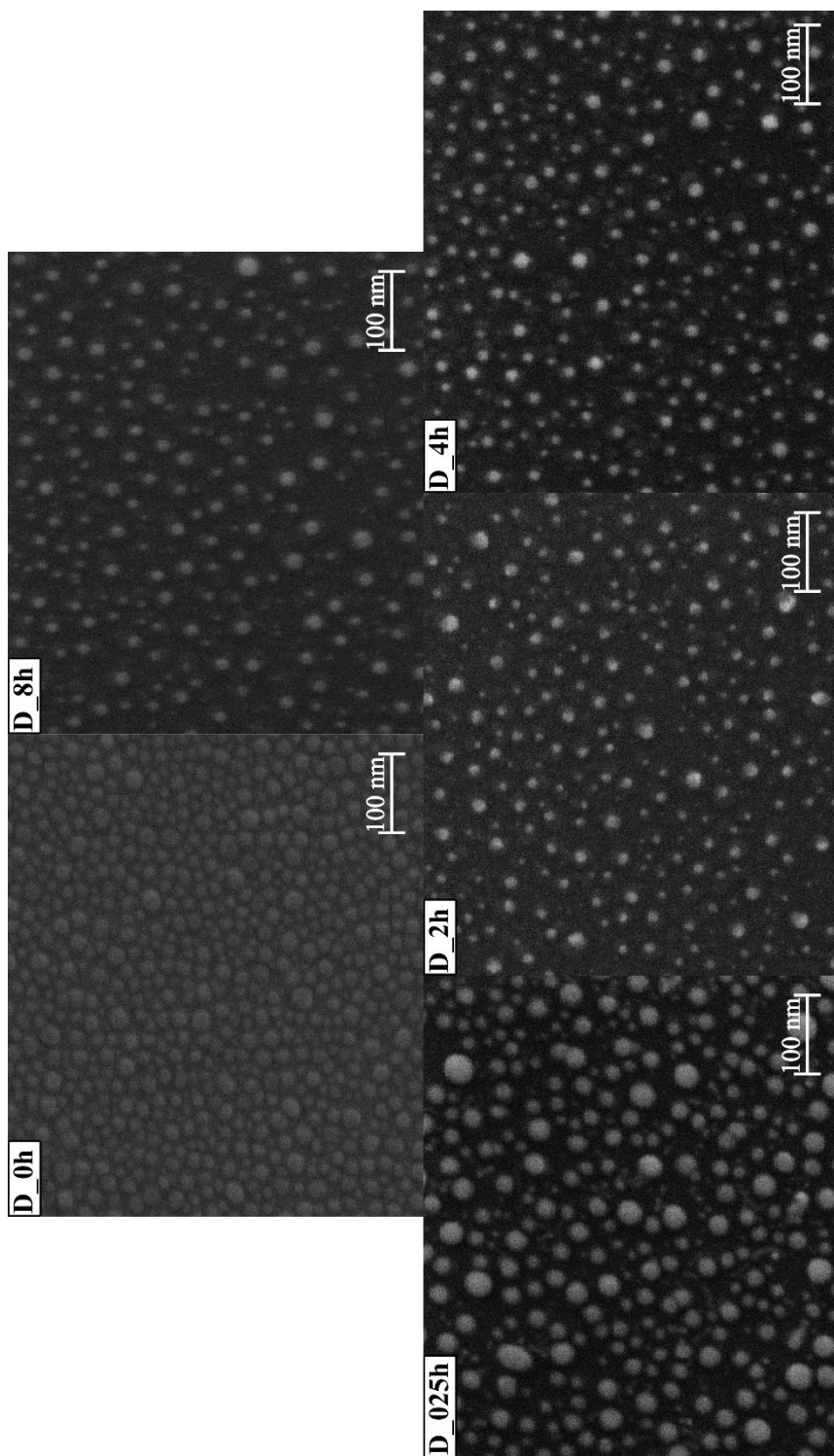
Rys. 8.2. Obrazy SEM próbek serii A



Rys. 8.3. Obrazy SEM próbek serii B



Rys. 8.4. Obrazy SEM próbek serii C



Rys. 8.5. Obrazy SEM próbek serii D

8.1.2. Badania XPS

Na Rys. 8.6 – 8.9 przedstawione zostały widma XPS (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f) zestawione dla wszystkich próbek wytworzonych w ramach każdej z serii A – D. Kolorem **błękitnym** (dla cyny) i **niebieskim** (dla tlenu) oznaczono maksima odpowiadające kolejno cynie związanej z tlenem i tlenowi związanemu z cyną. Kolor **turkusowy** posłużył jako identyfikacja pików tlenu zaadsorbowanego na powierzchni podłoża i utleniającego je. Kolorem **bordowym** oznaczono maksima zidentyfikowane jako energie odpowiadające złotu związanemu z cyną, natomiast kolorem **złotym** – metalicznemu Au. Kolor **fioletowy** posłużył do oznaczenia położenia pików pierwiastków wchodzących w skład związku międzymetalicznego AuSn, a **lawendowy** metalicznej Sn. Widma XPS wszystkich zarejestrowanych regionów (Au 4f, Sn 3d, O 1s, C 1s oraz Si 2p) zostały umieszczone w Dodatku 3. W dalszej części pracy podane koncentracje są koncentracjami atomowymi.

Prekursory

Na Rys. 8.6 i 8.8 oraz Rys. 8.7 i 8.9 nazwą „ng” oznaczono widma XPS dla próbek niewygrzewanych – prekursorów (próbki odpowiednio C_0h dla stosunku Au:Sn = 1:1 oraz D_0h dla stosunku Au:Sn = 1:2)¹³. W regionie Au 4f obserwowany jest charakterystyczny dublet (Au 4f_{7/2} oraz Au 4f_{5/2})¹⁴. W regionie Sn 3d zarejestrowano dublet cyny (Sn 3d_{5/2} oraz Sn 3d_{3/2})¹⁵. Pik Au 4f_{7/2} dla metalicznego złota (Au⁰) powinien występować przy 83,5 – 83,7 eV [15, 69, 70], natomiast pik Sn 3d_{5/2} dla metalicznej cyny (Sn⁰) przy 484,4 eV [15, 71]. W przypadku próbek niewygrzewanych pik Au 4f_{7/2} zarejestrowano przy 84,6 eV i 84,7 eV odpowiednio dla C_0h i D_0h, natomiast pik Sn 3d_{5/2} przy 485,1 eV i 485,0 eV odpowiednio dla C_0h i D_0h. W obu przypadkach dla złota i cyny następuje przesunięcie maksimum położenia (w stosunku do Au⁰ i Sn⁰), które może być utożsamiane z występowaniem związku międzymetalicznego AuSn lub AuSn₂ [15, 38, 70, 72, 73]. W regionie O 1s (dla C_0h i D_0h) zaobserwowano pik tlenu posiadający tylko jeden składnik, którego maksimum występuje przy 532,2 – 532,4 eV. Można go utożsamiać z tlenem związanym z krzemem [74], na którego powierzchni występuje tlenek natywny. W próbkach niewygrzewanych nie odnotowano pików tlenu związanego z cyną ani pików cyny związanego z tlenem, co świadczy o czystości zarówno materiału, jak i samego procesu naparowywania.

Seria A

W serii A (Rys. 8.6) badano wpływ temperatury utleniania związku międzymetalicznego AuSn dla stosunku 1:1. Czas tego procesu wynosił 8 godz.

¹³ Przebiegi dla próbek niewygrzewanych odpowiednio na Rys. 8.6 i 8.8 (Au:Sn = 1:1) oraz Rys. 8.7 i 8.9 (Au:Sn = 1:2) są identyczne (te same próbki referencyjne, będące prekursorami do otrzymania każdej kolejnej próbki z serii). Podobnie przebiegi odpowiednio na Rys. 8.6 i 8.8 (Au:Sn = 1:1) oraz Rys. 8.7 i 8.9 (Au:Sn = 1:2) są identyczne ze względu na ten sam czas (8 h) i temperaturę utleniania (800 °C)

¹⁴ W dalszej części pracy analizowane jest położenie pików Au 4f_{7/2}

¹⁵ W dalszej części pracy analizowane jest położenie pików Sn 3d_{5/2}

Im wyższa temperatura wygrzewania i utleniania tym bardziej widoczne jest przesunięcie pików Sn $3d_{5/2}$ ku wyższym energiom (z 486,3 eV dla próbki A_400C do 487,1 eV dla A_800C), natomiast pików Au $4f_{7/2}$ - ku niższym (z 84,6 eV dla C_0h do 83,5 eV dla A_600C). Należy zauważyć, że dla próbki wygrzewanej w 400 °C pik cyny wykazuje dwie składowe. Składnik przy energii wiązania ok. 484,5 eV związany jest z metaliczną cyną [15, 71] (jego intensywność względem drugiego ze składników maleje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania). Przesunięcie składowej pików Sn $3d_{5/2}$ z 486,1 eV dla próbki A_400C do 487,1 eV dla A_800C świadczy o coraz wyższym stopniu utlenienia cyny [15, 38, 70, 71, 73]. Potwierdzenie tego faktu ma swoje odzwierciedlenie również w pikach O 1s. Dla próbki wygrzewanej w 400 °C zarejestrowano dwa piki (530,2 eV i 532,0 eV). Pik przy niższej energii świadczy o związku tlenu z cyną. Ulega on przesunięciu do 531,0 eV wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 800 °C. W wyniku wygrzewania w tlenie dochodzi również do utleniania podłoża – maleje składnik pochodzący od Si, a rośnie wpływ SiO₂ (stosunek Si:SiO₂ zmienia się od 28:11 do 19:20; wyznaczone na podstawie danych z Rys. D3.3 – D3.7). Dostrzegalne jest również przesunięcie pików Au $4f_{7/2}$ ku niższym energiom (z 84,6 eV dla próbki niewygrzewanej do około 83,5 eV dla próbek wygrzewanych) świadczące o zwiększaniu składnika pochodzącego od metalicznego złota (Au⁰). Stosunek Au:Sn spada z 1,06 dla próbki niewygrzewanej do 0,26 dla próbki utlenianej w 400 °C, po czym zwiększa się do 0,68 dla próbki utlenianej w 700 °C. Natomiast stosunek O:Sn rośnie analogicznie od 0,93 do 1,77, co świadczy o większej ilości cyny, która została utleniona. Zmiana stosunku Au:Sn wynika z gwałtownej zmiany koncentracji atomowych badanych związków, która może być związana z desorpcją cyny. Jednak jak pokazują wyniki SEM (Rozdział 8.1.1), w wyniku utleniania w wysokich temperaturach dochodzi do aglomeracji materiału i odsłonięcia większych powierzchni podłoża, co skutkuje wzrostem obserwowanej koncentracji Si oraz O⁻.

Seria B

W serii B (Rys. 8.7) próbki o początkowym stosunku atomowym Au:Sn = 1:2 utleniano w czasie 8 godz. w różnych temperaturach wygrzewania. W niższych temperaturach wygrzewania (od 400 °C do 600 °C) zmiany energii wiązania dla pików O 1s, Sn $3d_{5/2}$ oraz Au $4f_{7/2}$ są analogiczne, jak w przypadku próbek serii A. Pik cyny posiada dwa składniki, z których ten występujący przy wyższej energii przesuwają się z 486,3 eV dla próbki B_400C do 488,0 eV dla próbki B_600C, co świadczy o coraz wyższym stopniu utlenienia cyny [15, 38, 70, 71, 73]. Pik złota Au $4f_{7/2}$ przesuwają się w stronę niższych energii, co odpowiada Au⁰. Pik tlenu (O 1s) dla próbki B_400C posiada dwa składniki. Składnik przy około 530 eV odpowiada utlenionej cynie [15, 58, 70, 73]. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania ulega on przesunięciu w stronę wyższych energii, a jego intensywność (względem pików odpowiadających tlenkowi krzemu – składnik O 1s przy wyższych energiach) maleje. W wysokich temperaturach (700 °C i 800 °C) dostrzegalny jest stosunkowo duży składnik pików Sn $3d_{5/2}$

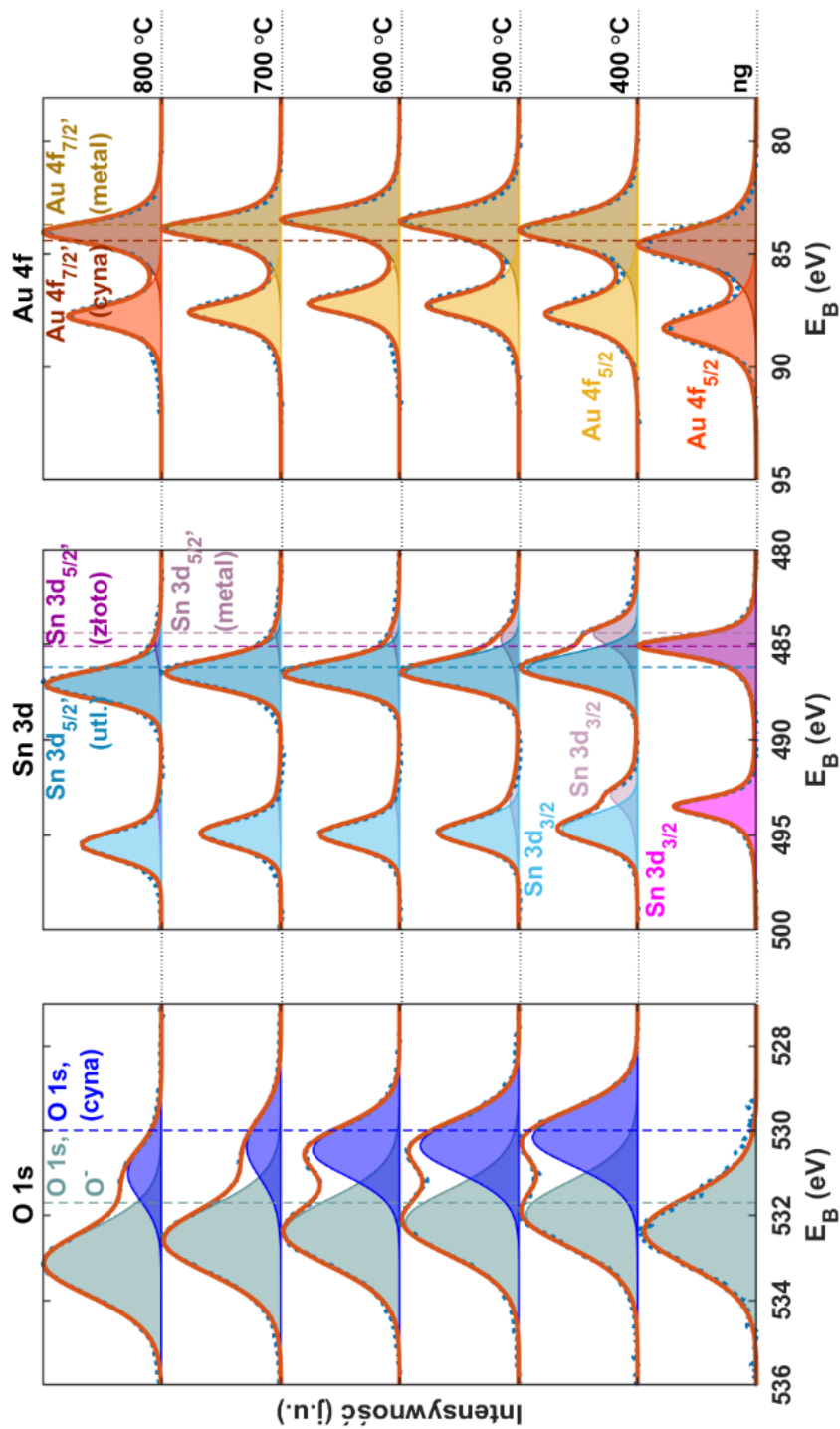
odpowiadający metalicznej cynie (484,3 – 484,4 eV) [15, 71] względem składnika związanego z tlenkiem cyny. Wraz ze wzrostem temperatury obserwowana jest coraz niższa koncentracja cyny (spadek z 15,7% dla B_400C do 0,7% dla B_800C), przez co maleje też składnik O 1s związany z cyną (z 13,4% dla B_500C do 1,5% dla B_800C). Spowodowane może to być, podobnie jak w serii A, desorpcją cyny z podłoża w wysokich temperaturach, przy czym w serii B efekt ten jest bardziej intensywny. Stosunek Au:Sn drastycznie spada z 0,49 dla próbki niewygrzewanej do 0,18 dla próbki utlenianej w 400 °C, po czym zwiększa się do 6,15 dla próbki utlenianej w 800 °C. Natomiast stosunek O:Sn rośnie od 1,02 (B_400C) do 5,98 (B_700C), co świadczy, tak jak w innych seriach, o większej ilości cyny, która została utleniona. Gwałtowny spadek stosunku złota do cyny w przypadku utleniania w temperaturze 400 °C najprawdopodobniej jest spowodowany (co potwierdzają badania TEM; Rozdział 8.2.4) pokryciem złota przez tlenek cyny. Z uwagi na powierzchniowy charakter pomiarów XPS, sygnał z poziomu Au 4f może mieć wówczas mniejszą intensywność.

Seria C

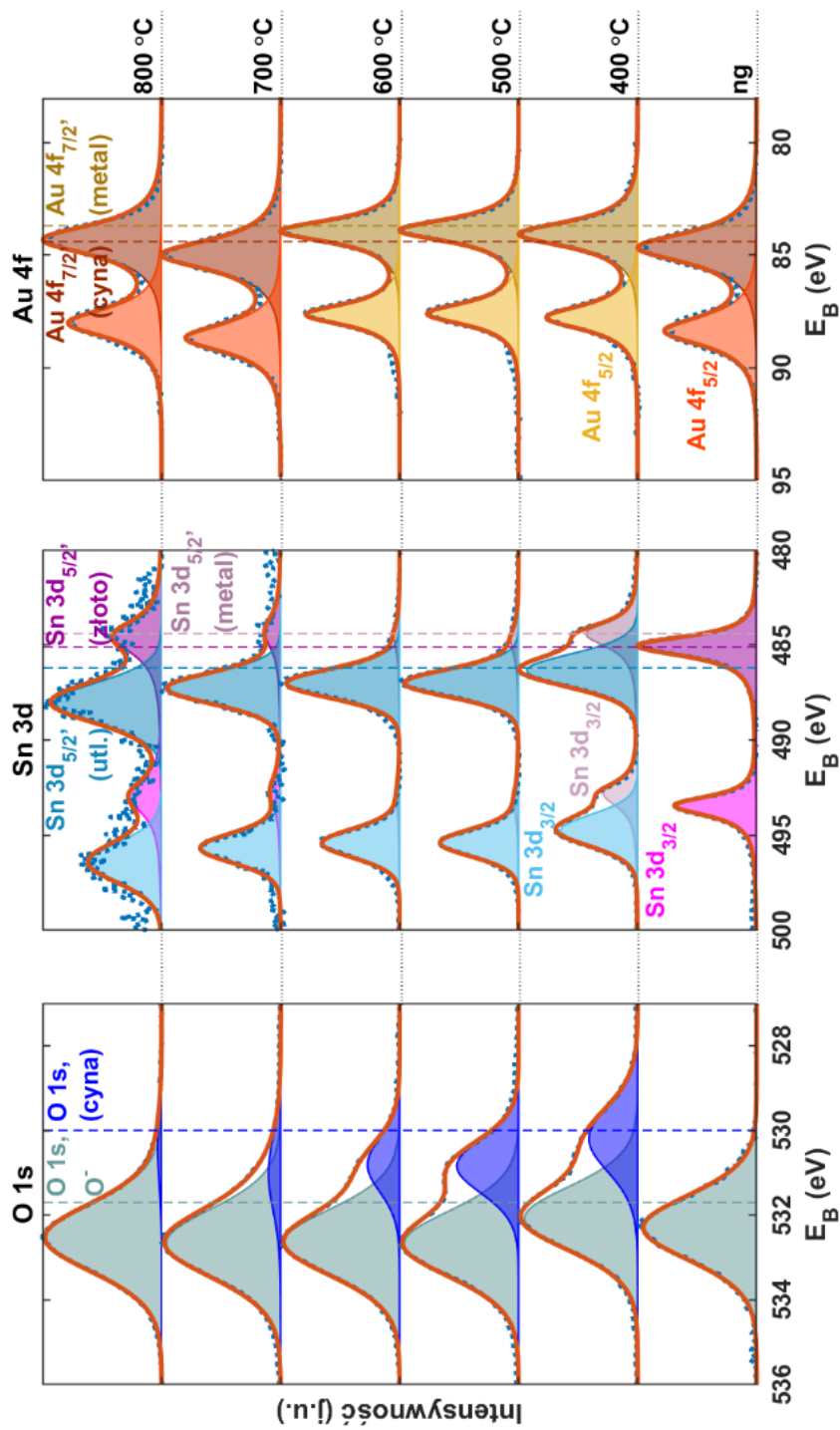
W serii C (Rys. 8.8) badano wpływ czasu wygrzewania i utleniania (przy zachowaniu temperatury 800 °C) warstw AuSn (stosunek atomowy Au:Sn = 1:1). Już po 15 min wygrzewania w tlenie prawie cała cyna zostaje utleniona. Dla Sn 3d_{5/2} położenie maksimum energii dla wszystkich utlenionych próbek zawiera się w przedziale 486,4 – 486,6 eV, co odpowiada tlenkowi cyny [15, 38, 70, 71, 73]. Drugi ze składników odpowiada Sn⁰, lecz jego intensywność (w porównaniu do wspomnianego wcześniej składnika pików Sn 3d_{5/2} jest pomijalnie mała). Dla pików O 1s można zaobserwować dwa składniki, z których jeden odpowiada utlenionej cynie (składnik przy ok. 530 eV) [15, 58, 70, 73], a drugi (przy wyższych energiach) utlenionemu podłożu [74]. Również pik Au 4f_{7/2} już po 15 min procesu utleniania jest przesunięty w stronę niższych energii (Au⁰). Otrzymane wyniki świadczą o tym, że już przy stosunkowo krótkich czasach utleniania dochodzi do utworzenia tlenku cyny i wyodrębnienia złota w postaci nanocząstek. Czas wygrzewania wpływa na wielkość i kształt otrzymanych struktur, o czym świadczą otrzymane wcześniej obrazy SEM (Rozdział 8.1.1, Rys. 8.4).

Seria D

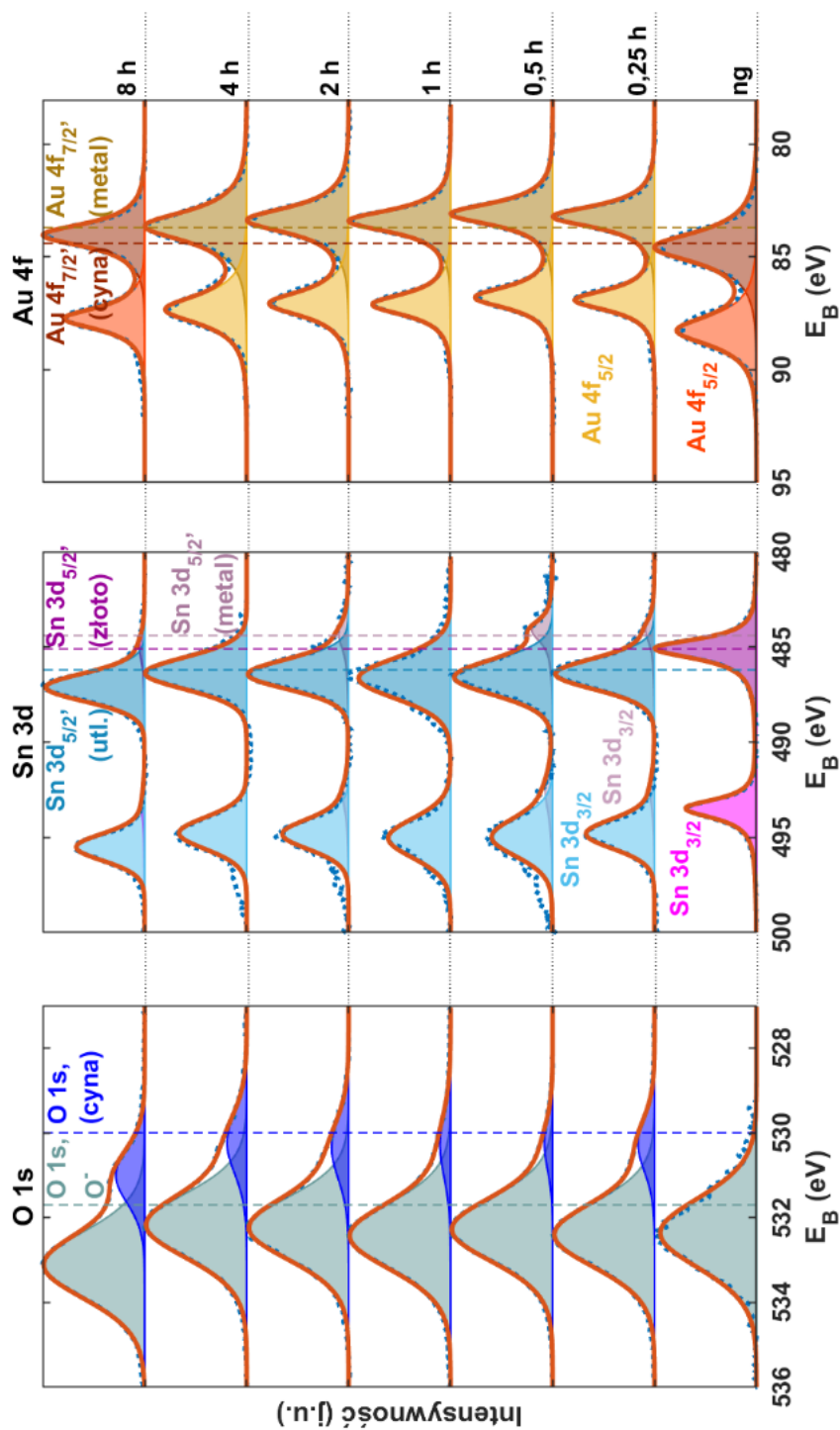
W serii D (Rys. 8.9) badano wpływ czasu utleniania przy stałej temperaturze związku międzymetalicznego AuSn₂. Dla krótkich czasów utleniania (15 – 30 min) w temperaturze 800 °C dochodzi do utlenienia tylko części cyny (składnik pików Sn 3d_{5/2} przy około 487 eV), ale nadal pozostaje składnik AuSn, o czym świadczy składnik pików Sn 3d_{5/2} przy ok. 485 eV [15, 73, 75]. Przy dłuższych czasach (1 – 2 godz.) procesu utleniania pozostaje składnik Sn 3d_{5/2} związany z utlenioną cyną. Utlenianie przez 4 i 8 godz. powoduje znaczne zmniejszenie koncentracji cyny, co związane jest najprawdopodobniej z jej desorpcją z powierzchni. Skutkiem tego obserwowany jest w pomiarach niskoenergetyczny składnik pików Sn 3d_{5/2} niezwiązany z utlenioną cyną.



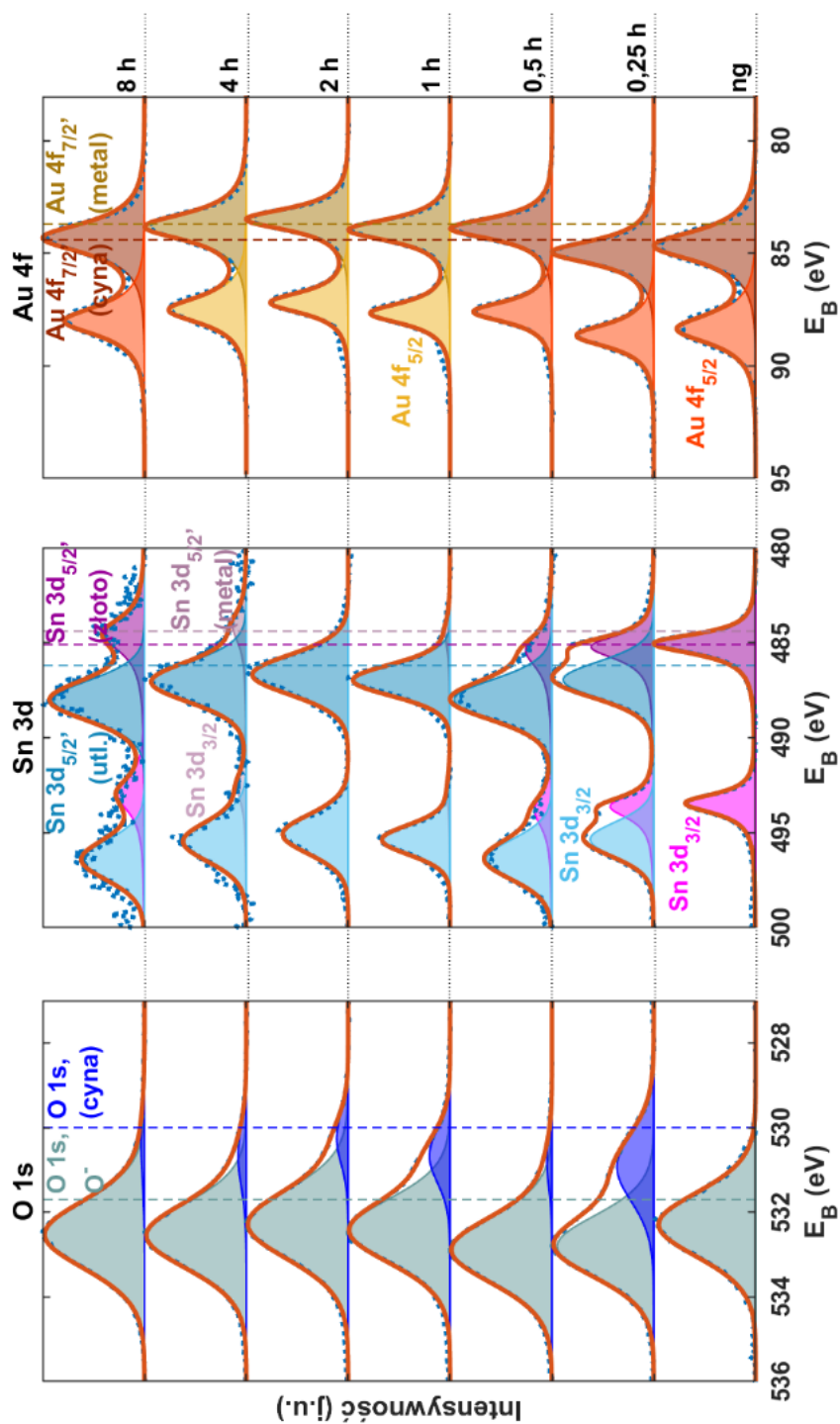
Rys. 8.6. Unormowane widma XPS próbek serii A (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f)



Rys. 8.7. Unormowane widma XPS próbek serii B (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f)



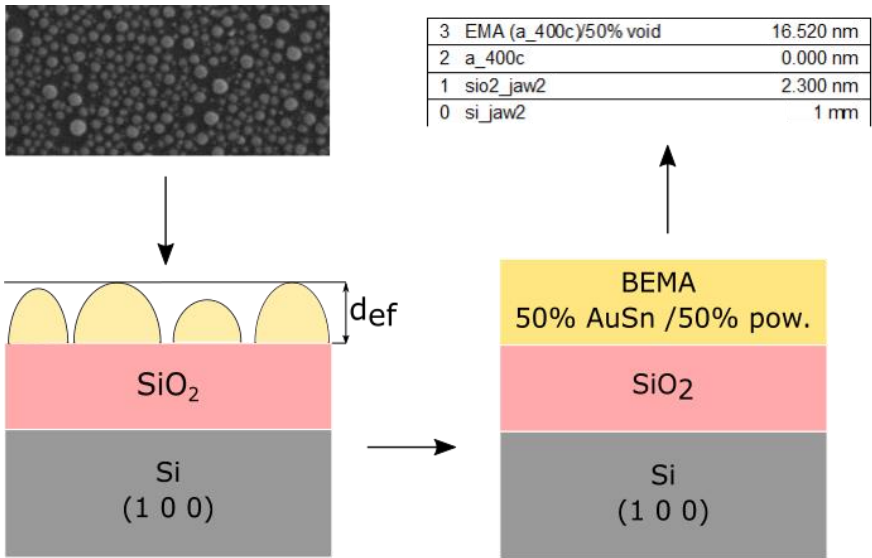
Rys. 8.8. Unormowane widma XPS próbek serii C (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f)



Rys. 8.9. Unormowane widma XPS próbek serii D (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f)

8.1.3. Badania SE

W celu wyznaczenia zespolonych funkcji dielektrycznych wytworzonych warstw oraz ich grubości zastosowano model optyczny próbki składający się z czterech ośrodków (kolejność od podłoża do otoczenia): $\text{Si} \backslash \text{SiO}_2 \backslash \text{warstwa} \backslash \text{otoczenie}$ ¹⁶ (Rys. 8.10). Stałe optyczne krzemu oraz tlenku natywnego tlenku krzemu zaczerpnięto z bazy stałych optycznych [76], natomiast grubość SiO_2 wyznaczono w osobnym eksperymencie¹⁷. W celu wyznaczenia stałych optycznych warstwy zbudowano jej model optyczny (Rys. 8.10), w którym na podstawie danych uzyskanych z wcześniejszych eksperymentów oraz obrazów SEM (Rozdział 8.1.1) zastosowano model przybliżenia ośrodka efektywnego Bruggemana (BEMA, równanie (5.47), Rys 5.8b)), przyjmując, że warstwa składa się w 50% z osadzonego materiału i w 50% z powietrza.



Rys. 8.10. Model optyczny wykonany do wyznaczenia właściwości optycznych warstw

Funkcje dielektryczne warstw próbek wytwarzanych w warunkach ultrawysokiej próżni zostały sparametryzowane za pomocą sumy dwóch lub trzech oscylatorów Gaussa i oscylatora Sellmeiera¹⁸ [76]:

¹⁶ Na Rys. 8.10 (prawa górna część rysunku) warstwa oznaczona jest numerami 2 oraz 3. Jest to zabieg techniczny i nie oznacza dwóch osobnych ośrodków. Ośrodek 2. definiuje model matematyczny stałych optycznych (równanie (8.1)) – jego grubość wynosi 0 nm. Ośrodek 3. jest ośrodkiem efektywnym, którego stałe optyczne zależą od stałych optycznych materiału będącego częścią warstwy (opisanych w ośrodku 2.) oraz otoczenia ($\tilde{n} = 1 + i0$).

¹⁷ Zbadano samo podłoże (Si) z tlenkiem natywnym (SiO_2).

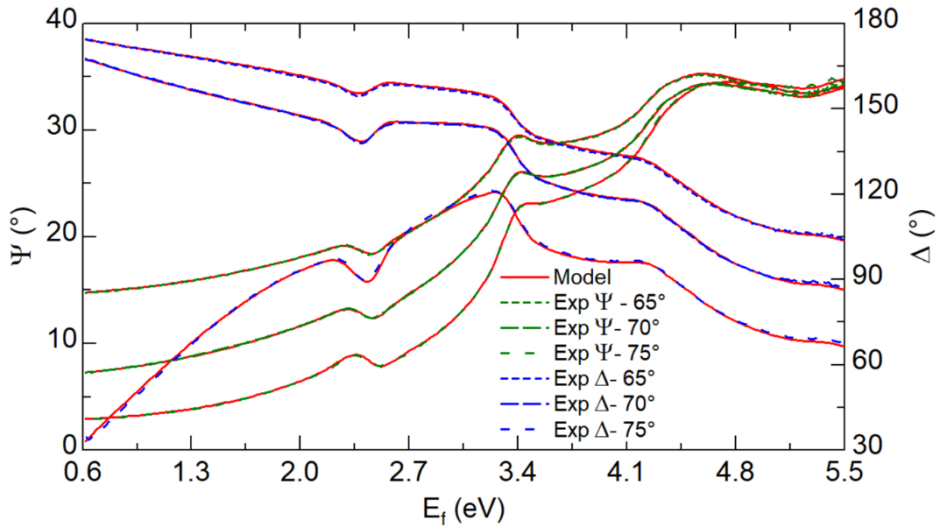
¹⁸ W oprogramowaniu WVASE32® model Sellmeiera nazywany jest Pole.

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \tilde{\varepsilon}(A_G, E_G, Br_G) + \varepsilon_S(A_S, E_S). \quad (8.1)$$

W równaniu (8.1) ε_{∞} jest wysokoenergetyczną stałą dielektryczną, A_G, E_G, Br_G są odpowiednio amplitudą, energią i poszerzeniem oscylatora Gaussa, natomiast A_S, E_S odpowiadają amplitudzie i energii oscylatora Sellmeiera. Jakość wykonanych dopasowań określono używając funkcji MSE będącej błędem średniokwadratowym opisanym wzorem [76]:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\psi_i^{mod} - \psi_i^{exp}}{\sigma_{\psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right]}, \quad (8.2)$$

gdzie N jest liczbą par (Ψ, Δ) , a M liczbą dopasowywanych parametrów modelu. W równaniu (8.2) wielkości ψ_i^{exp} , ψ_i^{mod} , Δ_i^{exp} i Δ_i^{mod} są azymutami elipsometrycznymi zmierzonymi (indeks górny „exp”) oraz wyznaczonymi z modelu (indeks górny „mod”), natomiast $\sigma_{\psi,i}^{exp}$ i $\sigma_{\Delta,i}^{exp}$ określają odchylenia standardowe odpowiednio dla Ψ i Δ . Przykładowe przebiegi zmierzonych azymutów elipsometrycznych (dla C_1h) wraz z wielkościami obliczonymi przedstawiono na Rys. 8.11. Widma Ψ i Δ dla wszystkich wytworzonych próbek znajdują się w Dodatku 2. Wartości MSE dla poszczególnych próbek, grubości warstw oraz parametry poszczególnych oscylatorów (równanie (8.1)) zawarto w Dodatku 2 (Tabela D2.1 – D2.22).



Rys. 8.11. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_1h

Tabela 8.1 zawiera wyznaczone z modelu efektywne grubości warstw wytworzonych próbek. W przypadku serii A i C, w której stosunek atomowy Au:Sn = 1:1 wyznaczone z pomiarów elipsometrycznych grubości warstw (7 – 12 nm) są 1,5 – 2 razy większe niż grubość wynikająca ze wskazań wagi kwarcowej (5 nm). Dla próbek serii B i D (Au:Sn = 1:2) duża różnica od zadanych

5 nm jest zauważalna dla próbek niewygrzewanej oraz wygrzewanej w czasie 15 min. Takie różnice w grubościach związane są z faktem, że w metodzie wyznaczania grubości warstw z zastosowaniem wagi kwarcowej przyjmuje się, że warstwa jest jednolita, ciągła, a jej gęstość jest taka, jak gęstość materiału litego [13]. Natomiast mniejsze grubości dla próbek serii B i D wygrzewanych dłużej i w wyższych temperaturach mogą być związane z desorpcją cyny co wykazały badania XPS (Rozdział 8.1.2).

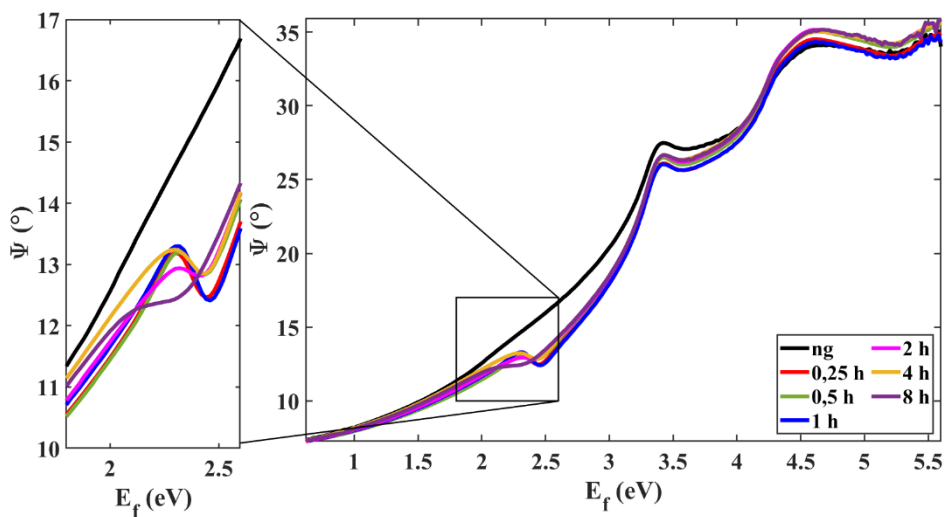
Tabela 8.1. Efektywne grubości warstw

próbka	d_{EMA} (nm)	próbka	d_{EMA} (nm)
C_0h	$10,4 \pm 0,1$	D_0h	$12,5 \pm 0,3$
C_025h	$7,0 \pm 0,1$	D_025h	$11,9 \pm 0,1$
C_05h	$7,2 \pm 0,2$	D_05h	$4,8 \pm 0,1$
C_1h	$7,6 \pm 0,1$	D_1h	$6,2 \pm 0,1$
C_2h	$8,6 \pm 0,2$	D_2h	$4,1 \pm 0,1$
C_4h	$10,3 \pm 0,2$	D_4h	$4,6 \pm 0,1$
C_8h	$8,7 \pm 0,1$	D_8h	$4,2 \pm 0,1$
A_400C	$11,6 \pm 0,2$	B_400C	$7,8 \pm 0,1$
A_500C	$11,8 \pm 0,1$	B_500C	$7,3 \pm 0,1$
A_600C	$10,3 \pm 0,1$	B_600C	$5,6 \pm 0,4$
A_700C	$9,3 \pm 0,1$	B_700C	$5,1 \pm 0,1$

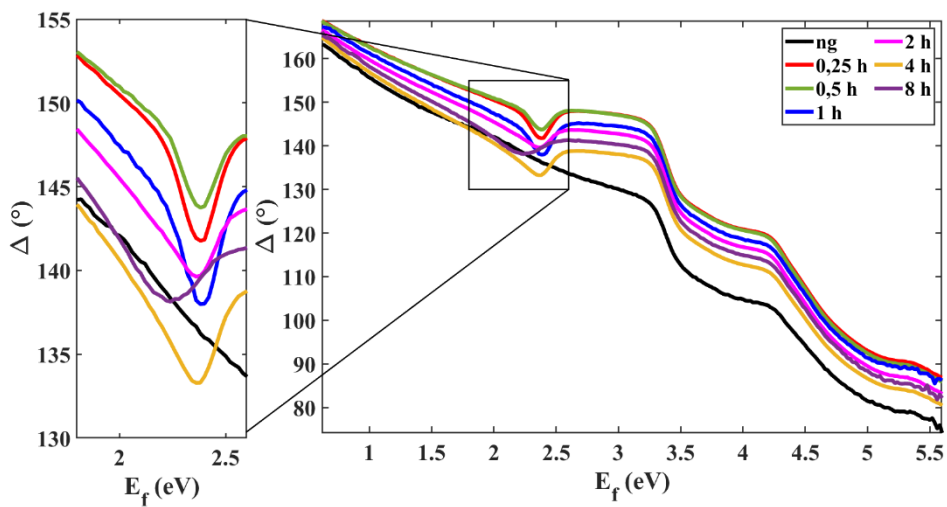
W badaniach SEM (Rozdział 8.1.1) wykazano, że na powierzchniach próbek wytworzonych w ramach niniejszej pracy tworzą się większe lub mniejsze ziarna, pomiędzy którymi znajdują się większe puste przestrzenie. Dlatego celowe było zastosowanie przybliżenia ośrodka efektywnego Bruggemana (BEMA) uwzględniające puste przestrzenie pomiędzy materiałem (Rys. 8.10). Ziarnistą naturę potwierdzają też przebiegi azymutów elipsometrycznych (Rys. 8.12 i 8.13 dla serii C, Rys. D2.1 – D2.22 dla serii A – D)¹⁹ i wyznaczonych na ich podstawie funkcji dielektrycznych dla próbek serii A (Rys. 8.14 i 8.15), B (Rys. 8.16 i 8.17), C (Rys. 8.18 i 8.19) i D (Rys. 8.20 i 8.21). W żadnej z warstw nie zaobserwowano

¹⁹ Na rysunkach przedstawiono przebiegi azymutów elipsometrycznych tylko dla kąta 70°. Zabieg ten ma na celu zwiększenie czytelności rysunku i porównania przebiegów. Przebiegi Ψ i Δ dla wszystkich kątów padania światła dla poszczególnych próbek przedstawiono w Dodatku 2.

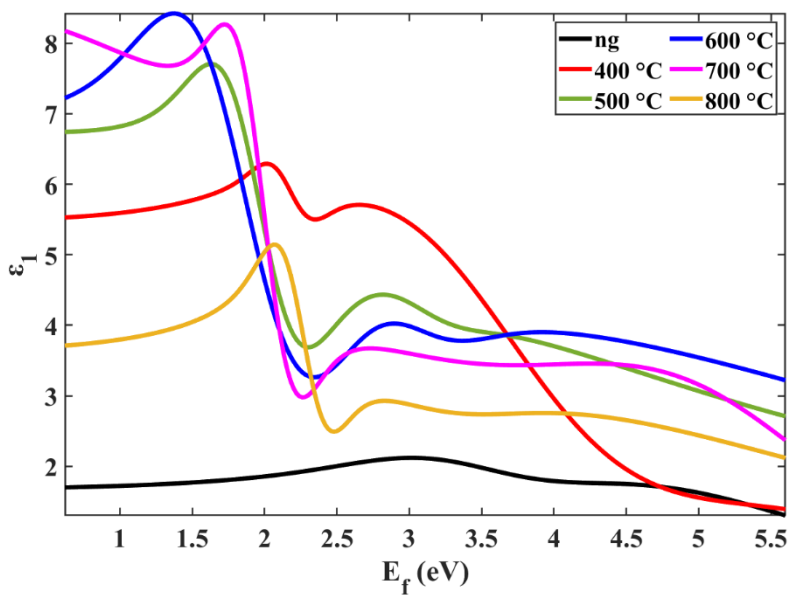
członu drudowskiego [48], co wskazuje, że nie dochodzi w nich do swobodnego przepływu ładunku w całej ich objętości (jak ma to miejsce w przypadku ciągłych warstw przewodzących [13, 14]), a zatem są to warstwy składające się z odseparowanych od siebie ziaren [15, 38, 56]. Dla próbek utlenianych w temperaturze wyższej niż 400 °C (Rys. 8.14 – 8.17) i czasie dłuższym niż 15 min (Rys. 8.18 – 8.21) dostrzegalne są pasma absorpcyjne przy energii ok. 2,2 eV odpowiadające warstwom składającym się z nanocząstek. Efekt ten obserwowany był wielokrotnie dla nanocząstek złota i innych metali syntetyzowanych metodami chemii mokrej [77 – 79]. Położenie takiego pasma zależy między innymi od składu, wielkości i otoczenia nanocząstek [77 – 79]. Dodatkowe pasmo absorpcyjne przy ok. 2,2 eV nie jest obserwowane w przebiegach azymutów elipsometrycznych oraz funkcji dielektrycznych warstw bezpośrednio po ich wytworzeniu, co potwierdza, że proces utleniania prowadzi do powstawania warstw nanocząstek. W przypadku serii ze zmianą czasu utleniania (Rys. 8.18 – 8.21) kształty przebiegów funkcji dielektrycznych są do siebie bardzo zbliżone i zmienia się wyłącznie ich amplituda. Dla niskich temperatur utleniania (400 °C i 500 °C) w serii, w której stosunek Au:Sn = 1:2 (Rys. 8.16 i 8.17) kształty przebiegów części rzeczywistej i urojonej funkcji dielektrycznej są poszerzone, przesunięte względem 2,2 eV, po czym od temperatury 600 °C przyjmują one kształt zbliżony do kształtu serii C i D.



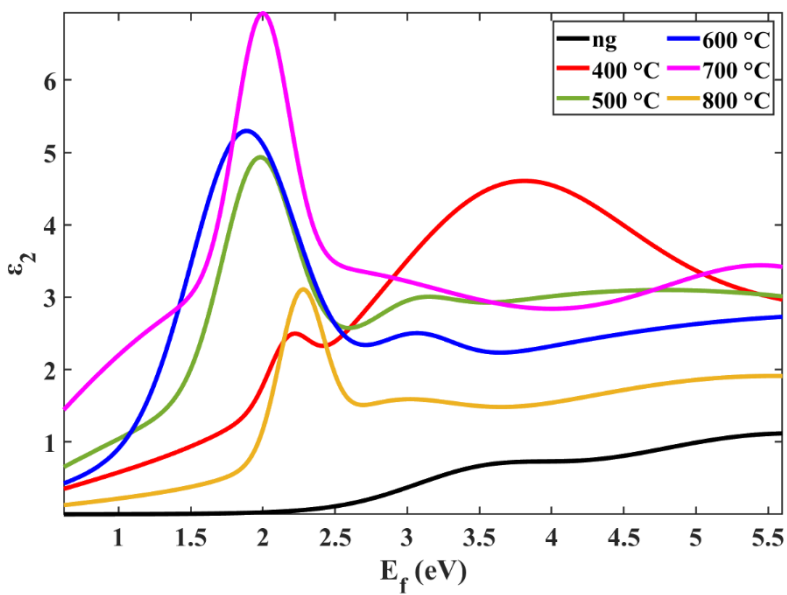
Rys. 8.12. Zestawienie azymutów elipsometrycznych Ψ dla kąta 70° próbek serii C



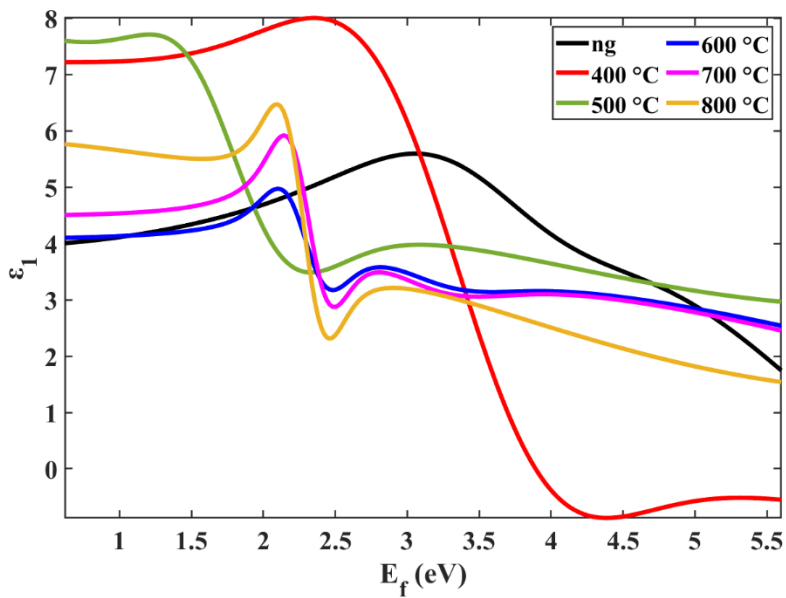
Rys. 8.13. Zestawienie azymutów elipsometrycznych Δ dla kąta 70° próbek serii C



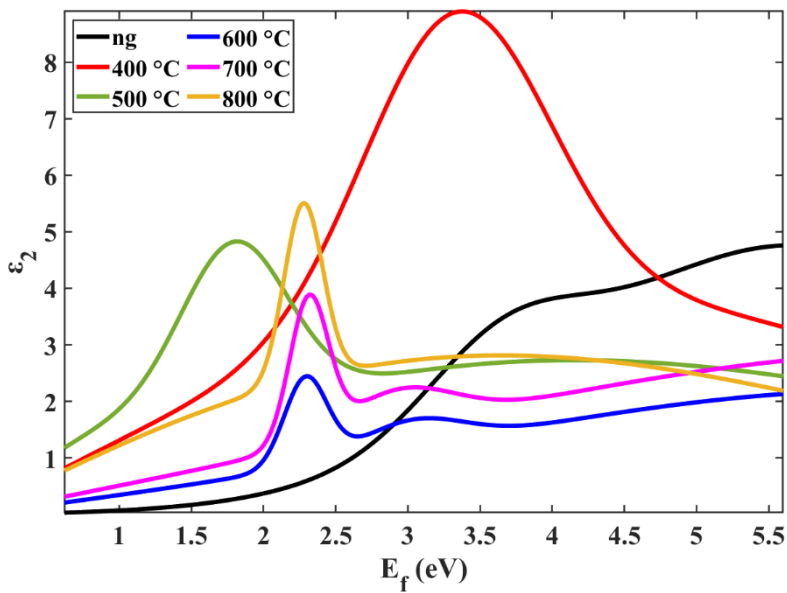
Rys. 8.14. Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii A



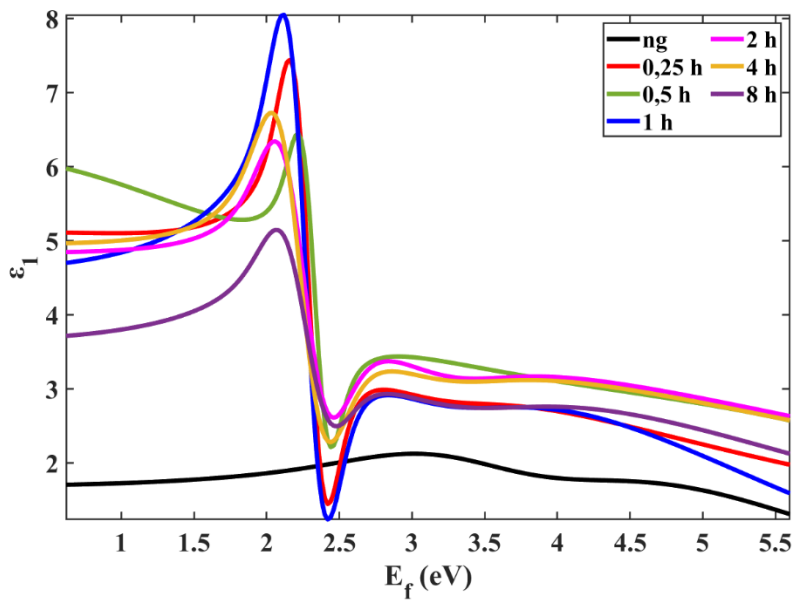
Rys. 8.15. Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii A



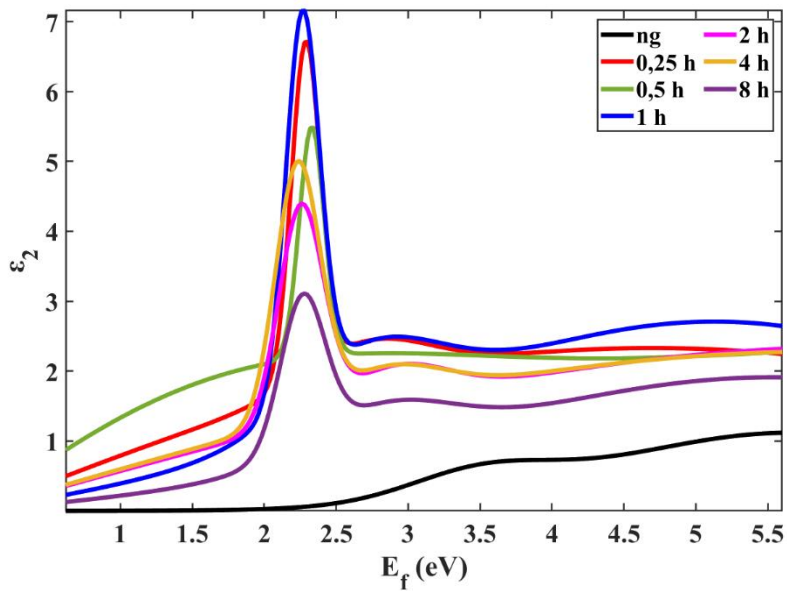
Rys. 8.16. Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii B



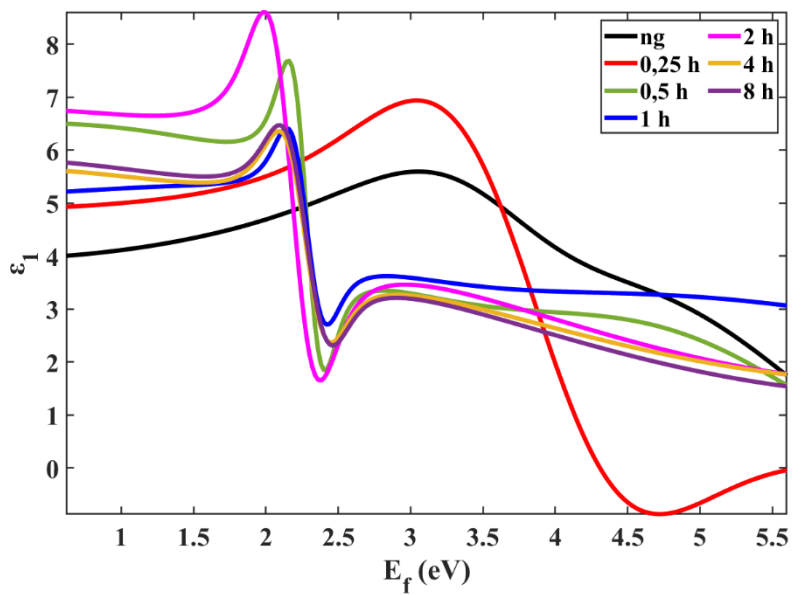
Rys. 8.17. Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii B



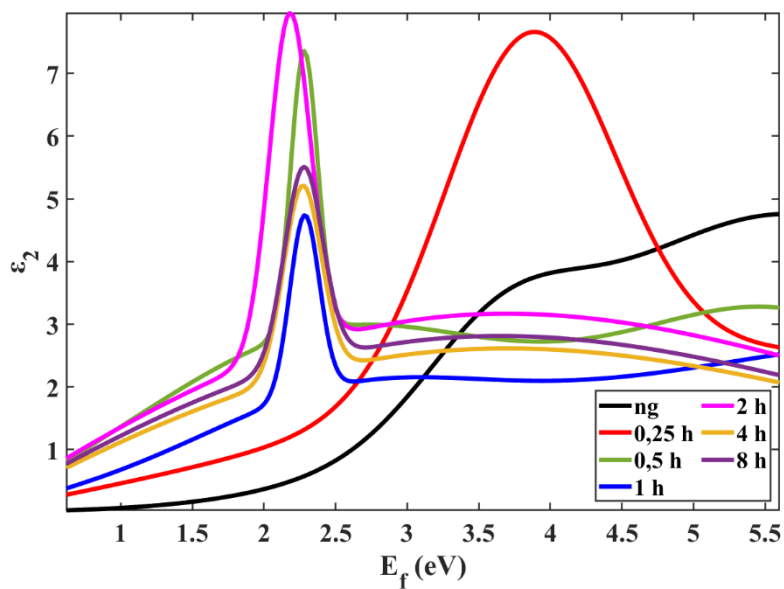
Rys. 8.18. Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii C



Rys. 8.19. Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii C



Rys. 8.20. Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii D



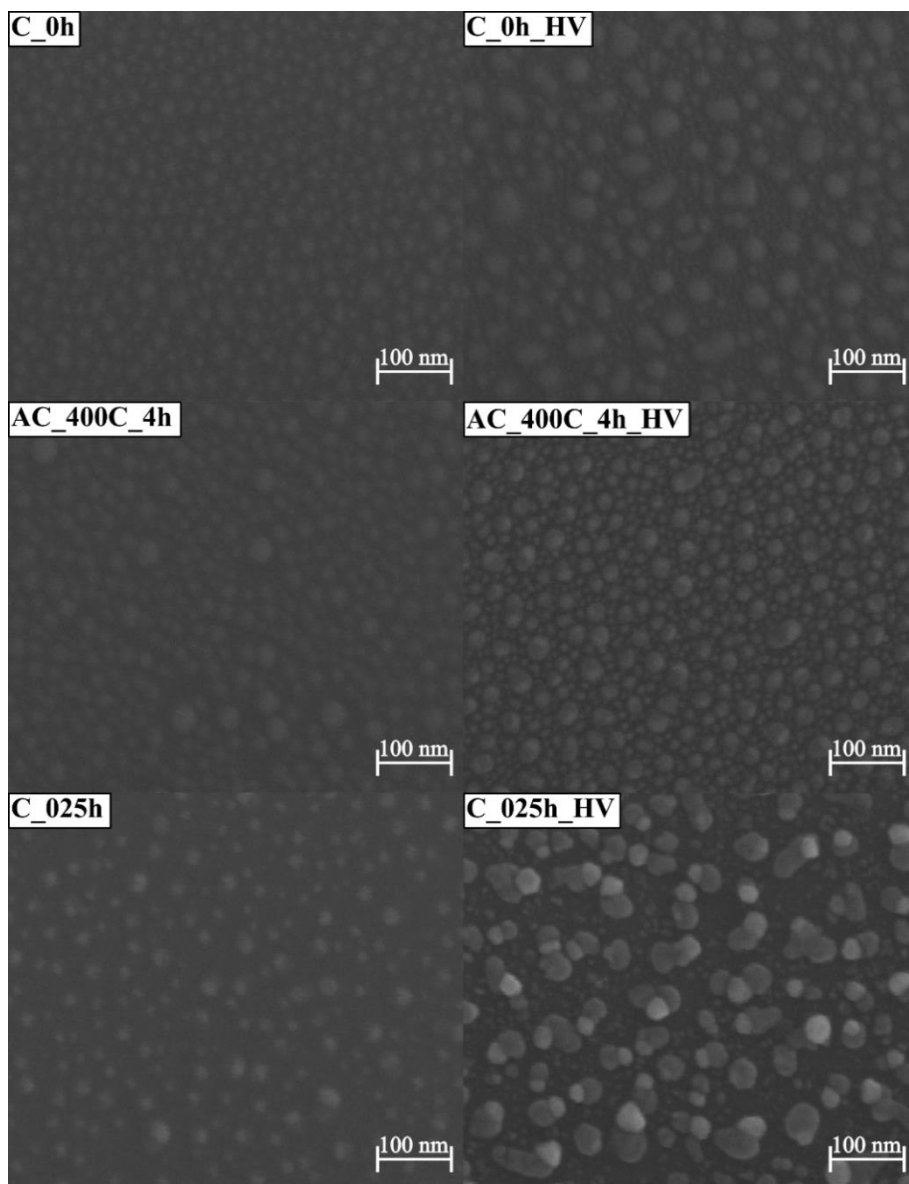
Rys. 8.21. Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii D

8.2. NANOSTRUKTURY WYTWORZONE W WARUNKACH HV

Na podstawie wyników badań omówionych w Rozdziale 8.1 wybrano dwa rodzaje próbek, które postanowiono wytworzyć w warunkach HV. W związku z postawionymi na początku pracy celami dotyczącymi zmniejszenia czasochłonności i energochłonności wytwarzania nanostruktur na podłożu krzemowym z zachowaniem ich właściwości katalitycznych (co jest związane z utworzeniem struktury typu core-shell) postanowiono zbadać układy wytworzone przy skróconym czasie utleniania i obniżonej temperaturze tego procesu. Z dalszych badań odrzucono próbki serii ze stosunkiem atomowym $\text{Au}:\text{Sn} = 1:2$ z uwagi na szybką desorpcję cyny już w niskich temperaturach i krótkich czasach procesu termicznego utleniania. Wobec powyższego do wykonania w warunkach HV wytypowano próbki: A_400C i C_025h, dla których skład chemiczny i mikrostruktura wskazywały na posiadanie przez nie pożądanych cech. Dodatkową modyfikacją ze względów technologicznych było skrócenie czasu utleniania w temperaturze 400 °C z 8 do 4 godz.

8.2.1. Badania SEM

Na Rys. 8.22 zestawiono obrazy SEM próbek naparowywanych i utlenianych w systemie ultrawysokiej próżni oraz próbek naparowywanych w wysokiej próżni i utlenianych w niskiej próżni z transportem w warunkach normalnych pomiędzy procesami (warunki półprzemysłowe, dopisek HV). Dostrzegalna jest wyraźna różnica pomiędzy próbkami zarówno wytwarzanych w tych samych warunkach jak i porównując metody. Struktury badane bezpośrednio po osadzeniu (C_0h oraz C_0h_HV) różnią się wielkością, ale również odległościami pomiędzy poszczególnymi ziarnami. Na próbce C_0h_HV występuje wiele dużo większych obiektów (maksymalna średnica efektywna 65 nm) niż na C_0h (maksymalna średnica efektywna 33 nm), jednak na obu występują głównie struktury o efektywnej średnicy do 10 nm. Próbki utleniane w 400 °C przez 4 godz. wykazują duże podobieństwo strukturalne. Na ich powierzchni występują koliste ziarna o stosunkowo dużym przekroju rozmiarowym. Zobrazowany fragment próbki AC_400C_4h_HV wskazuje na duże zagęszczenie obiektów, a wygenerowany histogram (Rys. D1.20) ukazuje niemalże równomierne rozłożenie ich wielkości. Próbki utleniane w temperaturze 800 °C w czasie 15 min diametralnie się różnią. Na próbce C_025h_HV występują równocześnie bardzo drobne i bardzo duże struktury (maksymalna efektywna średnica 71 nm). Wyraźnie widoczne są też duże ziarna Au na krawędziach dużo większych ziaren dielektryka, podczas gdy próbka C_025h charakteryzuje się drobnymi strukturami – najprawdopodobniej złoto okryte tlenkiem cyny.



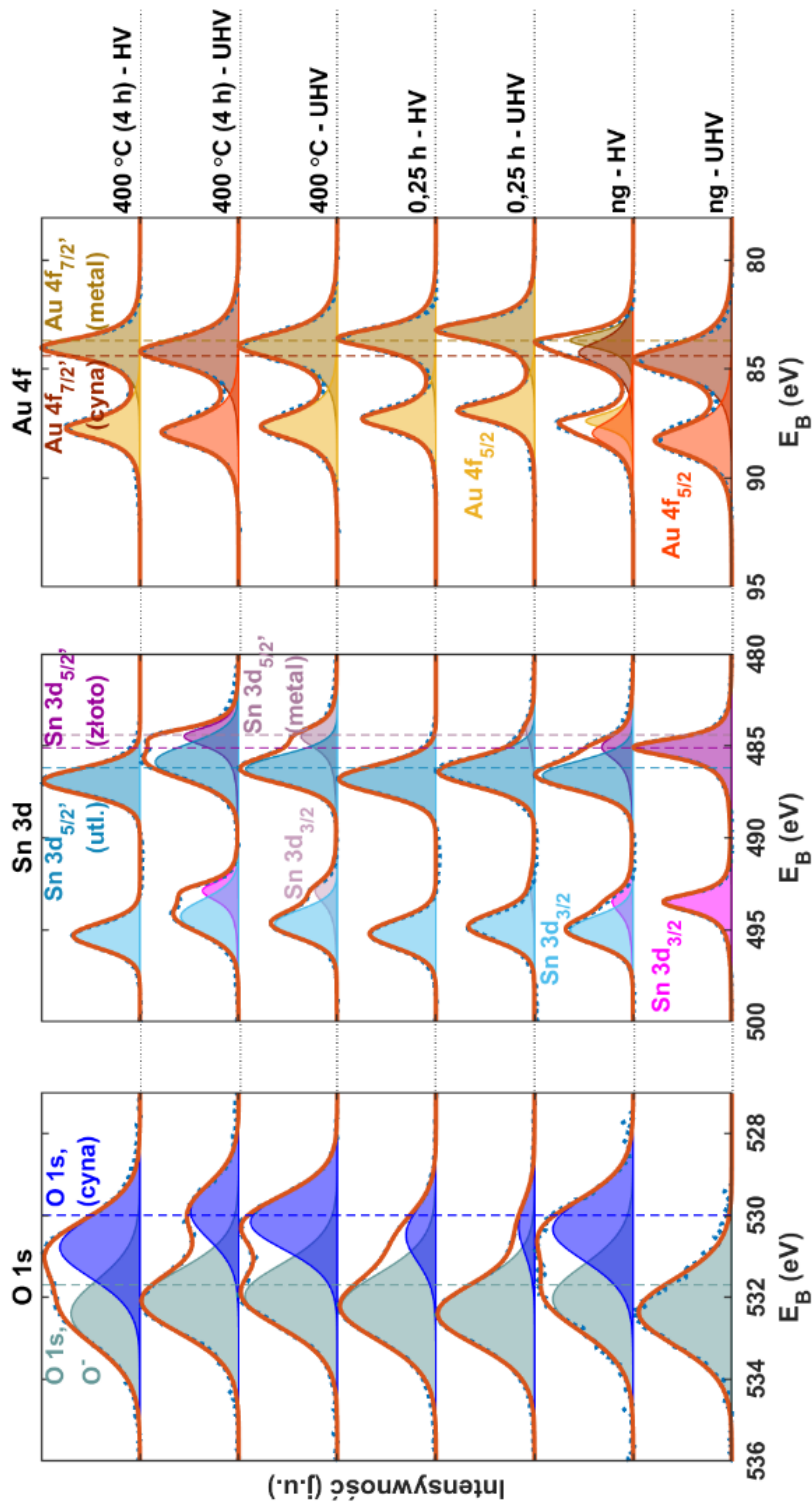
Rys. 8.22. Porównanie obrazów SEM dla próbek wykonywanych w układzie ultrawysokiej próżni – UHV (lewa kolumna) oraz warunkach wysokiej próżni – HV (prawa kolumna)

8.2.2. Badania XPS

Rys. 8.23 przedstawia widma XPS próbek wytwarzanych i utlenianych w układzie ultrawysokiej próżni (dopisek UHV) oraz próbek wytwarzanych w wysokiej próżni i utlenianych w niskiej próżni z transportem w atmosferze laboratoryjnej pomiędzy procesami (warunki półprzemysłowe, dopisek HV). Dla

próbek niewygrzewanych można zaobserwować dublety (Sn 3d oraz Au 4f), jednak ich charakter jest zupełnie odmienny. W przypadku próbki otrzymanej w warunkach UHV pik Au 4f_{7/2} zarejestrowano przy 84,6 eV, natomiast pik Sn 3d_{5/2} przy 485,1 eV²⁰. Są one przesunięte w stosunku do Au⁰ i Sn⁰, co świadczy o utworzeniu związku międzymetalicznego AuSn [15, 38, 72, 73, 75]. Dublety Sn 3d oraz Au 4f zarejestrowane dla próbki otrzymanej w warunkach HV (niewygrzewanej) są poszerzone, co świadczy o tym, że składają się (w tym przypadku) z dwóch składników. Dekonwolucja regionu Au 4f_{7/2} pozwala wyodrębnić piki od ziaren AuSn [15, 72, 73] oraz metalicznego złota (składnik przesunięty w stronę niższych energii wiązania) [15, 38, 69, 70, 72]. Składowe sygnały Sn 3d_{5/2} można przypisać związkowi międzymetalicznemu AuSn (przy ok. 485 eV) oraz utlenionej cynie (składowa przesunięta w stronę wyższych energii) [15, 38, 71, 73, 75]. Obecność tlenku cyny w nieutlenianej próbce można wytłumaczyć faktem, że w czasie pomiędzy nałożeniem warstwy w warunkach HV i umieszczeniem jej w komorze UHV (w celu wykonania pomiarów XPS) przebywała ona przez krótki czas (kilka minut) w otoczeniu atmosfery w laboratorium. Pik O 1s dla próbki otrzymanej w warunkach UHV posiada tylko jeden składnik (związany z tlenkiem natywnym krzemu), z kolei dla próbki wytworzonej w warunkach HV zaobserwować można dodatkowy składnik (przy niższych energiach) pochodzący od utlenionej cyny. Różnica składu otrzymanych warstw prekursorów związana jest z diametralnie różnymi warunkami, w których je otrzymywano. W warunkach UHV ciśnienie w komorze wynosiło w trakcie osadzania warstwy 2·10⁻⁷ Pa, a szybkość jej nanoszenia: 0,75 Å/min (Au) i 2,7 Å/min (Sn), natomiast w warunkach HV odpowiednio 2·10⁻³ Pa oraz 3 Å/min (jednakowe dla Au i Sn). W UHV przy znacznie niższym ciśnieniu w komorze oraz czterokrotnie mniejszej szybkości nanoszenia atomy mogły swobodniej dyfundować po powierzchni tworząc ziarna AuSn, co – ze względu na wyższe ciśnienie w komorze roboczej w warunkach HV i ilość dostarczanego w tych warunkach do podłoża materiału – było znacznie ograniczone. Utlenianie przez 15 min w 800 °C prekursorów otrzymanych zarówno w warunkach UHV, jak i HV prowadzi do otrzymania tlenku cyny (sygnał Sn 3d_{5/2} przy 486,4 eV i 486,8 eV) [15, 38, 70, 73] oraz ziaren złota (przesunięcie pików Au 4f_{7/2} do 83,2 eV i 83,6 eV) [15, 69, 70]. Wygrzewanie warstw prekursora C_0h_HV w 400 °C przez 4 godz. prowadzi do całkowitego utlenienia cyny (Sn 3d_{5/2} przy 486,9 eV) [15, 38, 70, 73] oraz powstania ziaren metalicznego złota (Au 4f_{7/2} przy 84,0 eV) [38, 72]. Odmienne wygląda sytuacja z prekursorem otrzymanym w warunkach UHV (C_0h). Proces utleniania nie prowadzi do całkowitego utlenienia cyny – sygnał Sn 3d_{5/2} cały czas ma dwa składniki.

²⁰ Informacje te zostały podane w Rozdziale 8.1.2, lecz powtórzono je w celu zapewnienia ciągłości i spójności analizy.



Rys. 8.23. Unormowane widma XPS próbek serii otrzymanej w warunkach HV oraz odpowiadających im próbek otrzymanych w warunkach UHV (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f)

8.2.3. Badania SE

Zestawienia przebiegów Ψ , Δ , ε_1 i ε_2 dla próbek wytwarzanych w warunkach ultrawysokiej próżni oraz warunkach półprzemysłowych (patrz Rozdział 6) zostały przedstawione odpowiednio na Rys. 8.24, 8.25, 8.26 i 8.27²¹. Widoczne są różnice pomiędzy różnymi metodami wytwarzania. Próbkki C_0h i AC_400C_4h nie posiadają pasma absorpcyjnego w przedziale 2,0 – 2,5 eV, podczas gdy dla każdej próbki HV ono występuje. Kształt funkcji dielektrycznej próbki C_0h_HV jest zbliżony do przebiegu dla AC_400C_4h_HV. Może to być spowodowane wytworzeniem się na jej powierzchni tlenku cyny w związku z transportem pomiędzy procesami (osadzania warstwy i jej wygrzewania) na co wskazują wyniki pomiarów XPS (Rozdział 8.2.2), ale również występowaniem na powierzchni gęściej ułożonych obiektów o większych rozmiarach, co wykazano na obrazach SEM (Rozdział 8.2.1). Dla próbek C_025h i C_025h_HV widoczne są piki absorpcyjne przy ok. 2,3 eV związane z efektem rozmiarowym. Podobnie jak w wynikach z Rozdziału 8.1.3 nie zaobserwowano członu drudowskiego [15, 38, 56]. Tabela 8.2 prezentuje wyznaczone w wyniku analizy pomiarów elipsometrycznych grubości efektywne warstw²². W przypadku próbek C_0h_HV oraz AC_400C_4h_HV koniecznym okazało się uwzględnienie w procesie analizy wyników pomiarów elipsometrycznych również warstwy ciągłej oprócz warstwy opisanej modelem BEMA (Rys. 8.28).

Funkcje dielektryczne próbek wytwarzanych w warunkach półprzemysłowych zostały sparametryzowane za pomocą sumy oscylatorów Gaussa, Lorentza i Sellmeiera²³ [76]:

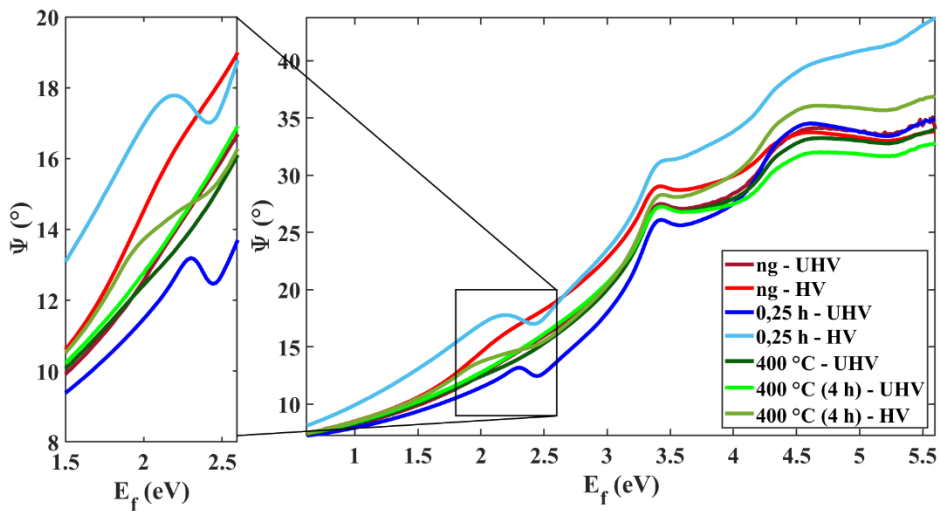
$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \tilde{\varepsilon}(A_G, E_G, Br_G) + \tilde{\varepsilon}(A_L, E_L, Br_L) + \varepsilon_S(A_S, E_S). \quad (8.3)$$

W równaniu (8.3) ε_{∞} jest wysokoenergetyczną stałą dielektryczną, A_G, E_G, Br_G są odpowiednio amplitudą, energią i poszerzeniem oscylatora Gaussa, A_L, E_L, Br_L są odpowiednio amplitudą, energią i poszerzeniem oscylatora Lorentza, natomiast A_S, E_S odpowiadają amplitudzie i energii oscylatora Sellmeiera.

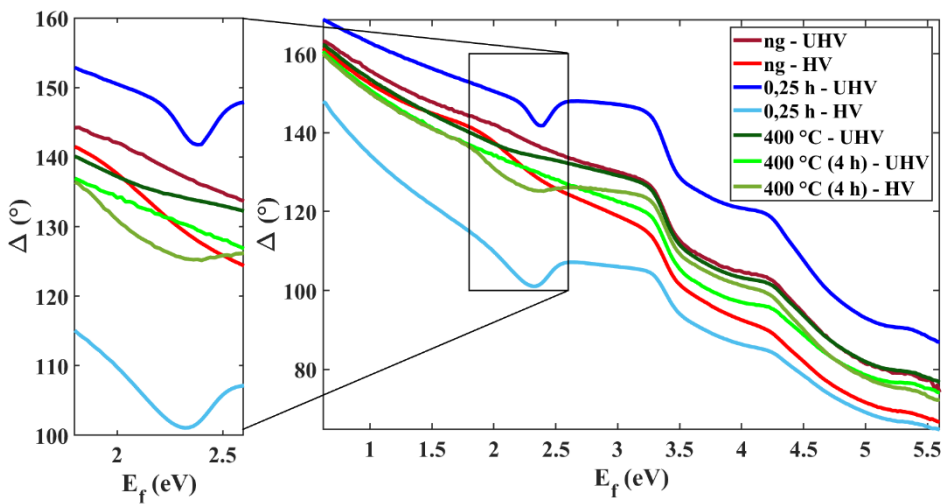
²¹ Na rysunkach przedstawiono przebiegi azymutów elipsometrycznych tylko dla kąta 70°. Zabieg ten ma na celu zwiększenie czytelności rysunku i porównania przebiegów. Przebiegi Ψ i Δ dla wszystkich kątów padania światła dla poszczególnych próbek przedstawiono w Dodatku 2.

²² W pierwszej i drugiej kolumnie, w wierszach drugim, trzecim i czwartym powtórzono dane pochodzące z Tabeli 8.1.

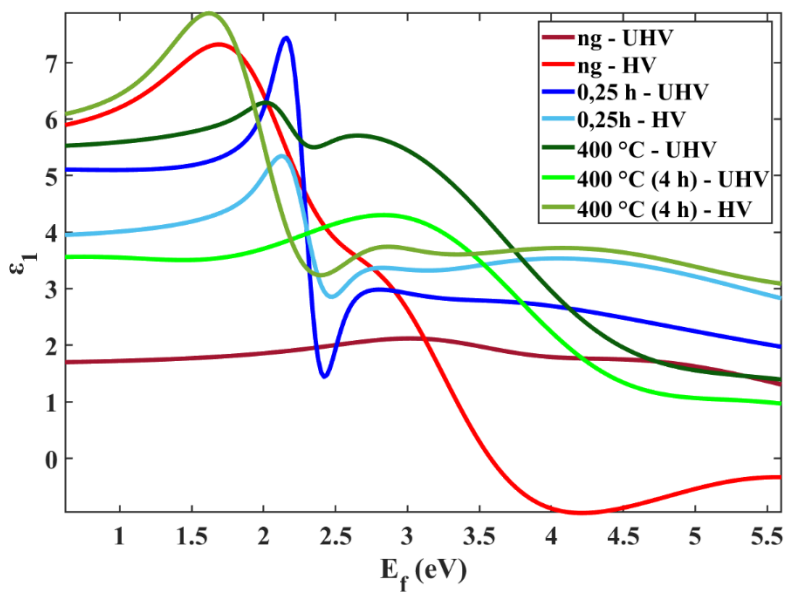
²³ W oprogramowaniu WVASE32® model Sellmeiera nazywany jest Pole.



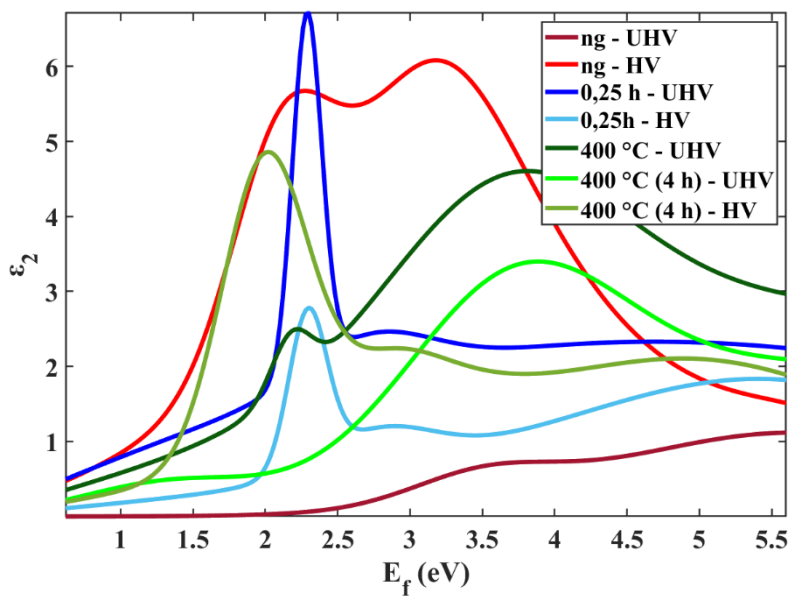
Rys. 8.24. Zestawienie azymutów elipsometrycznych Ψ dla kąta 70° – porównanie serii UHV i HV



Rys. 8.25. Zestawienie azymutów elipsometrycznych Δ dla kąta 70° – porównanie serii UHV i HV



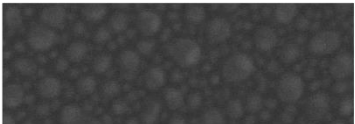
Rys. 8.26. Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych – porównanie UHV i HV



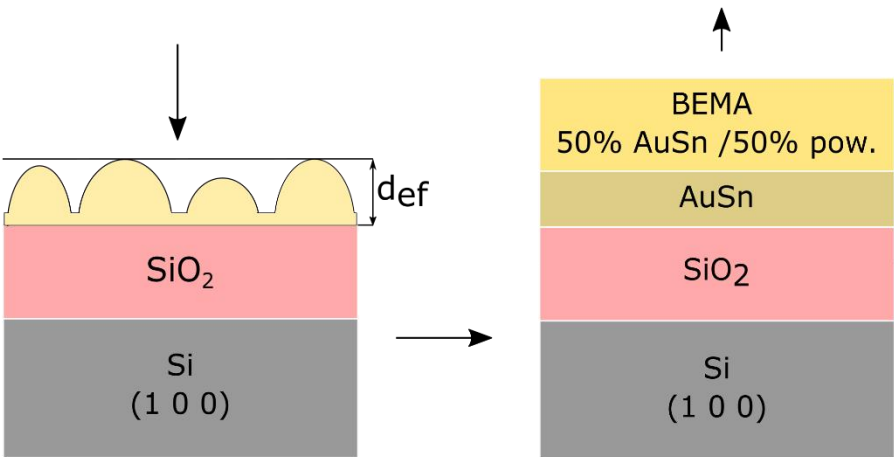
Rys. 8.27. Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych – porównanie UHV i HV

Tabela 8.2. Efektywne grubości warstw

próbka	$d_{EMA} \text{ (nm)}$	próbka	$d_{EMA} \text{ (nm)}$	$d \text{ (nm)}$
C_0h	$10,4 \pm 0,1$	C_0h_HV	$3,6 \pm 1,8$	$10,8 \pm 1,7$
C_025h	$7,0 \pm 0,1$	C_025h_HV	$27,3 \pm 0,1$	-
A_400C	$11,6 \pm 0,2$	-	-	
AC_400C_4h	$15,4 \pm 0,4$	AC_400C_4h_HV	$10,3 \pm 2,7$	$3,7 \pm 3,0$



3	ema (c_0h_pvd_ls)/50% void	3.637 nm
2	c_0h_pvd_ls	10.805 nm
1	sio2_jaw2	2.300 nm
0	si_jaw2	1 nm

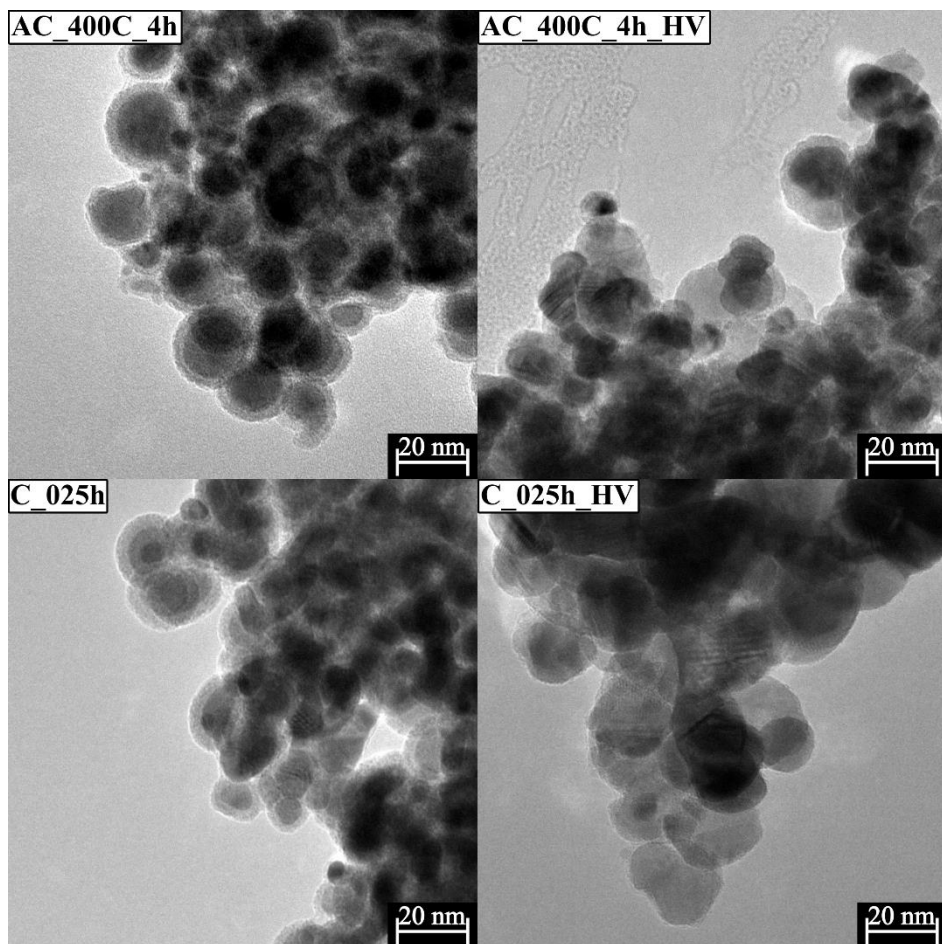


Rys. 8.28. Model optyczny wykonany do wyznaczenia właściwości optycznych warstw

8.2.4. Badania TEM

Badania z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego zostały wykonane na czterech próbkach: C_025h, C_025h_HV, AC_400C_4h i AC_400C_4h_HV. Przeprowadzone pomiary pozwoliły uzyskać informacje dotyczące struktury wytworzonych nanostruktur i ich rozmiarów, a dzięki zastosowaniu metody EDX, również informacje dotyczące zawartości poszczególnych pierwiastków na obrazowanym obszarze. Na Rys. 8.29 zaprezentowano obrazy TEM wyżej wymienionych próbek. Widoczna jest wyraźna różnica pomiędzy próbkami wytwarzanymi w różnych warunkach ciśnieniowych. Obrazy TEM nanostruktur wykonywane w ultrawysokiej próżni sugerują tworzenie się struktur typu core-shell. W szczególności jest to widoczne dla AC_400C_4h. Dla próbki C_025h struktury core-shell nie są tak widoczne, jak dla próbki AC_400C_4h, ale można zaobserwować stan pośredni ich formowania. Dla pozostałych próbek w miejscach wybranych do pomiaru – na granicy skupisk zdrapanych (poprzez pocieranie siateczką) z podłoża

nanostruktur – widać duże, nieregularne kształty. Z pomiarów EDX (zestawienie wszystkich zebranych danych zostało umieszczone w Dodatku 4) wyznaczono stosunek Au:Sn równy 0,9 dla próbki AC_400C_4h, 1,4 dla próbki C_025h, a dla próbek z serii HV wynosił on 1,2. W trakcie analizy dokonano też pomiarów wielkości wybranych struktur na poszczególnych obrazach TEM. Długość (lub średnica) jąder struktur core-shell wyniosła od 7,5 nm (dla próbki C_025h, Rys. D4.1) do 18,2 nm (dla próbki AC_400C_4h, Rys. D4.2), zatem nanostruktury utleniane przez 4 godz. w 400 °C mają większe rozmiary niż te utleniane w czasie 15 min w temperaturze 800 °C. Grubość osnowy jąder wyniosła od 2,4 nm (C_025h, Rys. D4.1) do 6,4 nm (C_025h_HV, Rys. D4.3), ze średnią 3,8 nm.



Rys. 8.29. Obrazy TEM dla próbek C_025h, C_025h_HV, AC_400C_4h i AC_400C_4h_HV

8.2.5. Fotokataliza

Właściwości fotokatalityczne warstw wytworzonych w warunkach półprzemysłowych określono na podstawie fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego (BM). W tym celu przeprowadzono pięć eksperymentów, w których wykorzystano dwa stężenia roztworów ($1 \cdot 10^{-5}$ M, $5 \cdot 10^{-6}$ M) dla dwóch próbek (C_025h_HV, AC_400C_4h_HV). Dodatkowo wykonano dwa pomiary referencyjne dla próbek bez nanostruktur. Plan eksperymentu przedstawiono poniżej:

1. roztwór wodny BM: $1 \cdot 10^{-5}$ M, próbka: C_025h_HV;
2. roztwór wodny BM: $5 \cdot 10^{-6}$ M, próbka: C_025h_HV;
3. roztwór wodny BM: $5 \cdot 10^{-6}$ M, próbka: AC_400C_4h_HV;
4. roztwór wodny BM: $5 \cdot 10^{-6}$ M, próbka: bez katalizatora – próba referencyjna,
5. roztwór wodny BM: $1 \cdot 10^{-5}$ M, próbka: bez katalizatora – próba referencyjna.

Wyżej wymienione próbki były umieszczane w zlewkach kwarcowych zawierających roztwór BM o odpowiednim stężeniu, a następnie naświetlane lampą żarową o mocy 40 W. W przypadku eksperymentu 1 po 15, 105 i 195 min, a dla eksperymentów 2 – 5 po 15, 30, 60, 120 i 240 minutach pobierano 4 ml roztworu, który umieszczano w kuwetach kwarcowych (6Q) przystosowanych do pomiarów w spektrofotometrze Cary 5000. Widma absorpcyjne po czasie t reakcji rozkładu fotokatalitycznego i prób referencyjnych zostały przedstawione na Rys. 8.30a), 8.31a), 8.32a), 8.33a) i 8.34a).

Wydajność fotokatalitycznego rozkładu η_r błękitu metylenowego może być wyznaczona ze wzoru [80]:

$$\eta_r = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\%, \quad (8.4)$$

w którym C_0 jest początkowym stężeniem roztworu BM, A_0 jest początkową absorbancją tego roztworu, natomiast C i A odpowiadają kolejno stężeniu i absorbancji roztworu BM po czasie t rozkładu. Szybkości degradacji (wyrażone w procentach) dla każdego eksperymentu obliczono na podstawie pomiaru spadku absorbancji obserwowanego przy długości fali 664 nm (maksimum absorbancji BM [80, 81]), a wyznaczone wielkości zostały przedstawione na Rys. 8.30d), 8.31d), 8.32d), 8.33d) i 8.34d).

Do określenia szybkości degradacji służy kinetyczna stała szybkości reakcji pierwszego rzędu k_{app} zdefiniowana jako [81 – 83]:

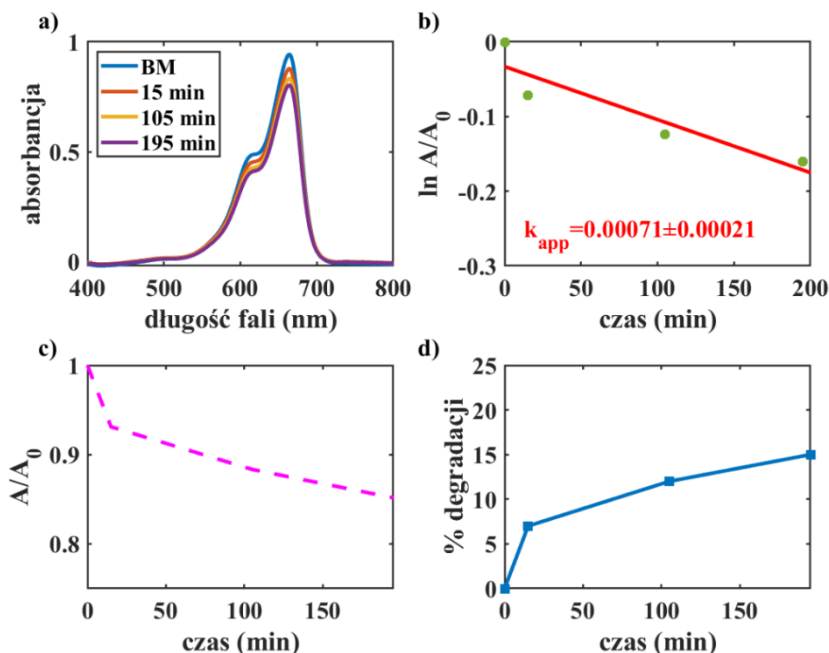
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t. \quad (8.5)$$

Z uwagi na zależności (8.4) i (8.5) wielkość k_{app} może zostać wyznaczona jako współczynnik kierunkowy prostej dopasowanej metodą regresji liniowej do danych na wykresie $\ln\left(\frac{A}{A_0}\right)$ w funkcji czasu. Wykresy $\ln\left(\frac{A}{A_0}\right)$ wraz z wyznaczoną wartością k_{app} zostały zaprezentowane na Rys. 8.30b), 8.31b), 8.32b), 8.33b) i 8.34b), natomiast stosunek absorbancji w chwili t procesu do absorbancji początkowej przedstawiono na Rys. 8.30c), 8.31c), 8.32c), 8.33c) i 8.34c). Wartości k_{app} zostały również zebrane w Tabeli 8.3.

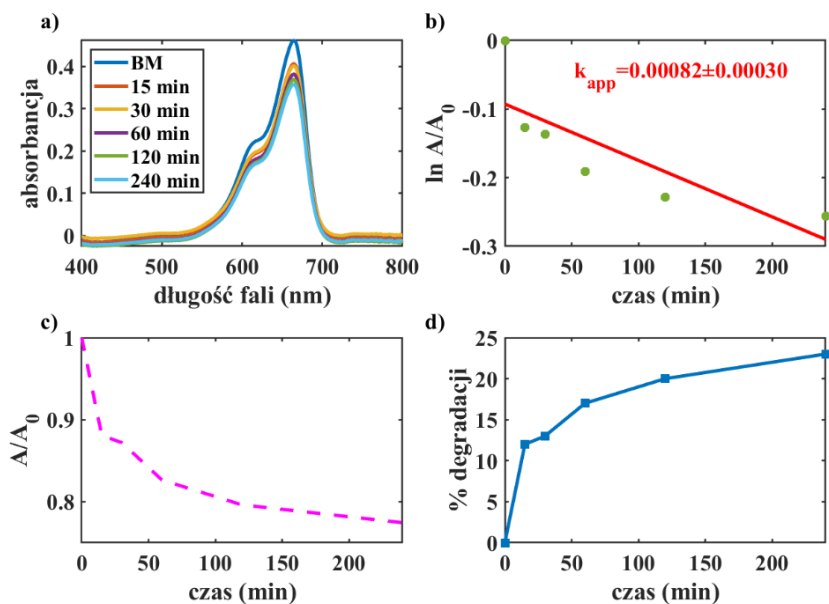
Dane przedstawione na Rys. 8.30, 8.31, 8.32, 8.33 i 8.34 wskazują na wyższą wydajność degradacji błękitu metylenowego (w porównaniu do prób referencyjnych) w przypadku zastosowania próbek C_025h_HV i AC_400C_4h_HV, co stanowi kluczowy wniosek i pozwala stwierdzić, że wytworzone warstwy posiadają właściwości fotokatalityczne. Najlepszym fotokatalizatorem z przebadanych okazała się próbka C_025h_HV w roztworze o niższym zastosowanym stężeniu osiągając wydajność degradacji po 195 min ok. 22%. Dwukrotnie wyższe stężenie powoduje jej spadek do 10% po tym samym czasie. Eksperyment z próbką AC_400C_4h_HV wykazał osiągnięcie wydajności degradacji w tym czasie na poziomie 14%, natomiast dla prób referencyjnych – 10% ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i 8% ($5 \cdot 10^{-6}$ M). Wydajność fotokatalityczna rozkładu błękitu metylenowego bez obecności katalizatora jest podobna do tej wykazanej w [81]. Wartości k_{app} dla rozkładu BM w obecności katalizatora TiO_2 lub SnO_2 [82 – 84] są ponad dziesięciokrotnie większe niż przedstawione w Tabeli 8.3, jednak jak wskazano w badaniach [53], w których stopień rozkładu osiąga maksymalnie kilkanaście procent, mogło być to spowodowane niskim natężeniem promieniowania emitowanego przez źródło. Przy zastosowaniu nanocząstek Au@SnO_2 do rozkładu fotokatalitycznego rodaminu B [85] również otrzymano dużo większą efektywność. Jednakże przedstawione dane literaturowe [81 – 85] odnoszą się do mieszanin zanieczyszczenia organicznego z katalizatorem, którym w większości był TiO_2 . W niniejszej pracy do fotokatalizy dochodziło na powierzchni fotokatalizatora, co mogło skutkować mniejszą efektywnością degradacji [53].

Tabela 8.3. Wartości k_{app} wyznaczone ze współczynnika kierunkowego prostej otrzymanej metodą regresji liniowej

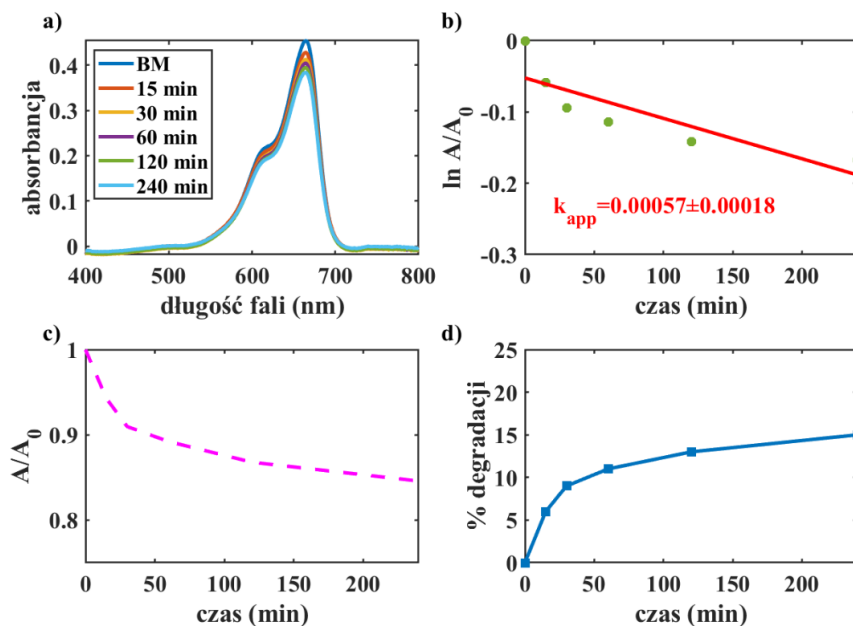
stężenie próbka	$1 \cdot 10^{-5}$ M	$5 \cdot 10^{-6}$ M
C_025h	$(7,1 \pm 2,1) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$(8,2 \pm 3,0) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
AC_400C_4h	-	$(5,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
BM	$(5,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$(2,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$



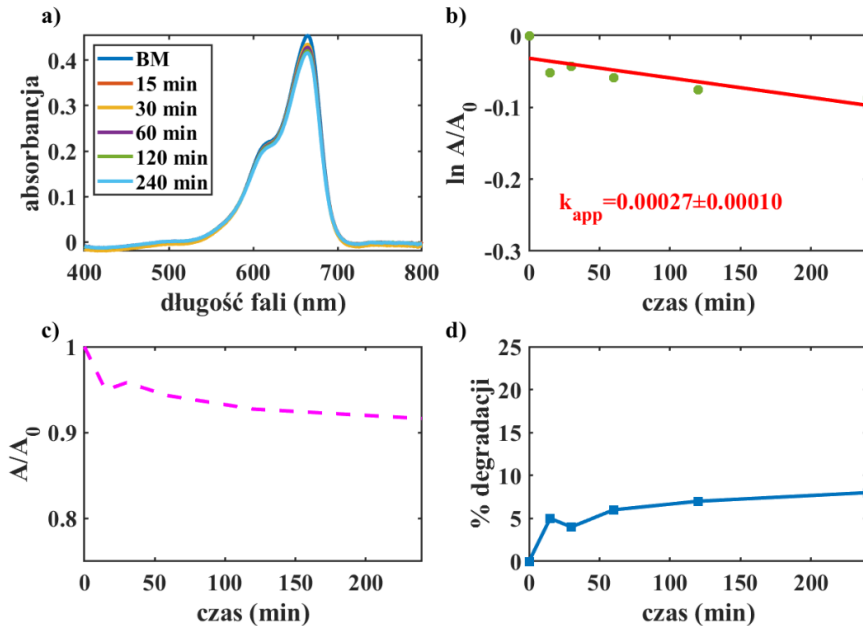
Rys. 8.30. Eksperyment 1 (1·10⁻⁵ M, C_025h_HV): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji



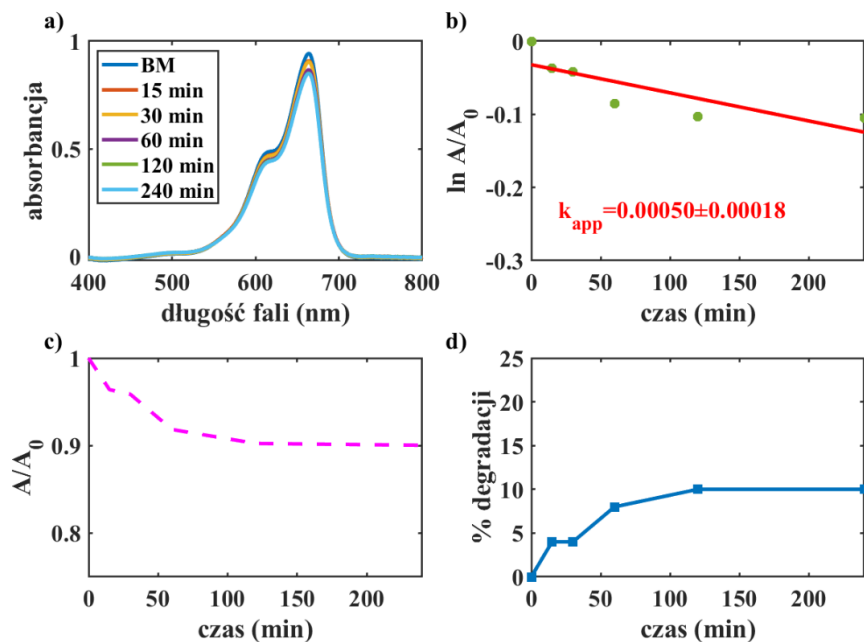
Rys. 8.31. Eksperyment 2 (5·10⁻⁶ M, C_025h_HV): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji



Rys. 8.32. Eksperyment 3 ($5 \cdot 10^{-6}$ M, AC_400C_4h_HV): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji



Rys. 8.33. Eksperyment 4 ($5 \cdot 10^{-6}$ M, próba referencyjna): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji



Rys. 8.34. Eksperyment 5 ($1 \cdot 10^{-5}$ M, próba referencyjna): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji

9. POSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach pracy wykonano dwadzieścia sześć próbek poprzez naparowywanie w próżni cyny i złota o łącznej grubości masowej 5 nm na podłoża krzemowe, z których dwadzieścia trzy wygrzewano w tlenie. W celu opisu wyników dokonano podziału na nanostruktury wytwarzane w warunkach ultrawysokiej próżni (UHV) oraz półprzemysłowych (HV). Próbki wytwarzane w UHV wykonano w ramach czterech serii A – D, w których zmieniany był stosunek atomowy złota do cyny (1:1 lub 1:2) oraz czas (0,25 – 8 godz.) i temperatura (400 – 800 °C) wygrzewania i utleniania. W ramach serii HV wytworzono prekursor oraz dwie kombinacje utlenianych i wygrzewanych warstw. Wszystkie wykonane próbki poddano badaniom z zastosowaniem spektroskopii elipsometrycznej oraz spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim. Dla wybranych dwudziestu układów wykonano obrazowanie SEM, natomiast układy wytworzone w warunkach HV i odpowiadające im układy uzyskane w UHV poddano dodatkowo badaniom TEM. Dla dwóch próbek przeprowadzono badania fotokatalizy w postaci rozkładu błękitu metylenowego o dwóch stężeniach.

Z przeprowadzonych badań oraz analizy ich wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Badania XPS potwierdziły, że bezpośrednio po naparowaniu w ultrawysokiej próżni otrzymuje się warstwy związku intermetalicznego AuSn. Skład chemiczny warstw zmienia się wraz ze wzrostem temperatury oraz wydłużeniem czasu utleniania. Im dłuższy czas wygrzewania lub wyższa temperatura tym mniejsza jest koncentracja cyny na powierzchni próbki, co może być spowodowane desorpcją cyny z podłoża. Efekt ten jest bardziej widoczny dla próbek z początkowym stosunkiem atomowym Au:Sn = 1:2.
2. Wyznaczone w ramach analizy pomiarów elipsometrycznych funkcje dielektryczne warstw wyraźnie wskazują na wyspową strukturę (brak członu drudowskiego) i występujące pasmo absorpcyjne przy energii ok. 2,2 eV, co świadczy o podłożu pokrytym nanocząstkami. Kształt funkcji dielektrycznych zmienia się w zależności od temperatury utleniania, natomiast czas trwania tego procesu przy temperaturze 800 °C ma niewielki wpływ na ich postać.
3. Obrazowanie SEM prekursorów ukazało bardzo dużą regularność ułożenia i wielkości nanostruktur na powierzchni. W wyniku wygrzewania w tlenie dochodzi do separacji obiektów na podłożu, a ich kształty stają się coraz bardziej nieregularne. Świadczy to o bardzo dużym wpływie czasu i temperatury utleniania na mikrostrukturę wytworzonych warstw.
4. Przeprowadzone badania SEM, XPS, SE i TEM wykazały różnicę we właściwościach nanostruktur wytwarzanych w różnych warunkach naparowywania i utleniania. W porównaniu do warunków UHV, na

obrazach SEM na powierzchniach próbek serii HV widoczne są większe aglomeraty o nierównych kształtach, a ich stałe optyczne wykazują mniejszy wpływ efektu rozmiarowego. Jednakże badania XPS wskazują, że po krótszym czasie i w niższej temperaturze utleniania, niż w przypadku warunków UHV, dochodzi w nich do wytrącenia złota ze związku międzymetalicznego AuSn i utlenienia pozostałej cyny. Na obrazach TEM widoczne są struktury typu core-shell.

5. Podjęta próba zbadania właściwości katalitycznych warstw wytworzonych w warunkach HV wykazała, że próbki te można uznać za fotokatalizatory. Szybkość rozkładu błękitu metylenowego w czasie ok. 200 min wyniosła od 10 do 22%.

Celem badań było sprawdzenie wpływu temperatury oraz czasu wygrzewania/utleniania na mikrostrukturę oraz właściwości optyczne utlenianych związków międzymetalicznych AuSn. Przeprowadzone badania wykazały wpływ tych czynników na właściwości optyczne, mikrostrukturę i skład chemiczny wytworzonych nanowarstw. Na drodze wspólnej analizy wszystkich wyników pomiarów można stwierdzić, że możliwe jest poprawienie czasochłonności i energochłonności procesu wytwarzania układów katalitycznych na bazie związków międzymetalicznych AuSn poprzez dobór parametrów technologicznych, takich jak temperatura i czas utleniania, co potwierdza hipotezę badawczą postawioną w pracy.

10. LITERATURA

- [1] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., 2008. Nanotechnologie. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa.
- [2] Świdarska-Środa A., Łojkowski W., Lewandowska M., Kurzydłowski K.J., 2016. Świat nanocząstek. Wyd. Nauk. PWN Warszawa
- [3] Żelechowska K., 2016. Nanotechnologia chemia i medycyna. Wydawnictwo PG Gdańsk.
- [4] Pan X., Chen W.-J., Cai H., Li H., Sun X., Weng B., Yi Z., 2020. A redox-active support for the synthesis of Au@SnO₂ core-shell nanostructure and SnO₂ quantum dots with efficient photoactivities. *RSC Adv.*, 10(56), 33955–33961.
- [5] Lekeufack D. D., Brioude A., Mouti A., Alauzun J. G., Stadelmann P., Coleman A. W., Miele P., 2010. Core-shell Au@(TiO₂, SiO₂) nanoparticles with tunable morphology. *Chem. Commun.*, 46(25), 4544.
- [6] Wolski Ł., 2018. Katalizatory zawierające Zn, Nb, Cu, Au dla procesów utleniania wybranych związków organicznych. Rozp. doktor. Poznań.
- [7] Yu Y.-T., Dutta P., 2011. Examination of Au/SnO₂ core-shell architecture nanoparticle for low temperature gas sensing applications. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 157(2), 444–449.
- [8] Oldfield G., Ung T., Mulvaney P., 2000. Au@SnO₂ Core-Shell Nanocapacitors. *Adv. Mater.*, 12(20), 1519–1522.
- [9] Wang L., Dou H., Lou Z., Zhang T., 2013. Encapsuled nanoreactors (Au@SnO₂): a new sensing material for chemical sensors. *Nanoscale*, 5(7), 2686.
- [10] Abila F., Kanan S. M., Park Y., Han C., Omastova M., Chehimi M. M., Mohamed A. A., 2021. Exceptionally redox-active precursors in the synthesis of gold core-tin oxide shell nanostructures. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 616, 126266.
- [11] Chung F. C., Wu R. J., Cheng F. C., 2014. Fabrication of a Au@SnO₂ core-shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 190, 1–7.
- [12] Yu K., Wu Z., Zhao Q., Li B., Xie Y., 2008. High-Temperature-Stable Au@SnO₂ Core/Shell Supported Catalyst for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 112(7), 2244–2247.
- [13] Rerek T., Skowroński Ł., Szczesny R., Naparty M. K., Derkowska-Zielinska B., 2020. The effect of the deposition rate on morphology, opto-electronic properties and formation intermetallic compounds of Au–Sn alloys. *J. Alloys Compd.*, 849, 156041.
- [14] Rerek T., Skowroński Ł., Kobierski M., Naparty M. K., Derkowska-Zielińska B., 2018. Microstructure and opto-electronic properties of Sn-rich Au-Sn diffusive solders. *Appl. Surf. Sci.*, 451, 32–39.
- [15] Rerek T., Olszewska A., Sypniewska M., Jurek K., Trzcinski M., Skowroński Ł., 2025. Microstructure and optoelectronic properties of Au, Sn, Au-Sn thin films near the percolation threshold. *Thin Solid Films*, 821, 140691.
- [16] Zhang Y., Li L., Ao S., Wang J., Li G., 2018. Interfacial Doping of Heteroatom in Porous SnO₂ for Highly Sensitive Surface Properties. *ACS Omega*, 3(6), 6988–6997.
- [17] Chen H., Hu J., Li G.-D., Gao Q., Wei C., Zou X., 2017. Porous Ga–In Bimetallic Oxide Nanofibers with Controllable Structures for Ultrasensitive and Selective Detection of Formaldehyde. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(5), 4692–4700.
- [18] Fang M., Dong G., Wei R., Ho J. C., 2017. Hierarchical Nanostructures: Design for Sustainable Water Splitting. *Adv. Energy Mater.*, 7(23) 1700559.

- [19] Grimaud A., Diaz-Morales O., Han B., Hong W. T., Lee Y.-L., Giordano L., Stoerzinger K. A., Koper M. T. M., Shao-Horn Y., 2017. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nat. Chem.*, 9(5), 457–465.
- [20] Wang X., He Y., Liu C., Liu Y., Qiao Z.-A., Huo Q., 2016. A controllable asymmetrical/symmetrical coating strategy for architectural mesoporous organosilica nanostructures. *Nanoscale*, 8(28), 13581–13588.
- [21] Jo Y.-M., Kim T.-H., Lee C.-S., Lim K., Na C. W., Abdel-Hady F., Wazzan A. A., Lee J.-H., 2018. Metal–Organic Framework-Derived Hollow Hierarchical Co₃O₄ Nanocages with Tunable Size and Morphology: Ultrasensitive and Highly Selective Detection of Methylbenzenes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(10), 8860–8868.
- [22] Choi J., Kim W.-S., Hong S.-H., 2018. Highly stable SnO₂–Fe₂O₃–C hollow spheres for reversible lithium storage with extremely long cycle life. *Nanoscale*, 10(9), 4370–4376.
- [23] Rai P., Yoon J.-W., Jeong H.-M., Hwang S.-J., Kwak C.-H., Lee J.-H., 2014. Design of highly sensitive and selective Au@NiO yolk–shell nanoreactors for gas sensor applications. *Nanoscale*, 6(14), 8292–8299.
- [24] Ding H., Zhang Y., Xu S., Li G., 2016. A wrinkle to sub-100 nm yolk/shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. *Nano Res.*, 9(12), 3632–3643.
- [25] Yanagimoto T., Yu Y. T., Kaneko K., 2012. Microstructure and CO gas sensing property of Au/SnO₂ core–shell structure nanoparticles synthesized by precipitation method and microwave-assisted hydrothermal synthesis method. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 166–167, 31–35.
- [26] Kim J. H., Mirzaei A., Kim H. W., Kim S. S., 2017. Extremely sensitive and selective sub-ppm CO detection by the synergistic effect of Au nanoparticles and core–shell nanowires. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 249, 177–188.
- [27] Zhong Z., Lin J., Teh S. -P., Teo J., Dautzenberg F. M., 2007. A Rapid and Efficient Method to Deposit Gold Particles onto Catalyst Supports and Its Application for CO Oxidation at Low Temperatures. *Adv. Funct. Mater.*, 17(8), 1402–1408.
- [28] Zhong C. J., Maye M. M., 2001. Core–Shell Assembled Nanoparticles as Catalysts. *Adv. Mater.* 13 (19) 1507-1511.
- [29] Cui Z., Chen H., Zhao M., Marshall D., Yu Y., Abruña H., DiSalvo, F. J., 2014. Synthesis of Structurally Ordered Pt₃Ti and Pt₃V Nanoparticles as Methanol Oxidation Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(29), 10206–10209.
- [30] Kang Y., Pyo J. B., Ye X., Gordon T. R., Murray, C. B., 2012. Synthesis, Shape Control, and Methanol Electro-oxidation Properties of Pt–Zn Alloy and Pt₃Zn Intermetallic Nanocrystals. *ACS Nano*, 6(6), 5642–5647.
- [31] Wronkowska A. A., Wronkowski A., Bukaluk A., Trzcinski M., Okulewicz K., Skowroński Ł., 2008. Structural analysis of In/Ag, In/Cu and In/Pd thin films on tungsten by ellipsometric, XRD and AES methods. *Appl. Surf. Sci.*, 254(14), 4401–4407.
- [32] Wronkowska A. A., Wronkowski A., Skowroński Ł., 2009. Non-destructive characterization of In/Ag and In/Cu diffusive layers. *J. Alloys Compd.*, 479(1–2), 583–588.
- [33] Wronkowska A. A., Wronkowski A., Kukliński K., Senski M., Skowroński Ł., 2010. Spectroscopic ellipsometry study of the dielectric response of Au–In and Ag–Sn thin-film couples. *Appl. Surf. Sci.*, 256(15), 4839–4844.

- [34] Wronkowska A. A., Czerniak G., Wronkowski A., Skowroński Ł., 2013. Optical and microstructural characterisation of Au–Sn and Cu–Sn diffusive layers. *Appl. Surf. Sci.*, 281, 30–37.
- [35] Ding L.-X., Wang A.-L., Ou Y.-N., Li Q., Guo R., Zhao W.-X., Tong Y.-X., Li G.-R., 2013. Hierarchical Pd-Sn Alloy Nanosheet Dendrites: An Economical and Highly Active Catalyst for Ethanol Electrooxidation. *Sci. Rep.*, 3(1), 1181.
- [36] Yang Y., Wei M., 2020. Intermetallic compound catalysts: synthetic scheme, structure characterization and catalytic application. *J. Mater. Chem. A*, 8(5), 2207–2221.
- [37] Zhang Y., Li L., Li Q., Fan J., Zheng J., Li G., 2016. Smart Solution Chemistry to Sn-Containing Intermetallic Compounds through a Self-Disproportionation Process. *Eur. J. Chem.*, 22(40), 14196–14204.
- [38] Skowroński Ł., Trzcinski M., Olszewska A., Szczesny R., 2021. Microstructure and Optical Properties of Nanostructural Thin Films Fabricated through Oxidation of Au–Sn Intermetallic Compounds. *Materials*, 14(14), 4034.
- [39] Zieliński A., 2018. *Nanotechnologia w medycynie i kosmetologii*. Wyd. Politechniki Gdańskiej Gdańsk.
- [40] Skowroński Ł., Zdunek K., Nowakowska-Langier K., Chodun R., Trzcinski M., Kobierski M., Kustra M. K., Wachowiak A. A., Wachowiak W., Hiller T., Grabowski A., Kurpaska L., Naparty M. K., 2015. Characterization of microstructural, mechanical and optical properties of TiO₂ layers deposited by GIMS and PMS methods. *Surf. Coat. Technol.*, 282, 16–23.
- [41] Zawadzka A., 2016. *Cienkie warstwy i nanostruktury cienkowarstwowe – eksperymentalne metody wytwarzania i badania właściwości*. Wyd. Nauk. UMK Toruń.
- [42] Feldman L.C., Mayer J.W., 1986. *Fundamentals of Surface and thin film analysis*. North-Holland New York.
- [43] Idczak E., 1974. *Własności optyczne cienkich warstw metali*. [W:] *Cienkie warstwy metaliczne*, red. Romanowski W., PWN Warszawa.
- [44] Vickerman J.C., 1997. *Surface Analysis – The Principal Techniques*. John Wiley & Sons Ltd Manchester.
- [45] Wróblewski A.K., 2006. *Historia Fizyki*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa.
- [46] Godlewski J., 1997. *Generacja i detekcja promieniowania optycznego*. Wyd. Nauk. PWN Warszawa.
- [47] Hecht E., 2012. *Optyka*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa.
- [48] Fujiwara H., 2007. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons Ltd Chichester
- [49] Nowicka-Jankowska T., Wieteska E., Gorczyńska K., Michalik A., 1988. *Spektrofotometria UV/VIS w analizie chemicznej*. PWN Warszawa.
- [50] Szczepaniak W., 2012. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wyd. Nauk. PWN Warszawa.
- [51] Cygański A., 2009. *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. Wyd. Nauk.-Tech. Warszawa.
- [52] Barcicki J., 1998. *Podstawy katalizy heterogenicznej*. Wydawnictwo UMCS Lublin.
- [53] Kusiak-Nejman E., 2012. *Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO₂/C do oczyszczania wody i ścieków*. Rozp. doktor. Szczecin.
- [54] Palik E.D., 1985. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press Orlando.

- [55] Lewandowska A., 2018. Wpływ parametrów nanoszenia warstw ZnO metodą e-beam na ich właściwości elektryczne, optyczne i mikrostrukturalne. Praca dyplom. magister. Bydgoszcz.
- [56] Lewandowska A., 2017. Właściwości optyczne i mikrostrukturalne nanowarstw Au. Praca dyplom. inż. Bydgoszcz.
- [57] Ogieglo W., 2014. In-situ spectroscopic ellipsometry for studies of thin films and membranes. Ipskamp Drukkers Enschede.
- [58] Briggs D., Seah M.P., 1990. Practical Surface Analysis (Second Edition) Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd Chichester
- [59] Bukaluk A., 2014. Zastosowanie metod analizy powierzchni w inżynierii materiałowej. Wyd. Uczel. UTP Bydgoszcz.
- [60] Azároff L.V., Baun W.L., Best P.E., Cuthill J.R., Fadley C.S., Hagström S.B.M., Hedin L., Madden R.P., Nagel D.J., Pease D.M., Rooke G.A., Thomsen J.S., 1980. Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego. PWN Warszawa.
- [61] Zschotnack G., 2007. Handbook of X-Ray Data. Springer Berlin.
- [62] Słowik G., 2012. Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych, [W:] Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko, red. Ryczkowski J., UR Rzeszów.
- [63] Barbacki A., 2003. Mikroskopia elektronowa. Wyd. PP Poznań.
- [64] Dziadur W., Miśkula J., 2014. Mikroskopia elektronowa Tom I Mikroskopia transmisyjna. PK Kraków.
- [65] <https://www.agilent.com/cs/pubimages/images/cary-5000-uv-vis-nir-spectrophotometer-main-components-schematic-agilent.jpg> [dostęp: 22.03.2024 r., 12:30]
- [66] <https://www.chem.umk.pl/katedra-chemii-analitycznej-i-spektroskopii-stosowanej/> [dostęp: 11.08.2025 r., 10:35]
- [67] https://www.chem.umk.pl/panel/wp-content/uploads/ulotka_PA1_projekt-v1.pdf [dostęp: 11.08.2025 r., 10:14]
- [68] <https://imagej.net/software/imagej/> [dostęp: 9.05.2022 r., 12:00]
- [69] Vincent Crist B., 2019. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra Volume 1 - The Elements and Native Oxides. XPS International LLC Salem.
- [70] Sik Choi M., Gil Na H., Choi S. W., Hyoung Lee K., Jin C., 2023. Formation mechanism and characteristics of Au-Sn-O and Sn-O nanocompounds with various band gaps through flame chemical vapor deposition process. Alex. Eng. J., 69, 431–443.
- [71] Willemen H., Van De Vondel D. F., Van Der Kelen G. P., 1979. An ESCA study of tin compounds. Inorg. Chim. Acta, 34(C), 175–180.
- [72] Sadhukhan P., Barman S., Roy T., Singh V. K., Sarkar S., Chakrabarti A., Barman S. R., 2019. Electronic structure of Au-Sn compounds grown on Au(111). Phys. Rev. B, 100(23), 235404.
- [73] Taylor J. A., Merchant S. M., Perry D. L., 1995. Study of the oxidation of gold-tin preforms using x-ray photoelectron spectroscopy. J. Appl. Phys., 78(9), 5356–5361.
- [74] Dang T. A., Chau C. N., 1996. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis of Cool White Phosphors Coated with SiO₂ Thin Film. J. Electrochem. Soc., 143(1), 302–305.
- [75] Xue P., Fang X., Zhang Y., He P., Xue S., Wang L., 2023. Oxidation thermodynamics and oxidation kinetics analysis of Au-20Sn solder. J. Mater. Res. Technol., 22, 1812–1820.
- [76] Woollam J.A., 2010. Guide to Using WVASE32®. Wextech Systems Inc. New York.

- [77] He Y. Q., Liu S. P., Kong L., Liu Z. F., 2005. A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 61(13–14), 2861–2866.
- [78] Link S., El-Sayed M. A., 1999. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 103(21), 4212–4217.
- [79] Njoki P. N., Lim I.-I. S., Mott D., Park H.-Y., Khan B., Mishra S., Sujakumar R., Luo J., Zhong C.-J., 2007. Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 111(40), 14664–14669.
- [80] Wolski L., Walkowiak A., Ziolek M., 2019. Formation of reactive oxygen species upon interaction of Au/ZnO with H₂O₂ and their activity in methylene blue degradation. *Catal. Today*, 333, 54–62.
- [81] Szkoda M., 2018. Warstwy tlenkowe TiO₂ oraz MoO₃ jako fotoanody aktywne w świetle widzialnym. Rozp. doktor. Gdańsk.
- [82] Elango G., Roopan S. M., 2016. Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 155, 34–38.
- [83] Banaś-Gac J., 2019. Półprzewodnikowe heterostrukтуры na bazie TiO₂ do zastosowań fotoelektrochemicznych i fotokatalitycznych. Rozp. doktor. Kraków.
- [84] Chen Y., Bian J., Qi L., Liu E., Fan J., 2015. Efficient Degradation of Methylene Blue over Two-Dimensional Au/TiO₂ Nanosheet Films with Overlapped Light Harvesting Nanostructures. *J. Nanomater.*, 2015(1).
- [85] Fu X., Li G.G., Villarreal E., Wang H., 2019. Hot carriers in action: multimodal photocatalysis on Au@SnO₂ core-shell nanoparticles. *Nanoscale*, 11(15), 7324–7334.

11. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1.	Graficzny schemat planu badawczego	17
Rys. 2.1.	Schemat wytwarzania nanocząstek metodami bottom-up i top-down.....	20
Rys. 2.2.	Przykłady pozycji zajmowanych przez atomy i ich możliwych przemieszczeń na powierzchni w wyniku procesu osadzania z fazy gazowej [41].....	21
Rys. 2.3.	Mechanizmy wzrostu warstw	22
Rys. 3.1.	Widmo promieniowania elektromagnetycznego (na podstawie: [47]).....	26
Rys. 4.1.	Wzór strukturalny błękitu metylenowego (BM).....	32
Rys. 5.1.	Część rzeczywista ε_1 i część urojona ε_2 zespolonej funkcji dielektrycznej w zależności od częstotliwości kątowej światła ω (na podstawie [48]).....	38
Rys. 5.2.	Odbicie i załamanie fali pola elektrycznego na granicy ośrodków z rozbiem na składowe prostopadłe s i równoległe p	39
Rys. 5.3.	Odbicie i załamanie fali na granicy dwóch ośrodków przezroczystych, której natężenie pola elektrycznego jest równoległe do płaszczyzny padania [47].....	41
Rys. 5.4.	Zmiana stanu polaryzacji fali elektromagnetycznej w wyniku odbicia od próbki (na podstawie: [48])	42
Rys. 5.5.	Odbicie i przechodzenie światła przez cienką warstwę [48, 55, 56]	44
Rys. 5.6.	Schemat postępowania przy analizie wyników elipsometrycznych.	45
Rys. 5.7.	Zniekształcenie pola lokalnego w wyniku umieszczenia w izolatorze metalowej kuli	46
Rys. 5.8.	Modele teorii ośrodków efektywnych: a) Maxwella – Garneta, b) Bruggemana [48].....	47
Rys. 5.9.	Schematyczne przedstawienie efektu fotoelektrycznego zewnętrznego	48
Rys. 5.10.	Schemat poziomów energii dla pomiarów energii wiązania w przypadku równowagi elektrochemicznej próbki i spektrometru (na podstawie [42]).....	49
Rys. 5.11.	Schemat hemisferycznego analizatora energii kinetycznej elektronów	50
Rys. 5.12.	Schematyczne przedstawienie oddziaływania elektronów z badanym materiałem w postaci preparatu.....	54
Rys. 5.13.	Schemat skaningowego mikroskopu elektronowego.....	55
Rys. 5.14.	Schemat transmisyjnego mikroskopu elektronowego	56
Rys. 5.15.	Schemat spektrofotometru na przykładzie układu Cary 5000 (na podstawie: [65]).....	58
Rys. 6.1.	a) Komora preparacji stanowiąca część układu UHV znajdującego się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich), b) nośnik z przykładową próbką umieszczony w stacji odbiorczej komory preparacji, c) zdjęcie nośnika z przykładową próbką podczas wygrzewania (800 °C).....	59
Rys. 6.2.	Graficzne przedstawienie procesu wytwarzania próbek	60
Rys. 6.3.	Schemat blokowy przedstawiający serie pomiarowe A, B, C i D	61

Rys. 6.4.	Schemat blokowy przedstawiający porównanie serii UHV i HV	61
Rys. 6.5.	Naparowywarka próżniowa JEOL JEE-4B (warunki półprzemysłowe)	62
Rys. 6.6.	Piec rurowy Magma Therm MTTF1100 z kontrolą czasu i temperatury oraz możliwością wygrzewania w wybranych gazach lub próżni	62
Rys. 7.1.	Elipsometr V-VASE firmy J.A. Woollam Co., Inc znajdujący się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich)	65
Rys. 7.2.	a) Spektrometr fotoelektronowy z analizatorem hemisferycznym VG Scienta R3000 znajdujący się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich), b) i c) widok wnętrza komory	66
Rys. 7.3.	Skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 3D FEG znajdujący się w Pracowni Analiz Instrumentalnych (Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu) [66]	67
Rys. 7.4.	Transmisyjny mikroskop elektronowy FEI G2 F20X-Twin 200 kV znajdujący się w Pracowni Analiz Instrumentalnych (Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu) [67]	68
Rys. 7.5.	Spektrofotometr Cary 5000 znajdujący się w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich)	69
Rys. 8.1.	a) Obraz SEM próbki A_400C, b) obiekty wydzielone z obrazu SEM, c) obiekty znalezione w wyniku analizy obrazu SEM (Analyze Particles, ImageJ) oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu	72
Rys. 8.2.	Obrazy SEM próbek serii A	73
Rys. 8.3.	Obrazy SEM próbek serii B	74
Rys. 8.4.	Obrazy SEM próbek serii C	75
Rys. 8.5.	Obrazy SEM próbek serii D	76
Rys. 8.6.	Unormowane widma XPS próbek serii A (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f) ...	80
Rys. 8.7.	Unormowane widma XPS próbek serii B (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f) ...	81
Rys. 8.8.	Unormowane widma XPS próbek serii C (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f) ...	82
Rys. 8.9.	Unormowane widma XPS próbek serii D (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f) ...	83
Rys. 8.10.	Model optyczny wykonany do wyznaczenia właściwości optycznych warstw	84
Rys. 8.11.	Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_1h	85
Rys. 8.12.	Zestawienie azymutów elipsometrycznych Ψ dla kąta 70° próbek serii C	88
Rys. 8.13.	Zestawienie azymutów elipsometrycznych Δ dla kąta 70° próbek serii C	88
Rys. 8.14.	Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii A	89
Rys. 8.15.	Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii A	89

Rys. 8.16.	Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii B	90
Rys. 8.17.	Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii B	90
Rys. 8.18.	Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii C	91
Rys. 8.19.	Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii C	91
Rys. 8.20.	Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii D	92
Rys. 8.21.	Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych próbek serii D	92
Rys. 8.22.	Porównanie obrazów SEM dla próbek wykonywanych w układzie ultrawysokiej próżni – UHV (lewa kolumna) oraz warunkach wysokiej próżni – HV (prawa kolumna).....	94
Rys. 8.23.	Unormowane widma XPS próbek serii otrzymanej w warunkach HV oraz odpowiadających im próbek otrzymanych w warunkach UHV (regiony O 1s, Sn 3d i Au 4f)	96
Rys. 8.24.	Zestawienie azymutów elipsometrycznych Ψ dla kąta 70° – porównanie serii UHV i HV	98
Rys. 8.25.	Zestawienie azymutów elipsometrycznych Δ dla kąta 70° – porównanie serii UHV i HV	98
Rys. 8.26.	Części rzeczywiste zespolonych funkcji dielektrycznych – porównanie UHV i HV	99
Rys. 8.27.	Części urojone zespolonych funkcji dielektrycznych – porównanie UHV i HV	99
Rys. 8.28.	Model optyczny wykonany do wyznaczenia właściwości optycznych warstw	100
Rys. 8.29.	Obrazy TEM dla próbek C_025h, C_025h_HV, AC_400C_4h i AC_400C_4h_HV	101
Rys. 8.30.	Eksperyment 1 ($1 \cdot 10^{-5}$ M, C_025h_HV): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji	104
Rys. 8.31.	Eksperyment 2 ($5 \cdot 10^{-6}$ M, C_025h_HV): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji	104
Rys. 8.32.	Eksperyment 3 ($5 \cdot 10^{-6}$ M, AC_400C_4h_HV): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji	105
Rys. 8.33.	Eksperyment 4 ($5 \cdot 10^{-6}$ M, próba referencyjna): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji	105
Rys. 8.34.	Eksperyment 5 ($1 \cdot 10^{-5}$ M, próba referencyjna): a) absorbancja BM w trakcie degradacji, b) wyznaczenie stałej kinetycznej reakcji metodą regresji liniowej, c) A/A_0 , d) szybkość degradacji	106
Rys. D1.1.	a) Obraz SEM próbki C_0h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	134

Rys. D1.2.	a) Obraz SEM próbki D_0h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	135
Rys. D1.3.	a) Obraz SEM próbki A_400C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	136
Rys. D1.4.	a) Obraz SEM próbki A_500C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	137
Rys. D1.5.	a) Obraz SEM próbki A_700C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	138
Rys. D1.6.	a) Obraz SEM próbki C_8h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	139
Rys. D1.7.	a) Obraz SEM próbki B_400C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	140
Rys. D1.8.	a) Obraz SEM próbki B_500C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	141
Rys. D1.9.	a) Obraz SEM próbki B_700C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	142
Rys. D1.10.	a) Obraz SEM próbki D_8h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	143
Rys. D1.11.	a) Obraz SEM próbki C_025h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	144
Rys. D1.12.	a) Obraz SEM próbki C_2h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	145
Rys. D1.13.	a) Obraz SEM próbki C_4h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	146
Rys. D1.14.	a) Obraz SEM próbki D_025h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	147
Rys. D1.15.	a) Obraz SEM próbki D_2h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	148
Rys. D1.16.	a) Obraz SEM próbki D_4h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	149

Rys. D1.17. a) Obraz SEM próbki AC_400C_4h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu	150
Rys. D1.18. a) Obraz SEM próbki C_0h_HV, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu.....	151
Rys. D1.19. a) Obraz SEM próbki C_025h_HV, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu	152
Rys. D1.20. a) Obraz SEM próbki AC_400C_4h_HV, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu	153
Rys. D2.1. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_0h	156
Rys. D2.2. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_0h	157
Rys. D2.3. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_400C	158
Rys. D2.4. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_500C	159
Rys. D2.5. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_600C	160
Rys. D2.6. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_700C	161
Rys. D2.7. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_8h	162
Rys. D2.8. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_400C	163
Rys. D2.9. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_500C	164
Rys. D2.10. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_600C	165
Rys. D2.11. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_700C	166
Rys. D2.12. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_8h	167
Rys. D2.13. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_025h	168
Rys. D2.14. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_05h	169
Rys. D2.15. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_1h	170
Rys. D2.16. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_2h	171

Rys. D2.17. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_4h	172
Rys. D2.18. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_025h	173
Rys. D2.19. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_05h	174
Rys. D2.20. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_1h	175
Rys. D2.21. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_2h	176
Rys. D2.22. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_4h	177
Rys. D2.23. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_400C_4h	178
Rys. D2.24. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_0h_HV	179
Rys. D2.25. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_025h_HV	180
Rys. D2.26. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki AC_400C_4h_HV	181
Rys. D3.1. Wyniki pomiaru XPS próbki C_0h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	184
Rys. D3.2. Wyniki pomiaru XPS próbki D_0h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	185
Rys. D3.3. Wyniki pomiaru XPS próbki A_400C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	186
Rys. D3.4. Wyniki pomiaru XPS próbki A_500C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	187
Rys. D3.5. Wyniki pomiaru XPS próbki A_600C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	188
Rys. D3.6. Wyniki pomiaru XPS próbki A_700C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	189
Rys. D3.7. Wyniki pomiaru XPS próbki C_8h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	190
Rys. D3.8. Wyniki pomiaru XPS próbki B_400C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	191
Rys. D3.9. Wyniki pomiaru XPS próbki B_500C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	192
Rys. D3.10. Wyniki pomiaru XPS próbki B_600C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	193
Rys. D3.11. Wyniki pomiaru XPS próbki B_700C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	194
Rys. D3.12. Wyniki pomiaru XPS próbki D_8h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	195

Rys. D3.13. Wyniki pomiaru XPS próbki C_025h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	196
Rys. D3.14. Wyniki pomiaru XPS próbki C_05h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	197
Rys. D3.15. Wyniki pomiaru XPS próbki C_1h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	198
Rys. D3.16. Wyniki pomiaru XPS próbki C_2h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	199
Rys. D3.17. Wyniki pomiaru XPS próbki C_4h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	200
Rys. D3.18. Wyniki pomiaru XPS próbki D_025h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	201
Rys. D3.19. Wyniki pomiaru XPS próbki D_05h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	202
Rys. D3.20. Wyniki pomiaru XPS próbki D_1h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	203
Rys. D3.21. Wyniki pomiaru XPS próbki D_2h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	204
Rys. D3.22. Wyniki pomiaru XPS próbki D_4h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	205
Rys. D3.23. Wyniki pomiaru XPS próbki AC_400C_4h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	206
Rys. D3.24. Wyniki pomiaru XPS próbki C_0h_HV i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	207
Rys. D3.25. Wyniki pomiaru XPS próbki C_025h_HV i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	208
Rys. D3.26 Wyniki pomiaru XPS próbki AC_400C_4h_HV i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków	209
Rys. D4.1. Próbka C_025h: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c).....	212
Rys. D4.2. Próbka AC_400C_4h: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c).....	213
Rys. D4.3. Próbka C_025h_HV: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c).....	214
Rys. D4.4. Próbka AC_400C_4h_HV: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c).....	215

12. SPIS TABEL

Tabela 5.1.	Oznaczenia rentgenowskie i spektroskopowe (na podstawie: [58])	52
Tabela 6.1.	Wytworzone próbki: warunki, seria, identyfikator, grubość osadzonych materiałów, stosunek atomowy (Au:Sn), temperatura utleniania, czas utleniania	63
Tabela 8.1.	Efektywne grubości warstw.....	86
Tabela 8.2.	Efektywne grubości warstw.....	100
Tabela 8.3.	Wartości k_{app} wyznaczone ze współczynnika kierunkowego prostej otrzymanej metodą regresji liniowej	103
Tabela D1.1.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.1) próbki C_0h	134
Tabela D1.2.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.2) próbki D_0h	135
Tabela D1.3.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.3) próbki A_400C	136
Tabela D1.4.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.4) próbki A_500C	137
Tabela D1.5.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.5) próbki A_700C	138
Tabela D1.6.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.6) próbki C_8h	139
Tabela D1.7.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.7) próbki B_400C.....	140
Tabela D1.8.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.8) próbki B_500C.....	141
Tabela D1.9.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.9) próbki B_700C.....	142
Tabela D1.10.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.10) próbki D_8h.....	143
Tabela D1.11.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.11) próbki C_025h	144
Tabela D1.12.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.12) próbki C_2h	145
Tabela D1.13.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.13) próbki C_4h	146
Tabela D1.14.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.14) próbki D_025h	147
Tabela D1.15.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.15) próbki D_2h.....	148
Tabela D1.16.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.16) próbki D_4h.....	149
Tabela D1.17.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.17) próbki AC_400C_4h.....	150

Tabela D1.18.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.18) próbki C_0h_HV.....	151
Tabela D1.19.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.19) próbki C_025h_HV.....	152
Tabela D1.20.	Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.20) próbki AC_400C_4h_HV	153
Tabela D2.1.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_0h.....	156
Tabela D2.2.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_0h.....	157
Tabela D2.3.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_400C	158
Tabela D2.4.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_500C	159
Tabela D2.5.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_600C	160
Tabela D2.6.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_700C	161
Tabela D2.7.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_8h.....	162
Tabela D2.8.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_400C	163
Tabela D2.9.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_500C	164
Tabela D2.10.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_600C	165
Tabela D2.11.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_700C	166
Tabela D2.12.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_8h.....	167

Tabela D2.13.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki C_025h.....	168
Tabela D2.14.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki C_05h.....	169
Tabela D2.15.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki C_1h.....	170
Tabela D2.16.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki C_2h.....	171
Tabela D2.17.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki C_4h.....	172
Tabela D2.18.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki D_025h.....	173
Tabela D2.19.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki D_05h.....	174
Tabela D2.20.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki D_1h.....	175
Tabela D2.21.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki D_2h.....	176
Tabela D2.22.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki D_4h.....	177
Tabela D2.23.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki AC_400C_4h.....	178
Tabela D2.24.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) i Lorentza (A_L, E_L, Br_L) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki C_0h_HV	179
Tabela D2.25.	Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G, E_G, Br_G) i Lorentza (A_L, E_L, Br_L) oraz Pole (A_{P_1}, E_{P_1}) dla próbki C_025h_HV	180

Tabela D2.26. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) i Lorentza (A_L , E_L , Br_L) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki AC_400C_4h_HV.....	181
---	-----

13. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

STRESZCZENIE

Mikrostruktura oraz właściwości optyczne utlenianych warstw związków międzymetalicznych AuSn

mgr inż. Aleksandra Olszewska

Słowa kluczowe: nanomateriały, AuSn, mikrostruktura, XPS, SE

W przeciwieństwie do litego materiału złoto w postaci nanocząstek wykazuje wysoką aktywność katalityczną. Niestety, nawet w temperaturze pokojowej atomy złota dyfundują po powierzchni, tworząc większe aglomeraty. Efektem tego jest utrata aktywnych centrów katalitycznych, a tym samym znaczne obniżenie aktywności katalitycznej złota. Aby temu zapobiec, stabilizuje się je np. w formie struktur typu core-shell, w których to nanocząstki zamykane są w dielektrycznej osnowie.

Cienkie warstwy związku międzymetalicznego AuSn (5 nm) osadzano metodą naparowywania termicznego w ultrawysokiej próżni, a następnie wygrzewano (2 godz., 200 °C) i utleniano (8 godz. X °C w O₂, gdzie X = {400; 500; 600; 700; 800} lub Y godz. 800 °C w O₂, gdzie Y = {0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8}). Dodatkowo, wybrane próbki wytworzono w warunkach półprzemysłowych. Proces powstawania i morfologię warstw zbadano z zastosowaniem spektroskopii elipsometrycznej (SE), spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

Celem niniejszych badań było sprawdzenie wpływu temperatury oraz czasu wygrzewania i utleniania na właściwości utlenianych związków międzymetalicznych AuSn. Przeprowadzone badania wykazały wpływ tych czynników na właściwości optyczne, mikrostrukturę i skład chemiczny wytworzonych nanowarstw.

14. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

ABSTRACT

Microstructure and optical properties of oxidized layers of AuSn intermetallic compounds

mgr inż. Aleksandra Olszewska

Keywords: nanomaterials, AuSn, microstructure, XPS, SE

Unlike solid gold, nanoparticles exhibit high catalytic activity. Unfortunately, even at room temperature, gold atoms diffuse across the surface, forming larger agglomerates. This results in the loss of active catalytic centers and, consequently, a significant reduction in gold's catalytic activity. To prevent this, gold is stabilized, for example, in core-shell structures, where the nanoparticles are encapsulated in a dielectric shell.

Thin layers of AuSn alloys (5 nm) were deposited by the thermal evaporation method in an ultrahigh vacuum, which were then heated (2 h, 200 °C) and oxidized (8 h X °C in O₂, where X={400; 500; 600; 700; 800} or Y h 800 °C in O₂, where Y={0.25; 0.5; 1; 2; 4; 8}). Additionally, selected samples were produced in semi-industrial conditions. The formation process and morphology of the layers were examined using spectroscopic ellipsometry (SE), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) techniques.

This research was aimed to investigate the effect of annealing and oxidation temperature and time on the properties of oxidized AuSn intermetallic compounds. The study demonstrated the influence of these factors on the optical properties, microstructure, and chemical composition of the produced nanolayers.

15. DOROBEK NAUKOWY

mgr inż. Aleksandra Olszewska

15.1. ARTYKUŁY NAUKOWE

1. Rerek T., **Olszewska A.**, Sypniewska M., Jurek K., Trzcinski M., Skowroński Ł.
Microstructure and optoelectronic properties of Au, Sn, Au-Sn thin films near the percolation threshold
Thin Solid Films, **2025**, 821:140691
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2025.140691>
2. Skowroński Ł., Trzcinski M., **Olszewska A.**, Szczesny R.
Microstructure and Optical Properties of Nanostructural Thin Films Fabricated through Oxidation of Au-Sn Intermetallic Compounds
Materials, **2021**, 14(14):4034
<https://doi.org/10.3390/ma14144034>
3. Skowroński Ł., Ciesielski A., **Olszewska A.**, Szczesny R., Naparty M., Trzcinski M., Bukaluk A.
Microstructure and Optical Properties of E-Beam Evaporated Zinc Oxide Films—Effects of Decomposition and Surface Desorption.
Materials, **2020**, 13(16):3510
<https://doi.org/10.3390/ma13163510>

15.2. KONFERENCJE NAUKOWE

1. Annual International Conference on Materials Science and Nanoscience, Rzym, Włochy (13 – 15.05.2025) – **współautorstwo prezentacji ustnej**
Semiconducting Metal Oxide Nanostructures – fabrication based on the metallic precursors
Skowroński Ł., Szczesny R., Rerek T., **Olszewska A.**, Trzcinski M.
2. The 5th International Congress on Advanced Materials Sciences and Engineering, Lovran, Chorwacja (23 – 26.07.2024) – **współautorstwo prezentacji ustnej**
Metallic and alloy nanolayers as precursors for Semiconducting Metal Oxide Nanostructures
Skowroński Ł., Szczesny R., Rerek T., **Olszewska A.**, Trzcinski M.
3. XVII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, Polska (6 – 7.06.2024) - **prezentacja ustna**
Wpływ temperatury utleniania na mikrostrukturę oraz właściwości optyczne selektywnie utlenianych warstw związków intermetalicznych AuSn
Olszewska A., Trzcinski M., Szczesny R., Skowroński Ł.

4. XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, Polska
(20 – 22.09.2021) - **prezentacja ustna**
*Wpływ czasu utleniania na mikrostrukturę oraz właściwości optyczne
selektywnie utlenianych warstw związków intermetalicznych AuSn*
Olszewska A.

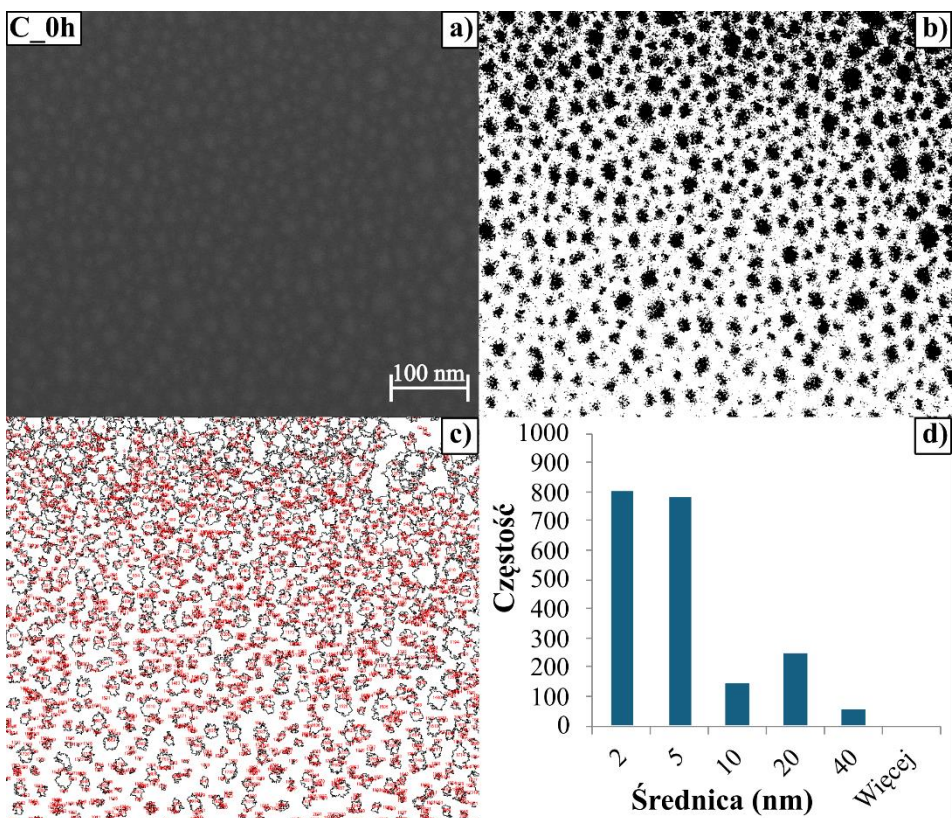
15.3. STAŻE NAUKOWE

9 – 13.05.2022 – wyjazd studyjny, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja
Kopernika w Toruniu

DODATEK 1

WYNIKI BADAŃ UZYSKANYCH METODĄ SKANINGOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Na Rys. D1.1 – D1.20 znajdują się obrazy SEM próbek wraz z zobrazowanymi poszczególnymi krokami analizy wielkości obiektów znalezionych na podstawie obrazu SEM. W Tabelach D1.1 – D1.20 zebrano dane ze skróconej statystyki opisowej danych uzyskanych w wyniku analizy obrazów SEM.



Rys. D1.1. a) Obraz SEM próbki C_0h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

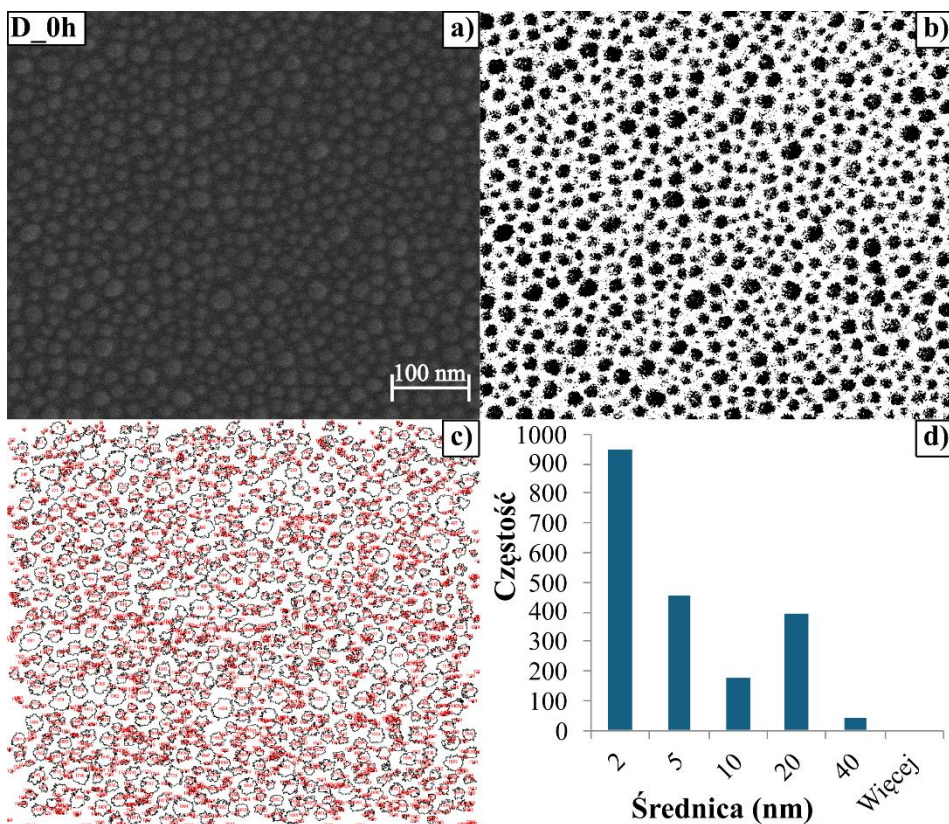
Tabela D1.1. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.1) próbki C_0h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	38,0	Średnia	4,6
Mediana	4,0	Mediana	2,3
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	858,0	Maksimum	33,1

Obszar: 593,0 nm × 509,0 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 2031

Pokrycie powierzchni: 27%



Rys. D1.2. a) Obraz SEM próbki D_0h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

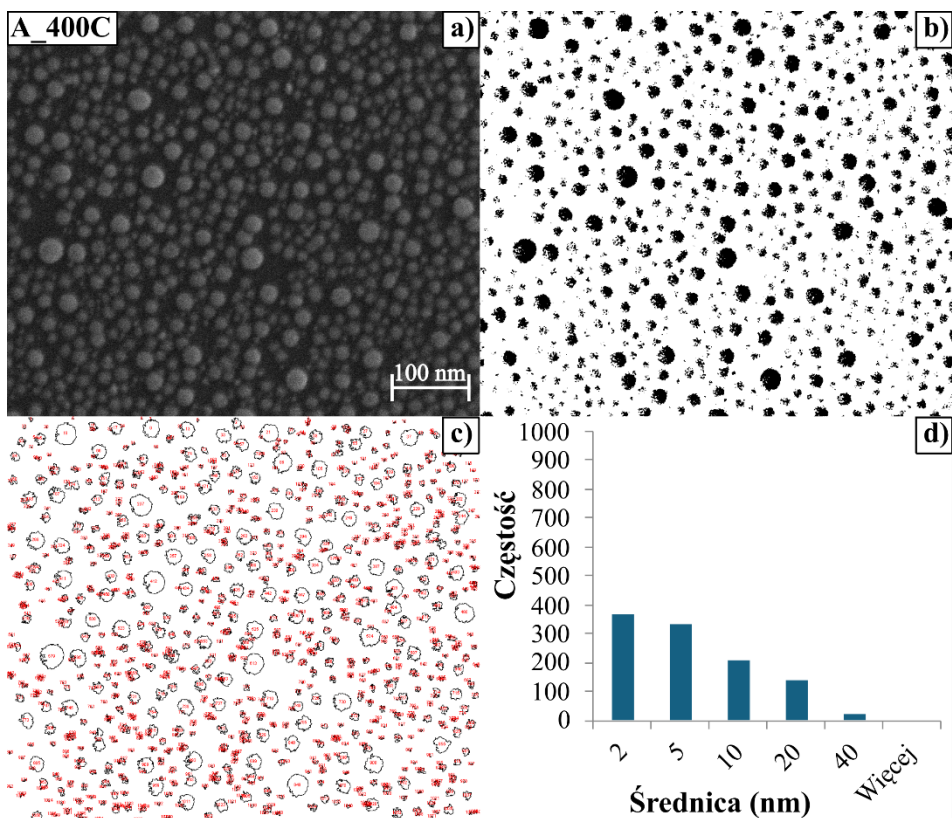
Tabela D1.2. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.2) próbki D_0h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	45,8	Średnia	5,3
Mediana	3,4	Mediana	2,1
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	656,1	Maksimum	28,9

Obszar: 593,0 nm × 512,2 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 2018

Pokrycie powierzchni: 30%



Rys. D1.3. a) Obraz SEM próbki A_400C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

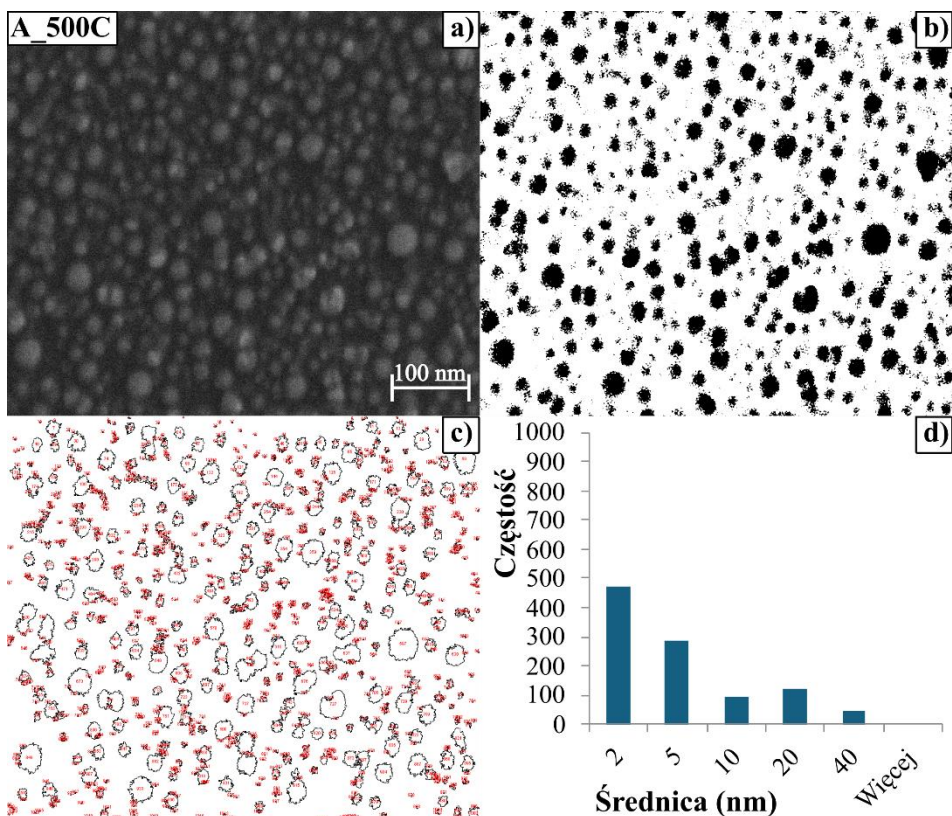
Tabela D1.3. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.3) próbki A_400C

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	39,2	Średnia	5,2
Mediana	6,1	Mediana	2,8
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	635,1	Maksimum	28,4

Obszar: 593,0 nm × 508,7 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 1075

Pokrycie powierzchni: 14%



Rys. D1.4. a) Obraz SEM próbki A_500C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

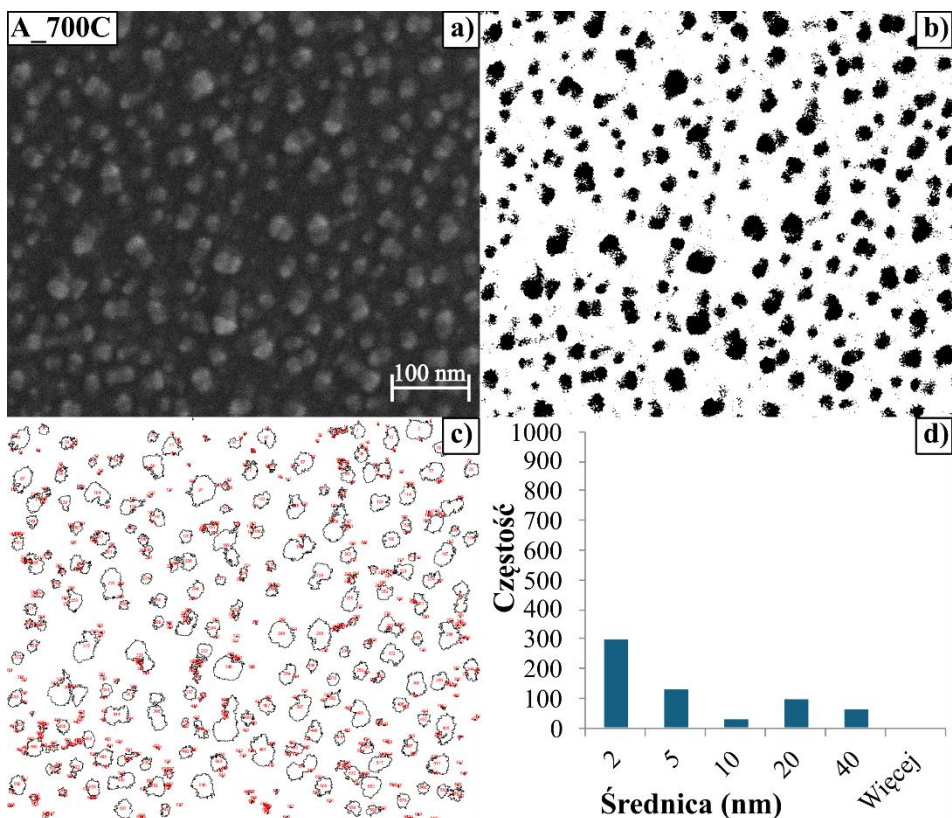
Tabela D1.4. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.4) próbki A_500C

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	48,9	Średnia	5,0
Mediana	3,4	Mediana	2,1
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	1139,5	Maksimum	38,1

Obszar: 595,3 nm × 509,9 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 1026

Pokrycie powierzchni: 17%



Rys. D1.5. a) Obraz SEM próbki A_700C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

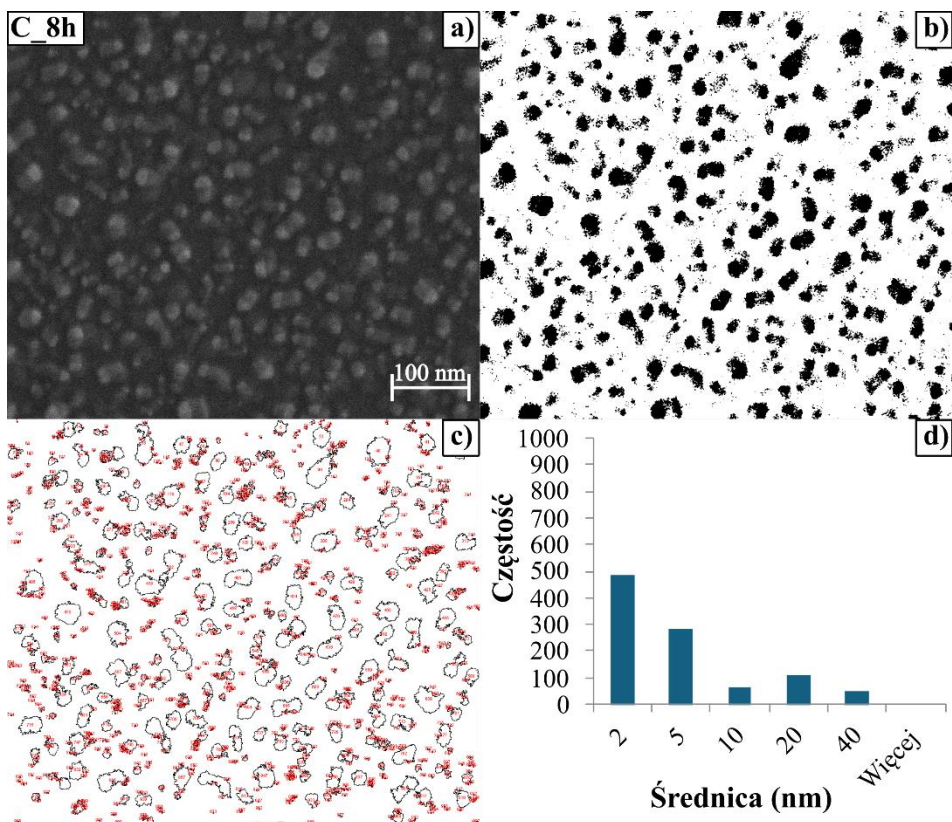
Tabela D1.5. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.5) próbki A_700C

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	84,6	Średnia	6,6
Mediana	3,4	Mediana	2,1
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	1021,8	Maksimum	36,1

Obszar: 595,3 nm × 511,0 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 618

Pokrycie powierzchni: 17%



Rys. D1.6. a) Obraz SEM próbki C_8h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

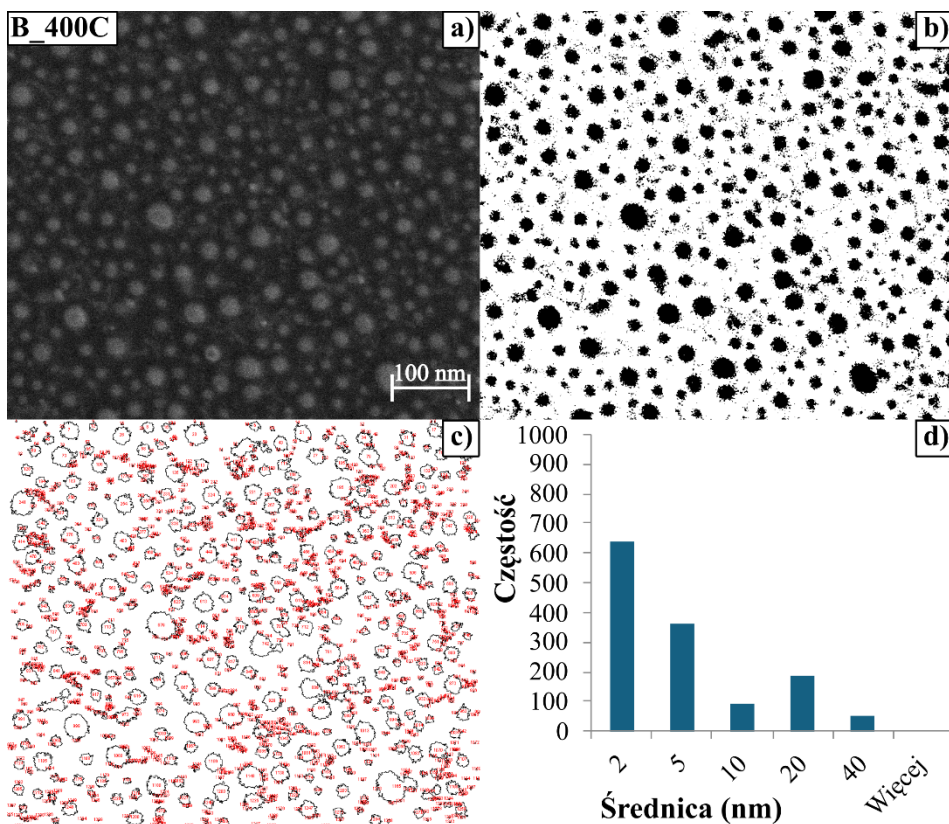
Tabela D1.6. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.6) próbki C_8h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	51,4	Średnia	5,1
Mediana	3,4	Mediana	2,1
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	861,6	Maksimum	33,1

Obszar: 594,8 nm × 513,4 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 994

Pokrycie powierzchni: 17%



Rys. D1.7. a) Obraz SEM próbki B_400C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

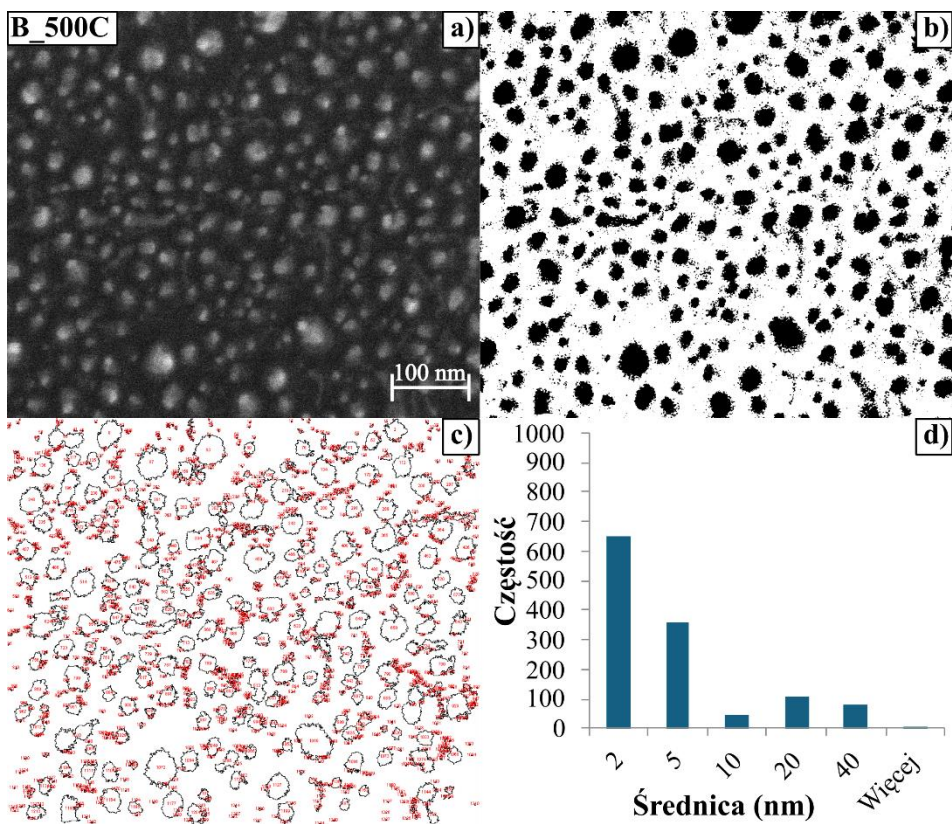
Tabela D1.7. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.7) próbki B_400C

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	45,8	Średnia	4,9
Mediana	3,4	Mediana	2,1
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	1190,2	Maksimum	38,9

Obszar: 593,6 nm × 512,8 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 1324

Pokrycie powierzchni: 20%



Rys. D1.8. a) Obraz SEM próbki B_500C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

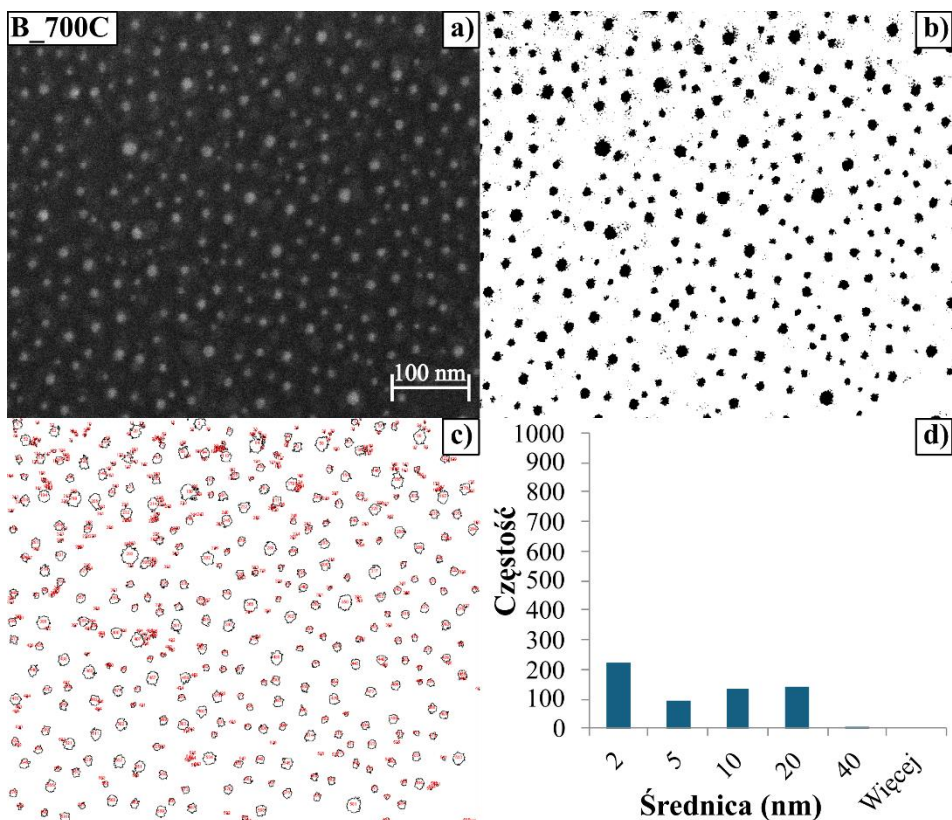
Tabela D1.8. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.8) próbki B_500C

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	57,5	Średnia	5,0
Mediana	3,0	Mediana	2,0
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	1362,6	Maksimum	41,7

Obszar: 591,3 nm × 509,3 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 1244

Pokrycie powierzchni: 24%



Rys. D1.9. a) Obraz SEM próbki B_700C, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

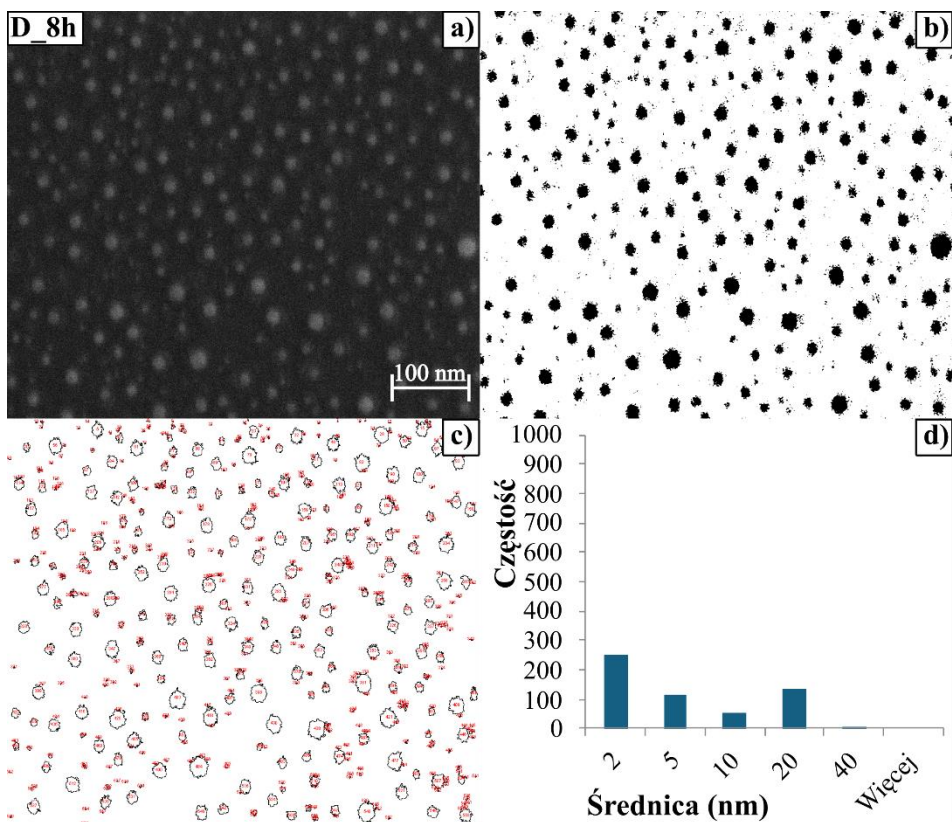
Tabela D1.9. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.9) próbki B_700C

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	43,7	Średnia	5,9
Mediana	6,8	Mediana	2,9
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	330,2	Maksimum	20,5

Obszar: 594,2 nm × 511,6 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 597

Pokrycie powierzchni: 9%



Rys. D1.10. a) Obraz SEM próbki D_8h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

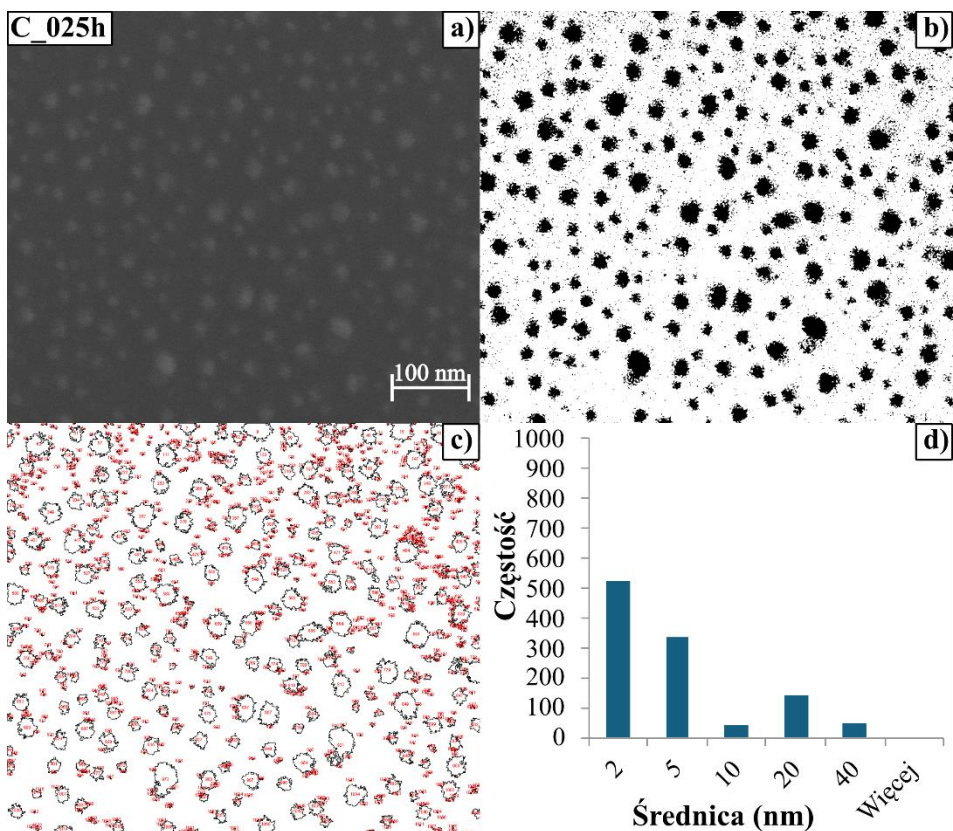
Tabela D1.10. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.10) próbki D_8h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	50,2	Średnia	5,7
Mediana	3,7	Mediana	2,2
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	437,1	Maksimum	23,6

Obszar: 592,4 nm × 510,5 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 564

Pokrycie powierzchni: 9%



Rys. D1.11. a) Obraz SEM próbki C_025h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

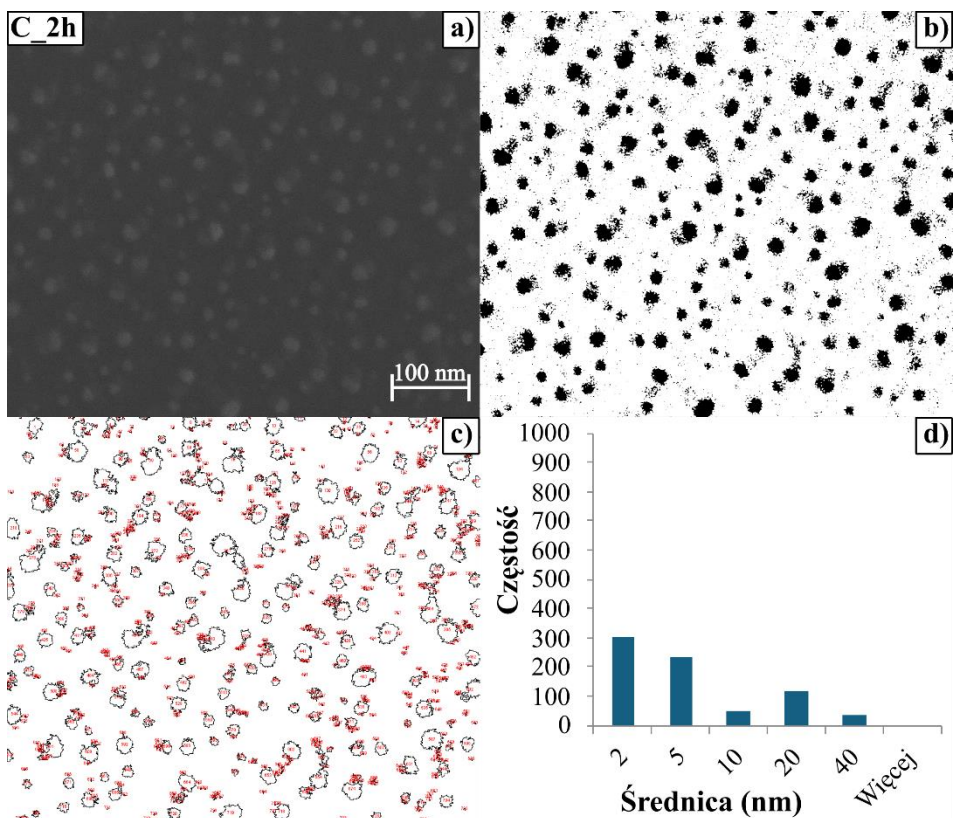
Tabela D1.11. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.11) próbki C_025h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	47,3	Średnia	4,9
Mediana	3,4	Mediana	2,1
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	885,9	Maksimum	33,6

Obszar: 586,7 nm × 511,3 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 1091

Pokrycie powierzchni: 17%



Rys. D1.12. a) Obraz SEM próbki C_2h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

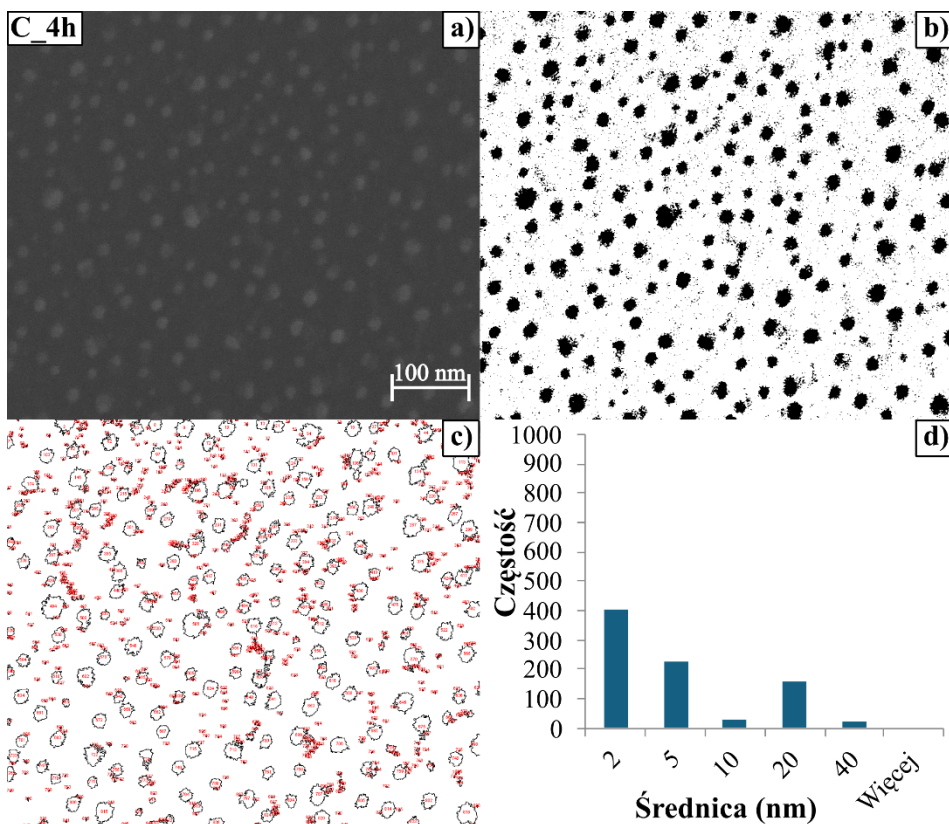
Tabela D1.12. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.12) próbki C_2h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	54,0	Średnia	5,5
Mediana	4,0	Mediana	2,3
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	677,2	Maksimum	29,4

Obszar: 592,5 nm × 509,0 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 737

Pokrycie powierzchni: 13%



Rys. D1.13. a) Obraz SEM próbki C_4h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

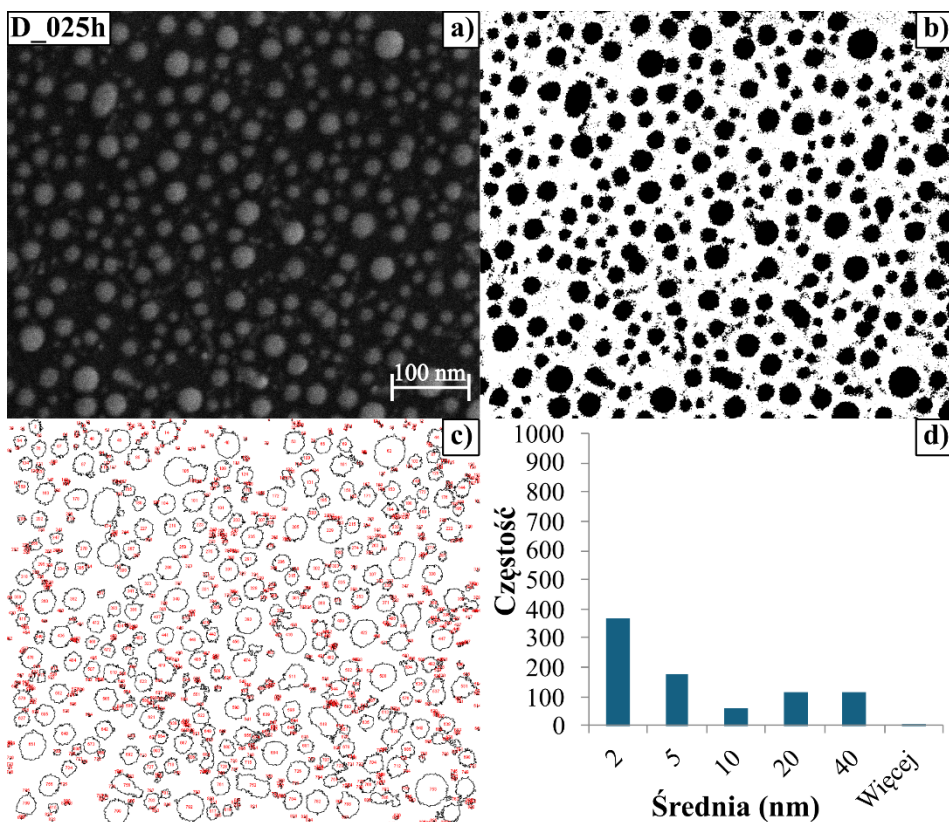
Tabela D1.13. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.13) próbki C_4h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	50,7	Średnia	5,3
Mediana	3,4	Mediana	2,1
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	653,6	Maksimum	28,8

Obszar: 589,6 nm × 509,6 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 850

Pokrycie powierzchni: 14%



Rys. D1.14. a) Obraz SEM próbki D_025h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

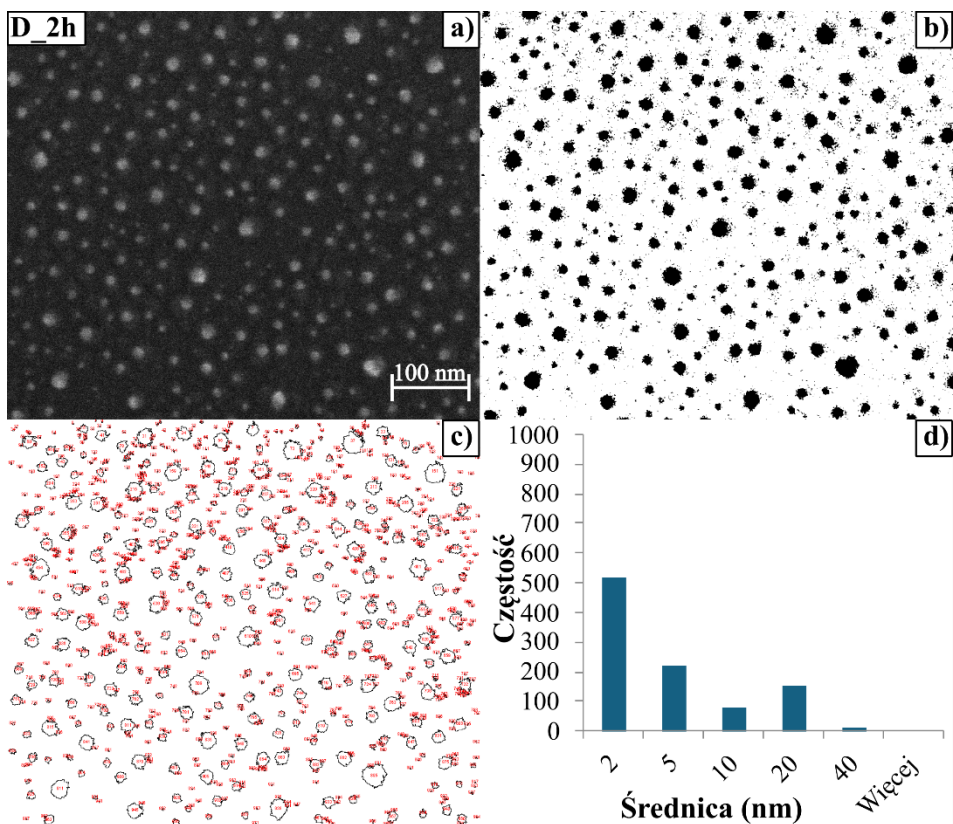
Tabela D1.14. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.14) próbki D_025h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	108,0	Średnia	7,6
Mediana	4,1	Mediana	2,3
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	2070,7	Maksimum	51,3

Obszar: 591,9 nm × 510,5 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 840

Pokrycie powierzchni: 30%



Rys. D1.15. a) Obraz SEM próbki D_2h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

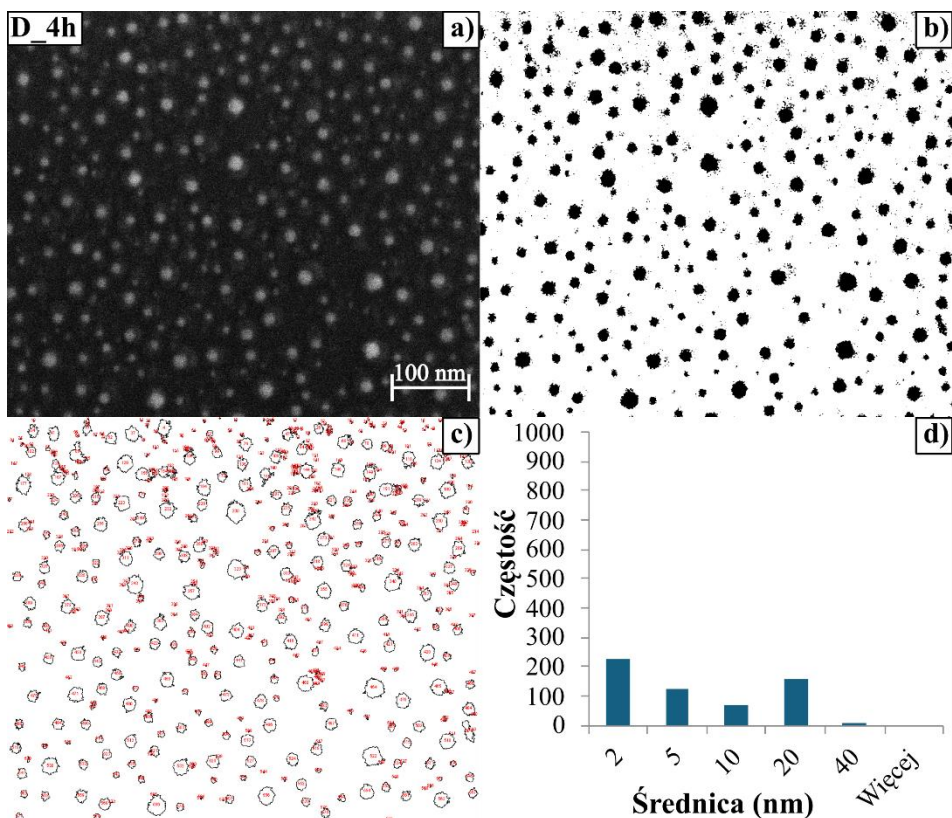
Tabela D1.15. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.15) próbki D_2h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	35,6	Średnia	4,5
Mediana	3,0	Mediana	2,0
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	592,9	Maksimum	27,5

Obszar: 591,3 nm × 511,0 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 974

Pokrycie powierzchni: 11%



Rys. D1.16. a) Obraz SEM próbki D_4h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

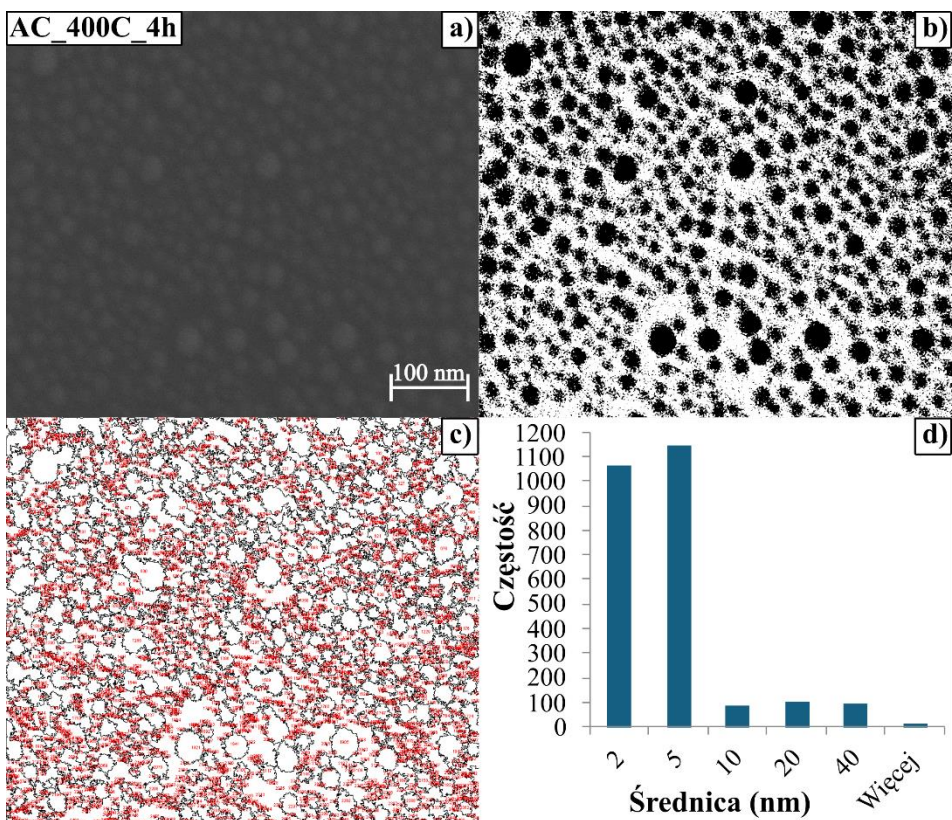
Tabela D1.16. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.16) próbki D_4h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	57,0	Średnia	6,3
Mediana	5,7	Mediana	2,7
Minimum	1,7	Minimum	1,5
Maksimum	444,5	Maksimum	23,8

Obszar: 593,0 nm × 509,3 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 579

Pokrycie powierzchni: 11%



Rys. D1.17. a) Obraz SEM próbki AC_400C_4h, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

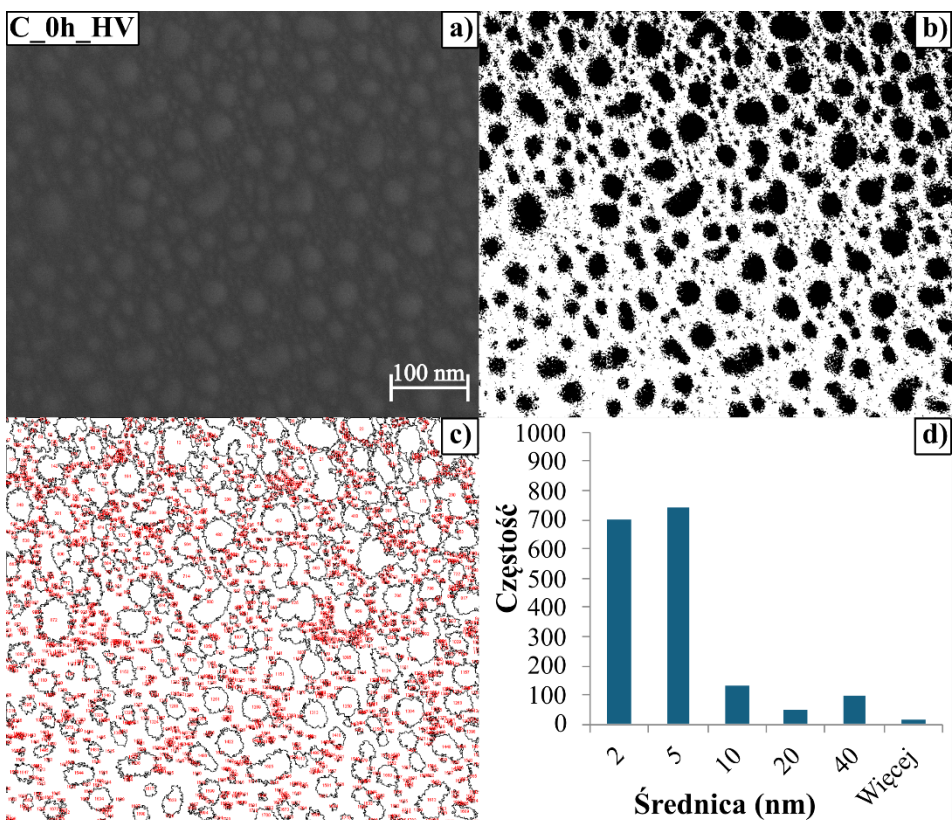
Tabela D1.17. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.17) próbki AC_400C_4h

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	46,3	Średnia	4,2
Mediana	3,7	Mediana	2,2
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	2478,5	Maksimum	56,2

Obszar: 593,0 nm × 510,1 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 2506

Pokrycie powierzchni: 40%



Rys. D1.18. a) Obraz SEM próbki C_0h_HV, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

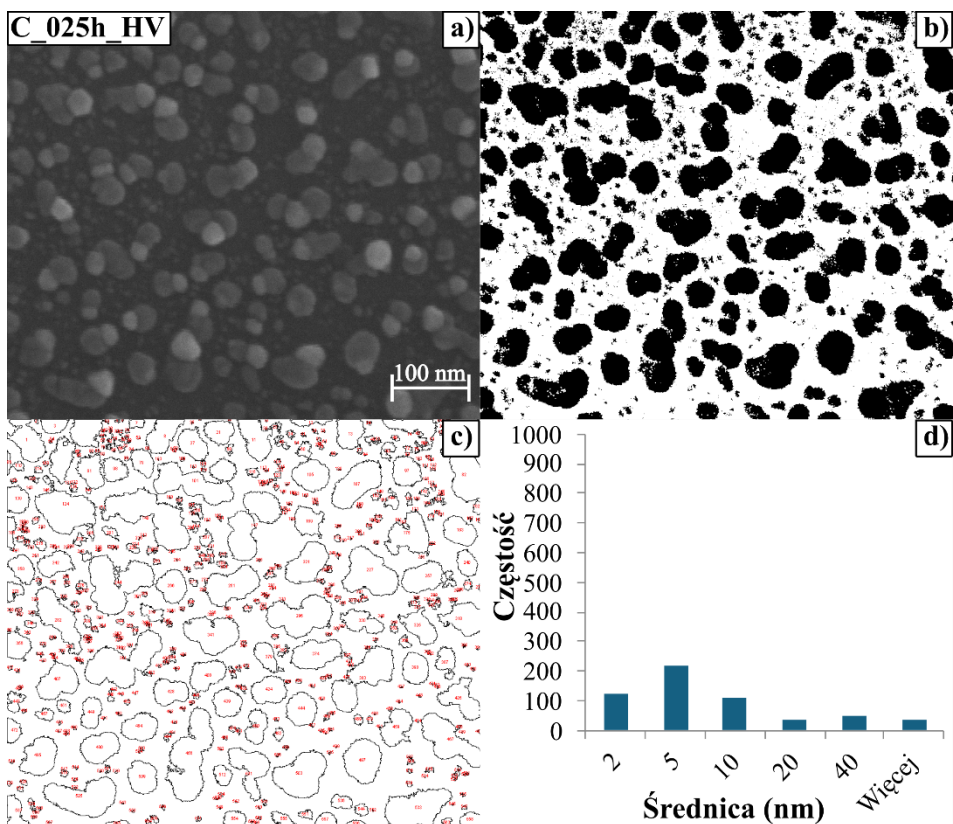
Tabela D1.18. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.18) próbki C_0h_HV

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	64,9	Średnia	4,9
Mediana	3,7	Mediana	2,2
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	3292,4	Maksimum	64,7

Obszar: 591,3 nm × 508,4 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 1741

Pokrycie powierzchni: 38%



Rys. D1.19. a) Obraz SEM próbki C_025h_HV, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

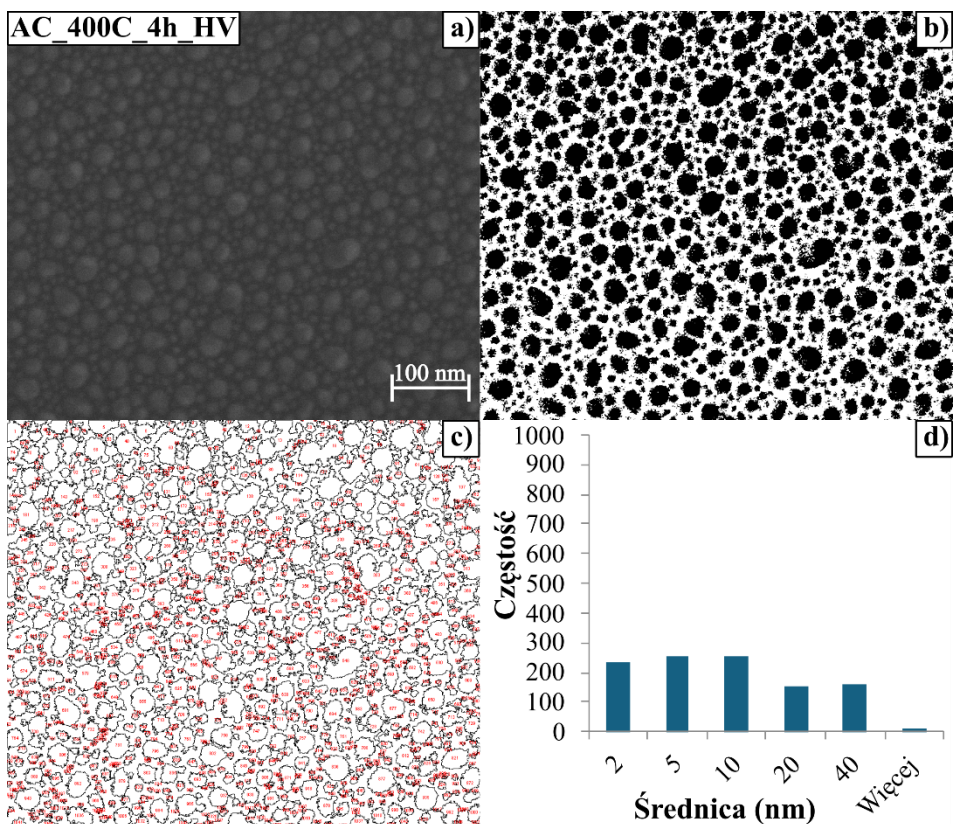
Tabela D1.19. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.19) próbki C_025h_HV

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	223,9	Średnia	9,5
Mediana	10,8	Mediana	3,7
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	3951,8	Maksimum	70,9

Obszar: 590,7 nm × 510,1 nm

Liczba znalezionych nanocząsteczek: 571

Pokrycie powierzchni: 42%



Rys. D1.20. a) Obraz SEM próbki AC_400C_4h_HV, b) i c) obiekty znalezione na podstawie obrazu SEM oraz d) częstość występowania obiektów w zależności od efektywnej średnicy obiektu

Tabela D1.20. Powierzchnia oraz efektywna średnica obiektów znalezionych bazując na obrazie SEM (Rys. D1.20) próbki AC_400C_4h_HV

Powierzchnia (nm ²)		Efektywna średnica (nm)	
Średnia	141,9	Średnia	9,4
Mediana	27,2	Mediana	5,9
Minimum	2,0	Minimum	1,6
Maksimum	3669,5	Maksimum	68,4

Obszar: 591,9 nm × 511,9 nm

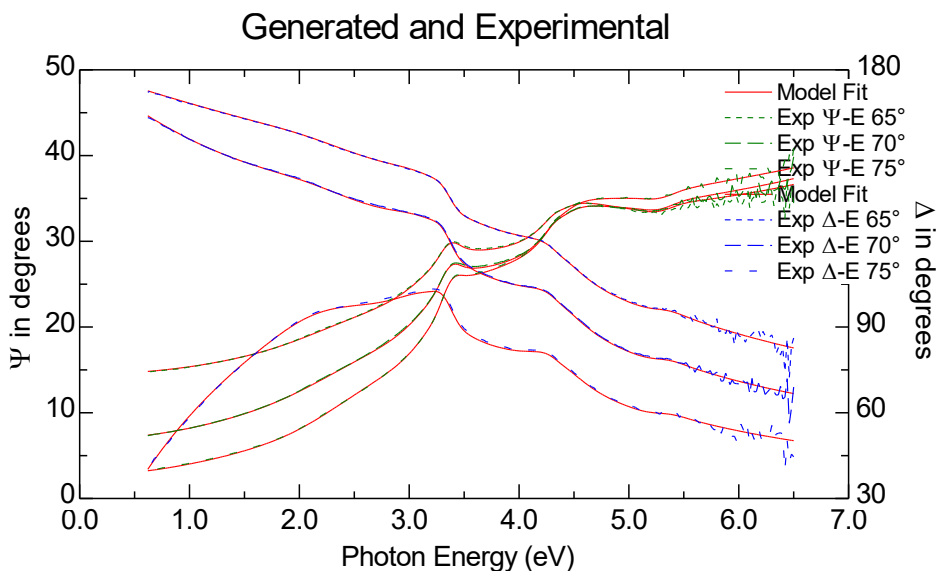
Liczba znalezionych nanocząsteczek: 1067

Pokrycie powierzchni: 50%

DODATEK 2

WYNIKI BADAŃ UZYSKANYCH METODĄ SPEKTROSKOPII ELIPSOMETRYCZNEJ

Rys. D2.1 – D2.26 przedstawiają zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla poszczególnych próbek, natomiast w Tabelach D2.1 – D2.26 zebrano ich wartości błędu średniokwadratowego, grubości warstw oraz parametry oscylatorów wyznaczone na drodze analizy pomiarów elipsometrycznych.

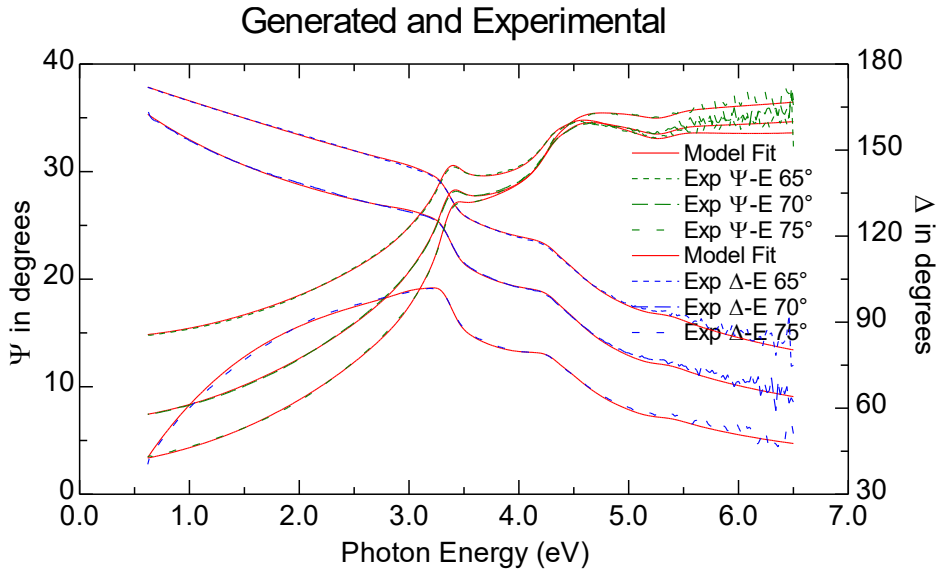


Rys. D2.1. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_0h

Tabela D2.1. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_0h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,19
	d_{EMA} (nm)	$10,40 \pm 0,02$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 1,17$
Gauss	$A_{G_1}()$	$4,63 \pm 0,96$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,31 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,95 \pm 0,07$
Gauss	$A_{G_2}()$	$3,47 \pm 0,68$
	$E_{G_2}(eV)$	$3,23 \pm 0,19$
	$Br_{G_2}(eV)$	$1,84 \pm 0,38$
Gauss	$A_{G_3}()$	$5,10 \pm 0,28$
	$E_{G_3}(eV)$	$4,12 \pm 0,36$
	$Br_{G_3}(eV)$	$7,32 \pm 2,39$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	310 ± 163
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

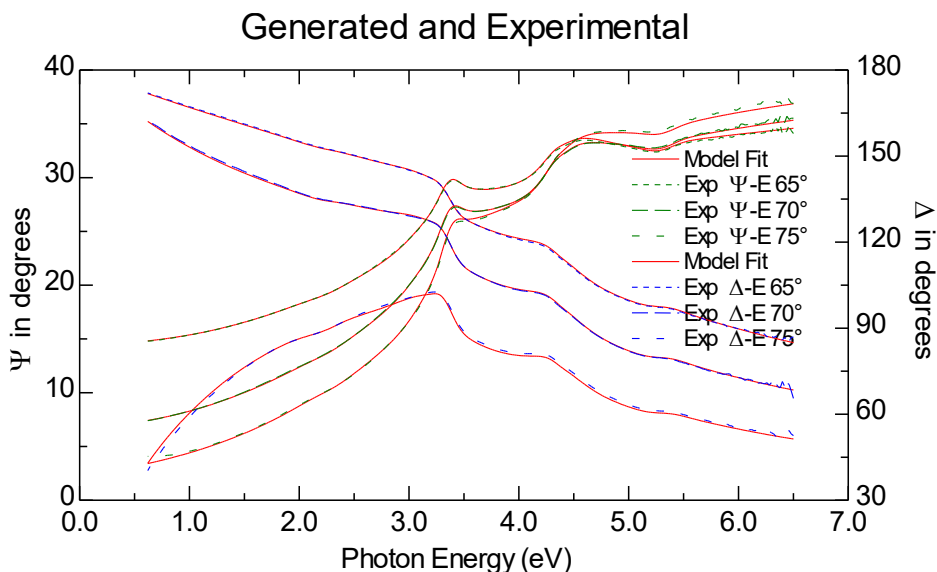


Rys. D2.2. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_0h

Tabela D2.2. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_0h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,36
	d_{EMA} (nm)	$12,47 \pm 0,29$
Gauss	$A_{G_1}()$	$1,28 \pm 0,30$
	$E_{G_1}(eV)$	$3,64 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$1,26 \pm 0,10$
Gauss	$A_{G_2}()$	$4,76 \pm 0,34$
	$E_{G_2}(eV)$	$5,66 \pm 0,10$
	$Br_{G_2}(eV)$	$3,80 \pm 0,07$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	26 ± 8
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

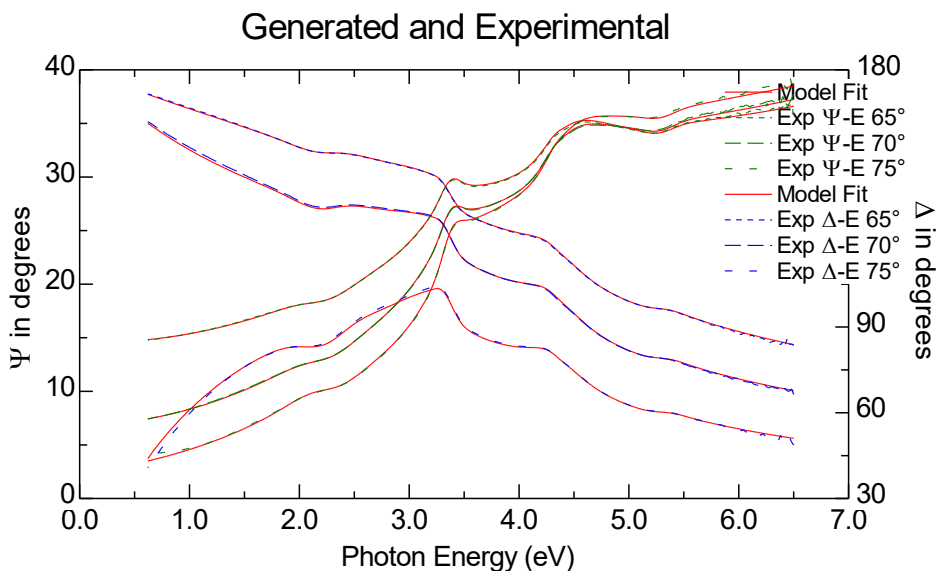


Rys. D2.3. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_400C

Tabela D2.3. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_400C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	3,74
	d_{EMA} (nm)	$11,60 \pm 0,20$
	ε_{∞}	$1,64 \pm 0,51$
Gauss	$A_{G_1}()$	$0,73 \pm 0,22$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,18 \pm 0,03$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,32 \pm 0,06$
Gauss	$A_{G_2}()$	$2,32 \pm 0,27$
	$E_{G_2}(eV)$	$3,66 \pm 0,05$
	$Br_{G_2}(eV)$	$1,90 \pm 0,09$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,84 \pm 0,13$
	$E_{G_3}(eV)$	$5,56 \pm 0,43$
	$Br_{G_3}(eV)$	$6,60 \pm 0,93$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	0 ± 69
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

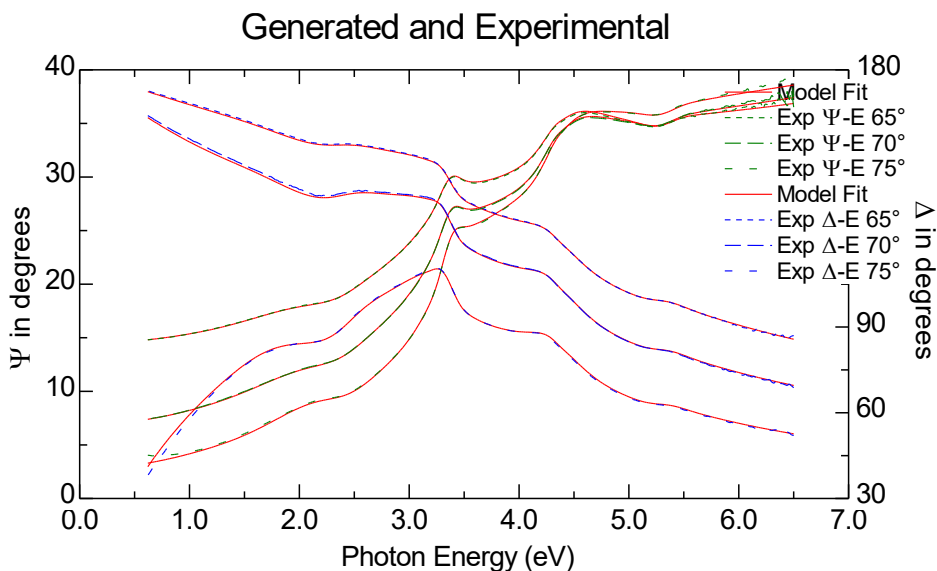


Rys. D2.4. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_500C

Tabela D2.4. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_500C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	4,14
	d_{EMA} (nm)	$11,84 \pm 0,05$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,44$
Gauss	$A_{G_1}()$	$3,00 \pm 0,16$
	$E_{G_1}(eV)$	$1,97 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,58 \pm 0,03$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,33 \pm 0,08$
	$E_{G_2}(eV)$	$3,04 \pm 0,04$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,61 \pm 0,16$
Gauss	$A_{G_3}()$	$3,74 \pm 7,86$
	$E_{G_3}(eV)$	$3,61 \pm 9,77$
	$Br_{G_3}(eV)$	$9,85 \pm 10,50$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	125 ± 83
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

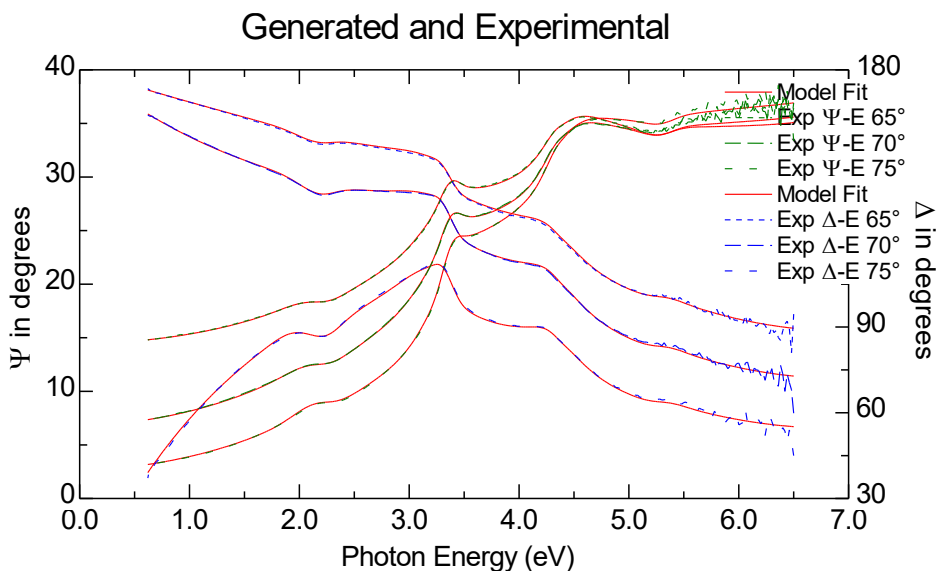


Rys. D2.5. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_600C

Tabela D2.5. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_600C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	4,65
	d_{EMA} (nm)	$10,29 \pm 0,04$
	ε_{∞}	$2,25 \pm 0,55$
Gauss	$A_{G_1}()$	$4,07 \pm 0,17$
	$E_{G_1}(eV)$	$1,87 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,86 \pm 0,04$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,59 \pm 0,10$
	$E_{G_2}(eV)$	$3,02 \pm 0,03$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,69 \pm 0,11$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,79 \pm 0,25$
	$E_{G_3}(eV)$	$6,07 \pm 0,61$
	$Br_{G_3}(eV)$	$9,48 \pm 5,97$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	0 ± 129
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

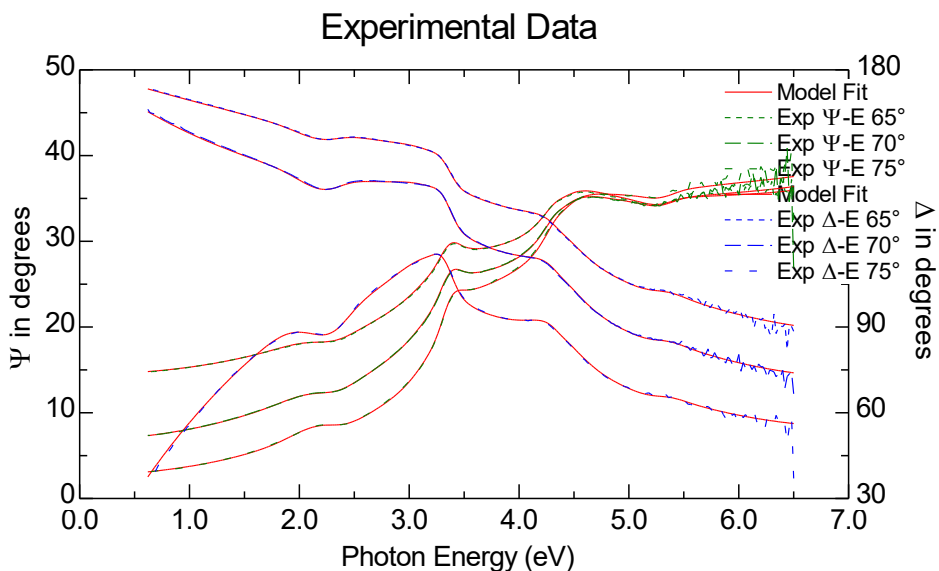


Rys. D2.6. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki A_700C

Tabela D2.6. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki A_700C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,58
	d_{EMA} (nm)	$9,26 \pm 0,03$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,46$
Gauss	$A_{G_1}()$	$4,85 \pm 33,80$
	$E_{G_1}(eV)$	$1,43 \pm 11,60$
	$Br_{G_1}(eV)$	$5,06 \pm 7,87$
Gauss	$A_{G_2}()$	$3,59 \pm 0,05$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,00 \pm 0,00$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,43 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,73 \pm 0,76$
	$E_{G_3}(eV)$	$5,73 \pm 0,10$
	$Br_{G_3}(eV)$	$2,42 \pm 0,36$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	194 ± 59
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

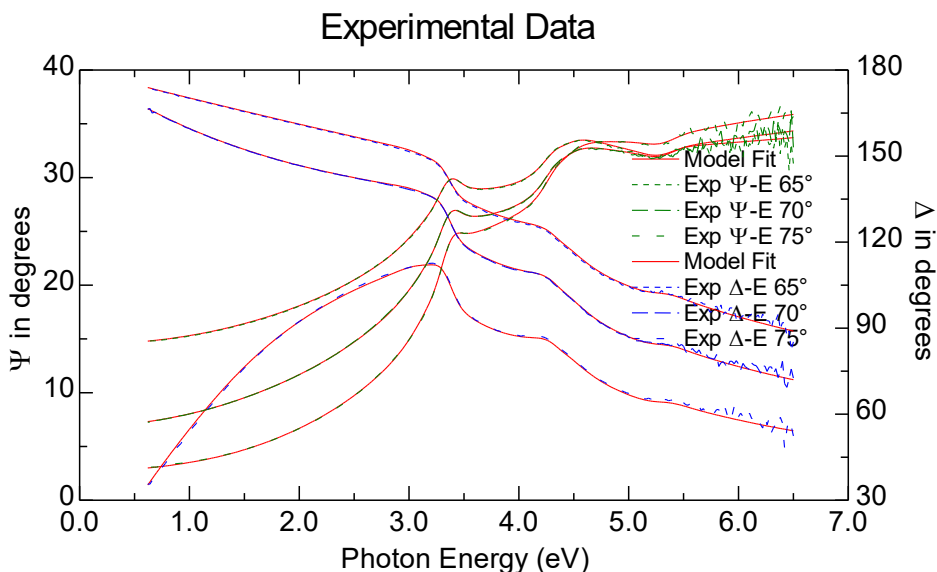


Rys. D2.7. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_8h

Tabela D2.7. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_8h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	1,69
	d_{EMA} (nm)	$8,70 \pm 0,02$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,37$
Gauss	$A_{G_1}()$	$4,39 \pm 45,70$
	$E_{G_1}(eV)$	$1,43 \pm 16,50$
	$Br_{G_1}(eV)$	$6,06 \pm 8,83$
Gauss	$A_{G_2}()$	$4,05 \pm 0,09$
	$E_{G_2}(eV)$	$1,98 \pm 0,00$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,54 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_3}()$	$1,87 \pm 0,52$
	$E_{G_3}(eV)$	$5,94 \pm 0,15$
	$Br_{G_3}(eV)$	$2,53 \pm 0,38$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	$193,99 \pm 47,30$
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

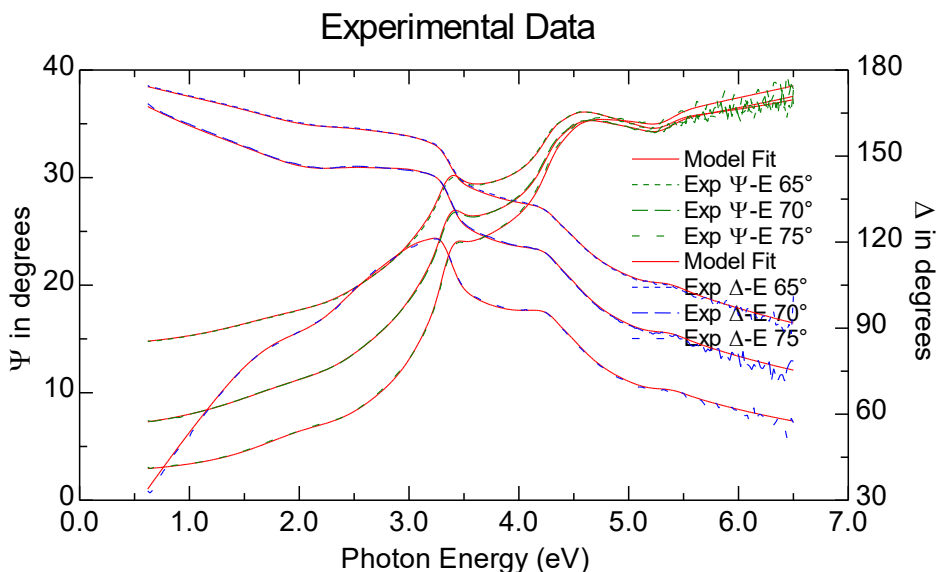


Rys. D2.8. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_400C

Tabela D2.8. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_400C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	1,98
	d_{EMA} (nm)	$7,81 \pm 0,04$
Gauss	$A_{G_1}()$	$5,34 \pm 0,23$
	$E_{G_1}(eV)$	$3,34 \pm 0,01$
	$Br_{G_1}(eV)$	$1,49 \pm 0,04$
Gauss	$A_{G_2}()$	$3,81 \pm 0,27$
	$E_{G_2}(eV)$	$4,17 \pm 0,52$
	$Br_{G_2}(eV)$	$6,40 \pm 1,16$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	0 ± 18
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

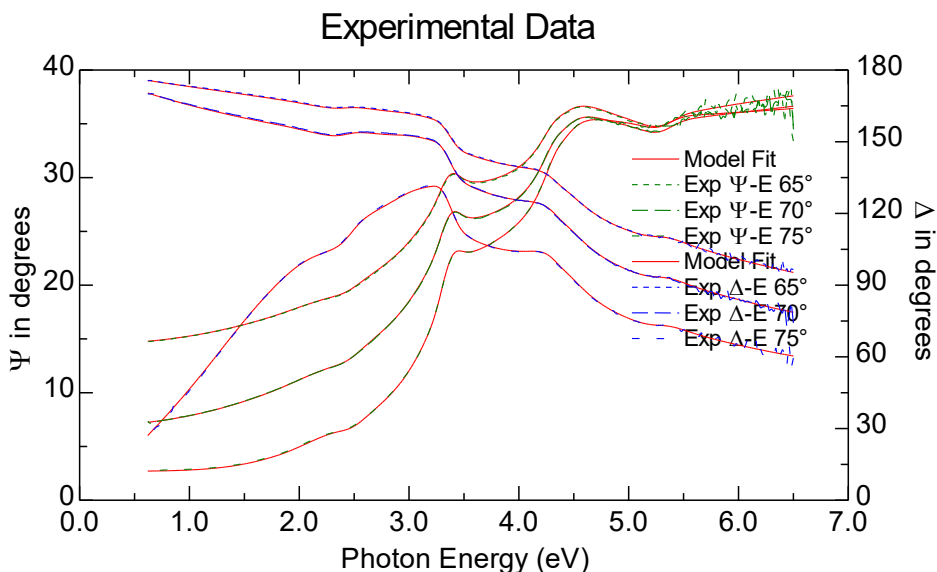


Rys. D2.9. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_500C

Tabela D2.9. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_500C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	1,73
	d_{EMA} (nm)	$7,25 \pm 0,03$
Gauss	$A_{G_1}()$	$14,87 \pm 68,60$
	$E_{G_1}(eV)$	$0,63 \pm 2,94$
	$Br_{G_1}(eV)$	$9,74 \pm 0,57$
Gauss	$A_{G_2}()$	$2,82 \pm 0,09$
	$E_{G_2}(eV)$	$1,80 \pm 0,01$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,86 \pm 0,02$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	244 ± 5
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

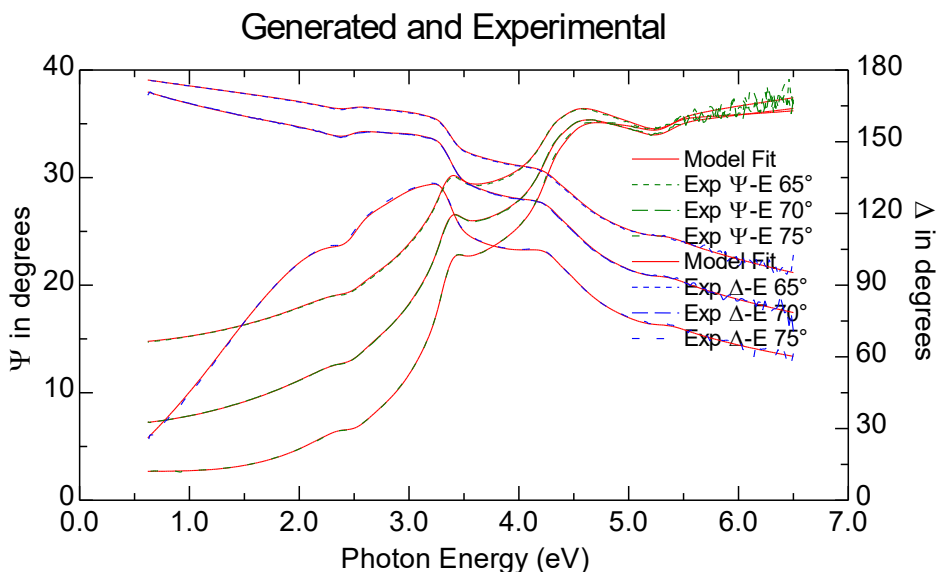


Rys. D2.10. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_600C

Tabela D2.10. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_600C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,10
	d_{EMA} (nm)	$5,64 \pm 0,36$
	ϵ_{∞}	$1,67 \pm 0,50$
Gauss	$A_{G_1}()$	$1,52 \pm 0,55$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,29 \pm 0,03$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,35 \pm 0,02$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,50 \pm 0,11$
	$E_{G_2}(eV)$	$3,02 \pm 0,03$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,85 \pm 0,07$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,21 \pm 0,36$
	$E_{G_3}(eV)$	$6,41 \pm 0,56$
	$Br_{G_3}(eV)$	$7,21 \pm 1,14$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	0 ± 71
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

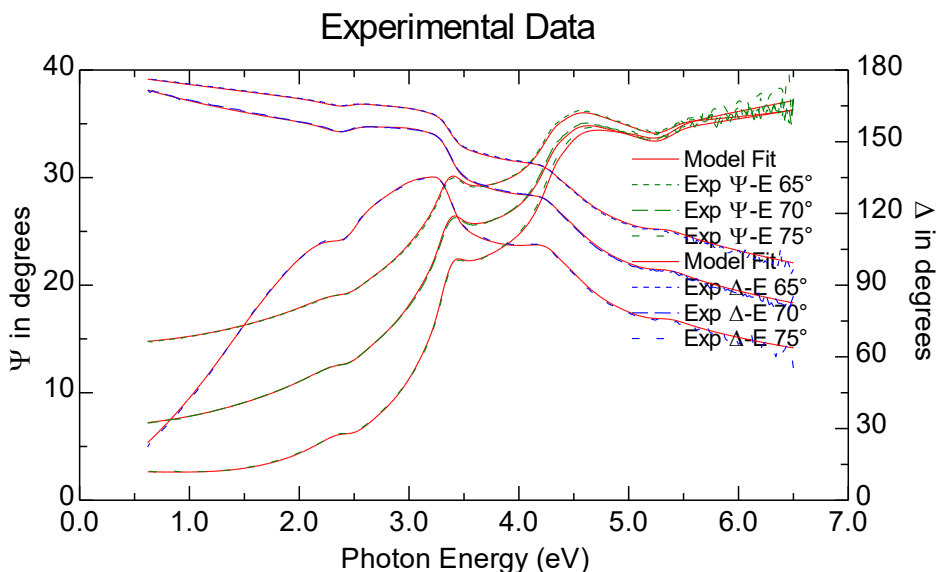


Rys. D2.11. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki B_700C

Tabela D2.11. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki B_700C

oscylator	parametr	wartość
	MSE	1,44
	d_{EMA} (nm)	$5,12 \pm 0,13$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,36$
Gauss	$A_{G_1}()$	$2,50 \pm 0,35$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,31 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,31 \pm 0,02$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,68 \pm 0,03$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,93 \pm 0,02$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,90 \pm 0,08$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,90 \pm 0,39$
	$E_{G_3}(eV)$	$6,90 \pm 0,94$
	$Br_{G_3}(eV)$	$8,65 \pm 2,22$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	0 ± 88
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

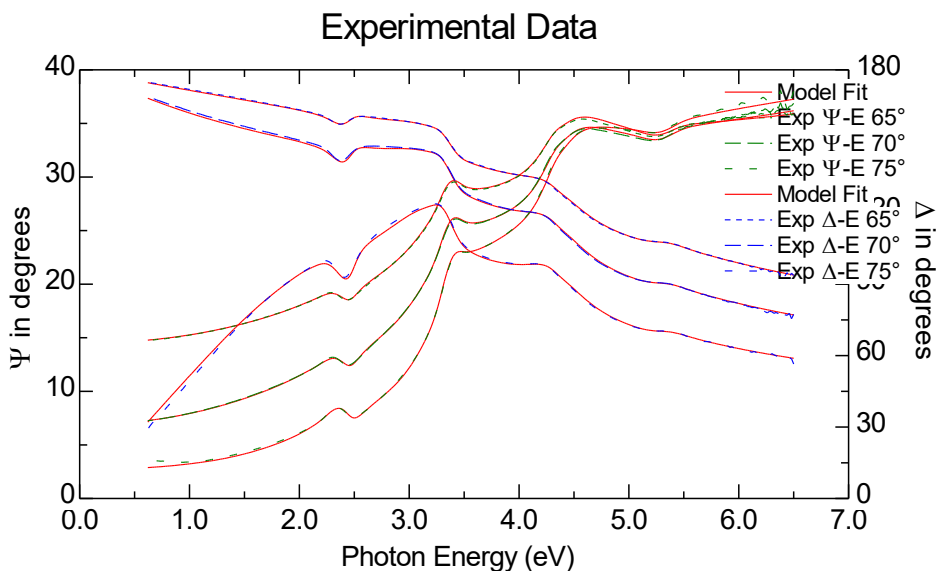


Rys. D2.12. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_8h

Tabela D2.12. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_8h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,20
	d_{EMA} (nm)	$4,21 \pm 0,02$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,45$
Gauss	$A_{G_1}()$	$4,09 \pm 13,70$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,20 \pm 8,54$
	$Br_{G_1}(eV)$	$7,99 \pm 5,52$
Gauss	$A_{G_2}()$	$3,13 \pm 0,08$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,28 \pm 0,01$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,32 \pm 0,01$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	103 ± 60
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

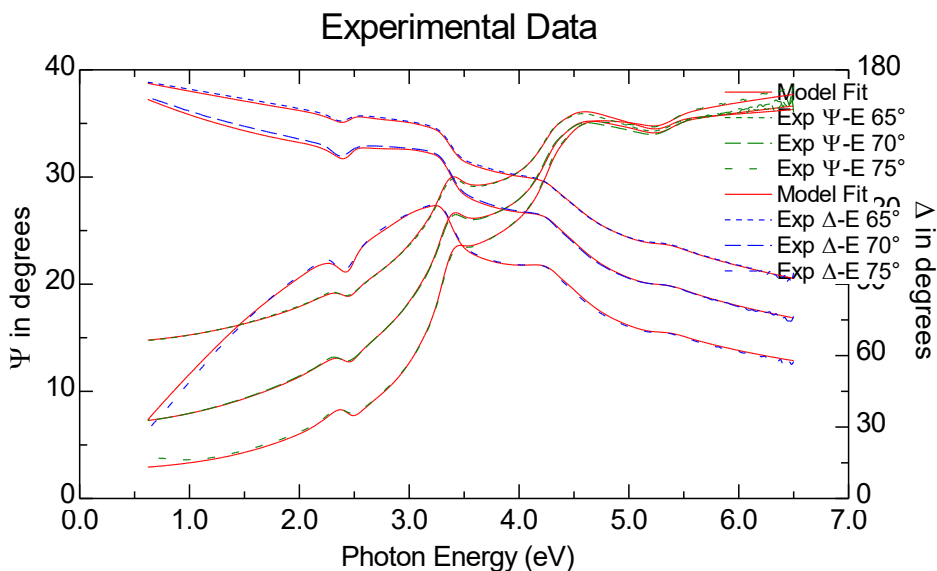


Rys. D2.13. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_025h

Tabela D2.13. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_025h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	3,61
	d_{EMA} (nm)	$7,03 \pm 0,07$
	ϵ_{∞}	$1,00 \pm 0,37$
Gauss	$A_{G_1}()$	$4,74 \pm 0,25$
	E_{G_1} (eV)	$2,29 \pm 0,01$
	Br_{G_1} (eV)	$0,24 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,56 \pm 0,08$
	E_{G_2} (eV)	$2,71 \pm 0,07$
	Br_{G_2} (eV)	$0,99 \pm 0,18$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,56 \pm 1,45$
	E_{G_3} (eV)	$4,03 \pm 3,29$
	Br_{G_3} (eV)	$9,02 \pm 5,47$
Pole #1	A_{P_1} (eV ²)	77 ± 60
	E_{P_1} (eV)	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

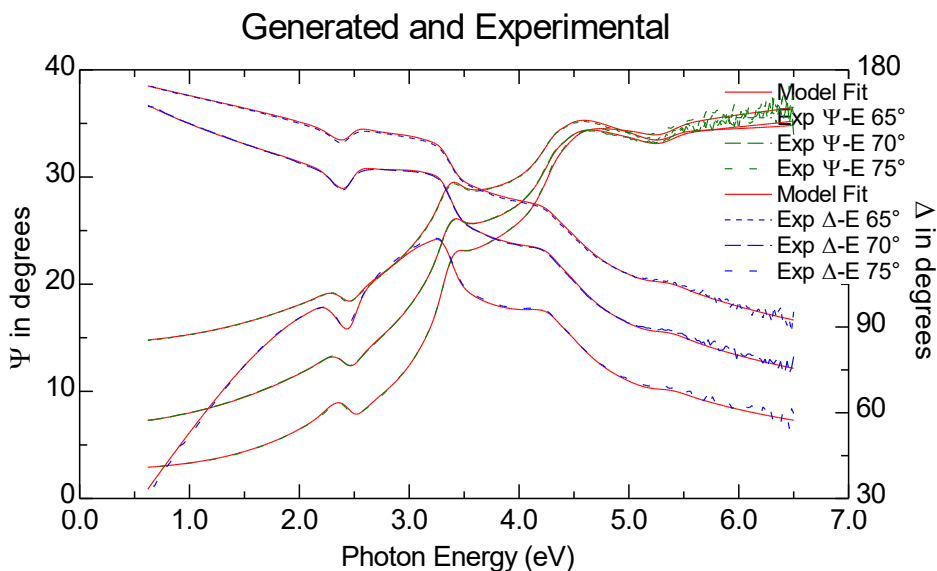


Rys. D2.14. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_05h

Tabela D2.14. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_05h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	6,47
	d_{EMA} (nm)	$7,17 \pm 0,20$
	ε_{∞}	$2,00 \pm 1,43$
Gauss	$A_{G_1}()$	$3,30 \pm 0,47$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,33 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,20 \pm 0,02$
Gauss	$A_{G_2}()$	$2,34 \pm 118,00$
	$E_{G_2}(eV)$	$1,38 \pm 68,20$
	$Br_{G_2}(eV)$	$4,64 \pm 64,50$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,26 \pm 3,28$
	$E_{G_3}(eV)$	$6,75 \pm 7,72$
	$Br_{G_3}(eV)$	$6,09 \pm 35,90$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	0 ± 408
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

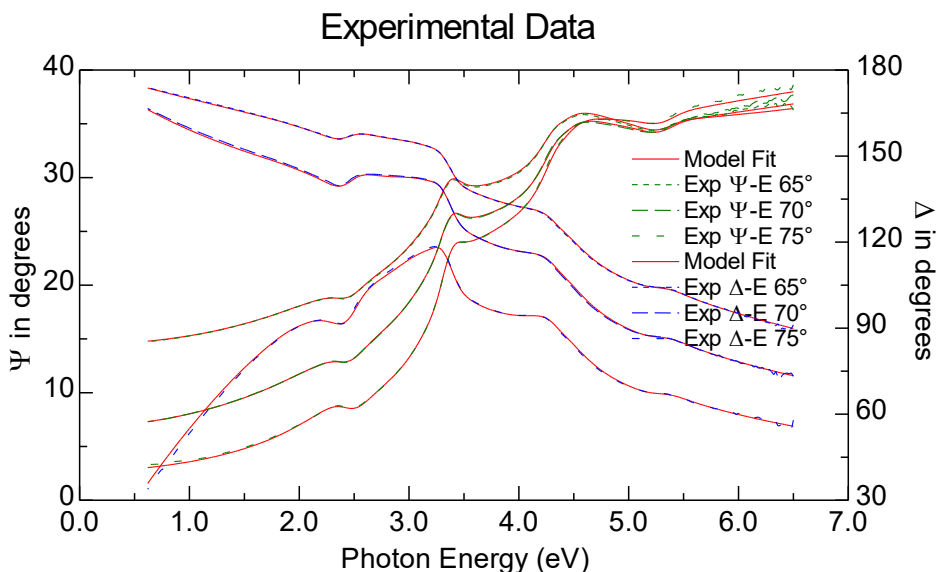


Rys. D2.15. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_1h

Tabela D2.15. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_1h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	1,90
	d_{EMA} (nm)	$7,61 \pm 0,03$
	ε_{∞}	$1 \pm 0,26$
Gauss	$A_{G_1}()$	$5,41 \pm 0,10$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,27 \pm 0,00$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,27 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,97 \pm 0,04$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,72 \pm 0,02$
	$Br_{G_2}(eV)$	$1,16 \pm 0,06$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,71 \pm 0,04$
	$E_{G_3}(eV)$	$5,13 \pm 0,09$
	$Br_{G_3}(eV)$	$5,10 \pm 0,20$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	69 ± 34
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

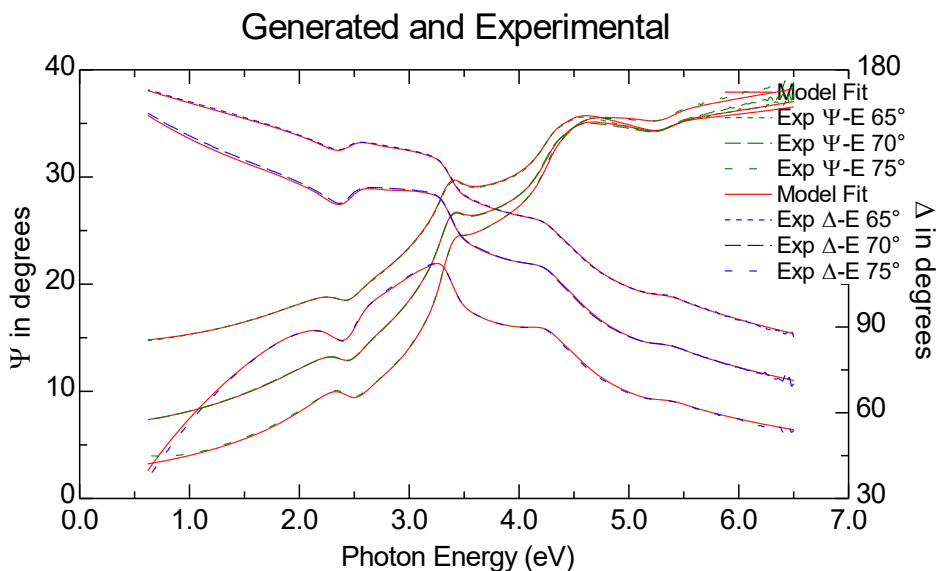


Rys. D2.16. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_2h

Tabela D2.16. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_2h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,77
	d_{EMA} (nm)	$8,63 \pm 0,17$
	ϵ_{∞}	$1,00 \pm 0,24$
Gauss	$A_{G_1}()$	$3,02 \pm 0,35$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,25 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,36 \pm 0,02$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,53 \pm 0,03$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,89 \pm 0,03$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,88 \pm 0,10$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,39 \pm 0,25$
	$E_{G_3}(eV)$	$6,09 \pm 0,32$
	$Br_{G_3}(eV)$	$10,00 \pm 4,16$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	60 ± 58
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

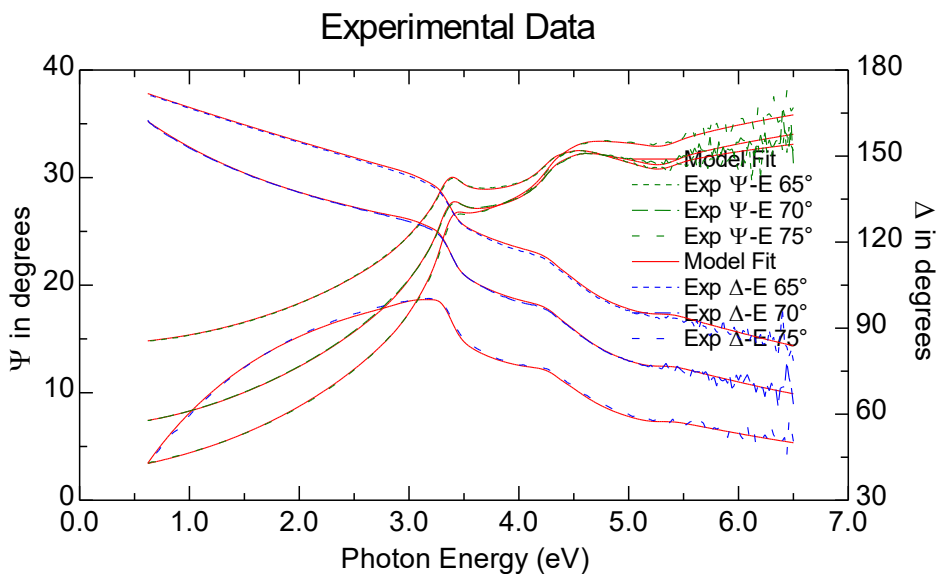


Rys. D2.17. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_4h

Tabela D2.17. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_4h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	3,59
	d_{EMA} (nm)	$10,31 \pm 0,18$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,30$
Gauss	$A_{G_1}()$	$3,57 \pm 0,38$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,23 \pm 0,02$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,36 \pm 0,03$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,51 \pm 0,04$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,84 \pm 0,05$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,93 \pm 0,15$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,34 \pm 0,36$
	$E_{G_3}(eV)$	$5,67 \pm 0,80$
	$Br_{G_3}(eV)$	$10,00 \pm 5,26$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	71 ± 67
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

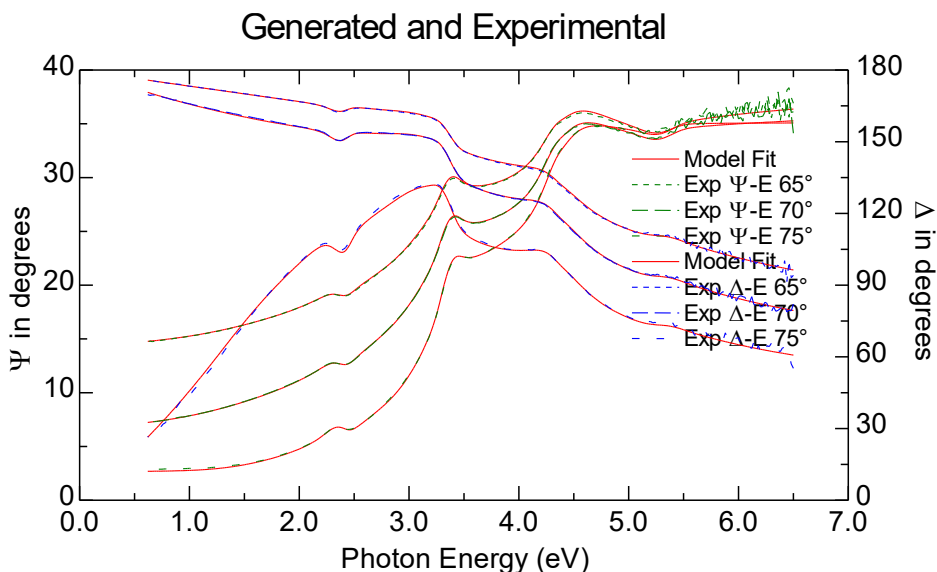


Rys. D2.18. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_025h

Tabela D2.18. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_025h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	1,60
	$d_{EMA} (nm)$	$11,90 \pm 0,06$
Gauss	$A_{G_1} ()$	$5,56 \pm 0,23$
	$E_{G_1} (eV)$	$3,86 \pm 0,02$
	$Br_{G_1} (eV)$	$1,39 \pm 0,03$
Gauss	$A_{G_2} ()$	$2,56 \pm 0,08$
	$E_{G_2} (eV)$	$5,53 \pm 0,33$
	$Br_{G_2} (eV)$	$6,19 \pm 0,62$
Pole #1	$A_{P_1} (eV^2)$	0 ± 15
	$E_{P_1} (eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

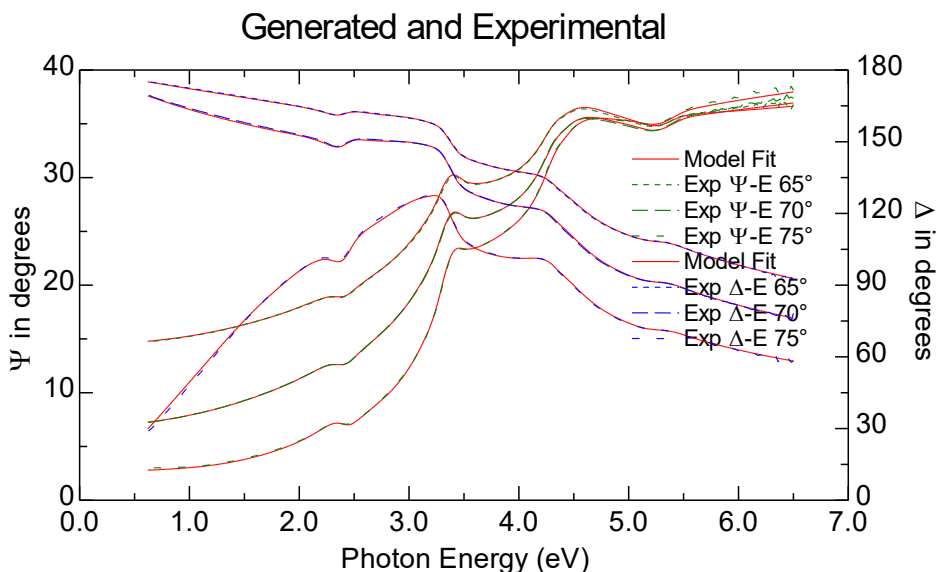


Rys. D2.19. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_05h

Tabela D2.19. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_05h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	3,11
	d_{EMA} (nm)	$4,82 \pm 0,03$
	ε_{∞}	$2,14 \pm 0,84$
Gauss	$A_{G_1}()$	$4,49 \pm 0,12$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,28 \pm 0,01$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,22 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_2}()$	$2,87 \pm 0,21$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,54 \pm 0,17$
	$Br_{G_2}(eV)$	$3,08 \pm 0,56$
Gauss	$A_{G_3}()$	$3,08 \pm 0,30$
	$E_{G_3}(eV)$	$5,64 \pm 0,18$
	$Br_{G_3}(eV)$	$2,80 \pm 0,64$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	0 ± 108
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

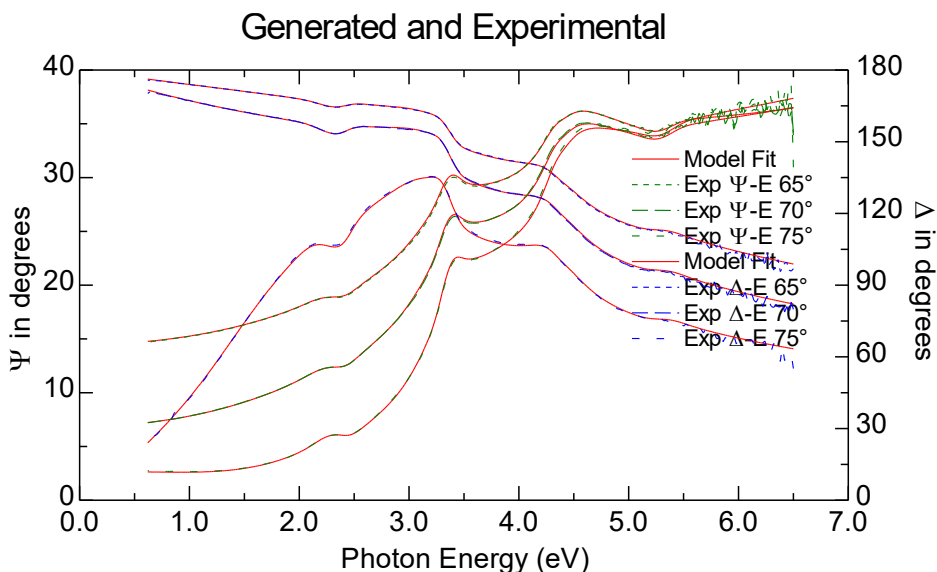


Rys. D2.20. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_1h

Tabela D2.20. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_1h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,96
	d_{EMA} (nm)	$6,16 \pm 0,07$
	ϵ_{∞}	$1,00 \pm 0,32$
Gauss	$A_{G_1}()$	$2,85 \pm 0,17$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,28 \pm 0,01$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,24 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,92 \pm 0,52$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,53 \pm 0,09$
	$Br_{G_2}(eV)$	$2,25 \pm 0,53$
Gauss	$A_{G_3}()$	$2,99 \pm 1,08$
	$E_{G_3}(eV)$	$7,95 \pm 4,93$
	$Br_{G_3}(eV)$	$9,53 \pm 11,10$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	21 ± 242
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

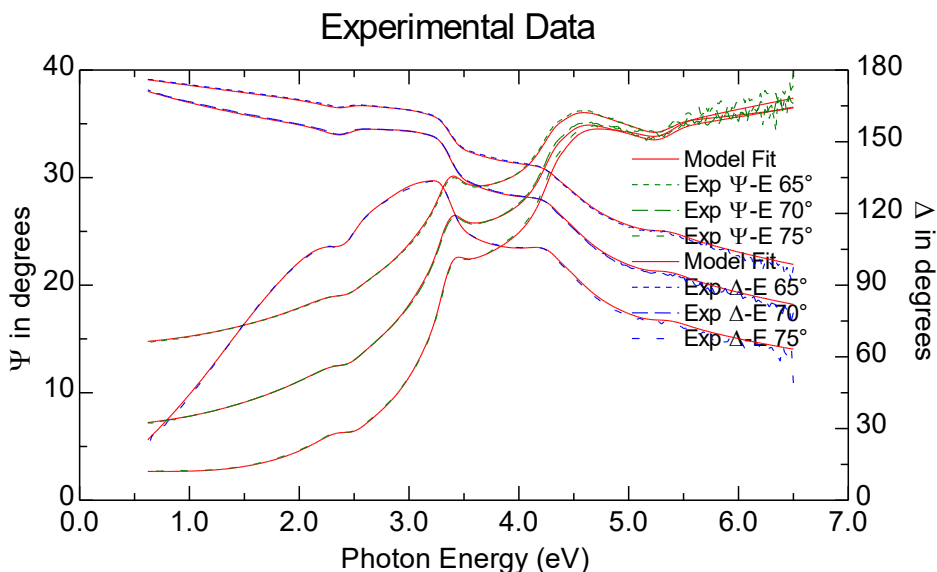


Rys. D2.21. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_2h

Tabela D2.21. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_2h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,08
	d_{EMA} (nm)	$4,09 \pm 0,01$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,53$
Gauss	$A_{G_1}()$	$5,38 \pm 0,07$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,18 \pm 0,00$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,34 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_2}()$	$4,07 \pm 5,11$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,59 \pm 4,02$
	$Br_{G_2}(eV)$	$7,82 \pm 3,51$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	132 ± 70
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

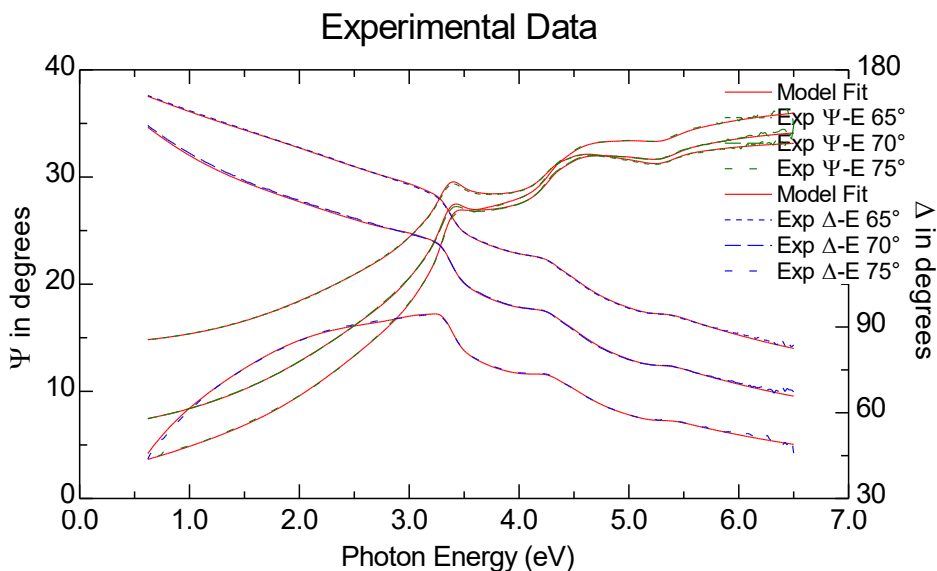


Rys. D2.22. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki D_4h

Tabela D2.22. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki D_4h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,10
	d_{EMA} (nm)	$4,61 \pm 0,02$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,43$
Gauss	$A_{G_1}()$	$3,86 \pm 15,70$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,20 \pm 10,30$
	$Br_{G_1}(eV)$	$8,12 \pm 6,47$
Gauss	$A_{G_2}()$	$3,02 \pm 0,08$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,27 \pm 0,01$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,31 \pm 0,01$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	116 ± 59
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

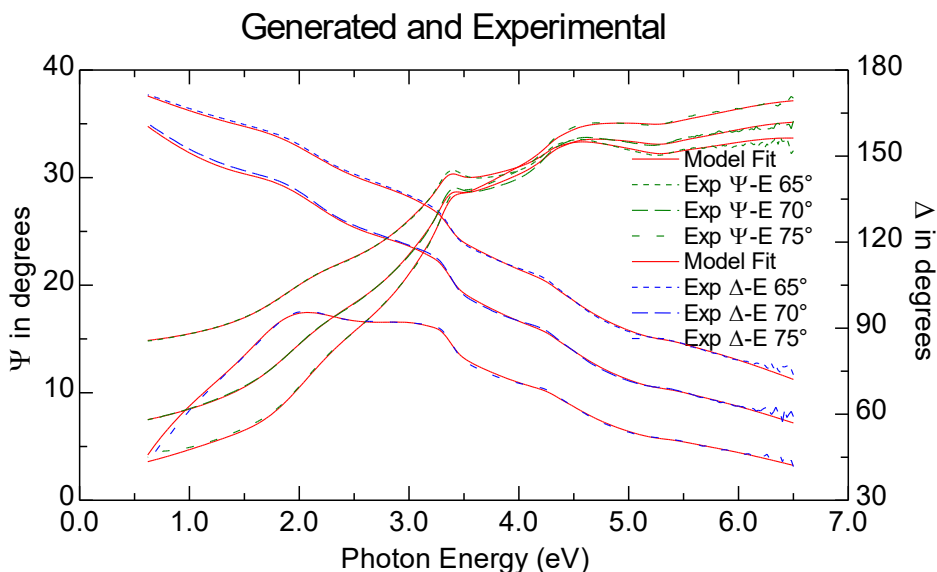


Rys. D2.23. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki AC_400C_4h

Tabela D2.23. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki AC_400C_4h

oscylator	parametr	wartość
	MSE	2,35
	d_{EMA} (nm)	$15,39 \pm 0,35$
	ε_{∞}	$1,00 \pm 0,13$
Gauss	$A_{G_1}()$	$2,55 \pm 0,40$
	$E_{G_1}(eV)$	$3,71 \pm 0,03$
	$Br_{G_1}(eV)$	$1,81 \pm 0,11$
Gauss	$A_{G_2}()$	$2,00 \pm 0,09$
	$E_{G_2}(eV)$	$5,85 \pm 0,17$
	$Br_{G_2}(eV)$	$3,70 \pm 0,81$
Gauss	$A_{G_3}()$	$0,44 \pm 0,06$
	$E_{G_3}(eV)$	$1,37 \pm 0,06$
	$Br_{G_3}(eV)$	$1,47 \pm 0,11$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	345 ± 20
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

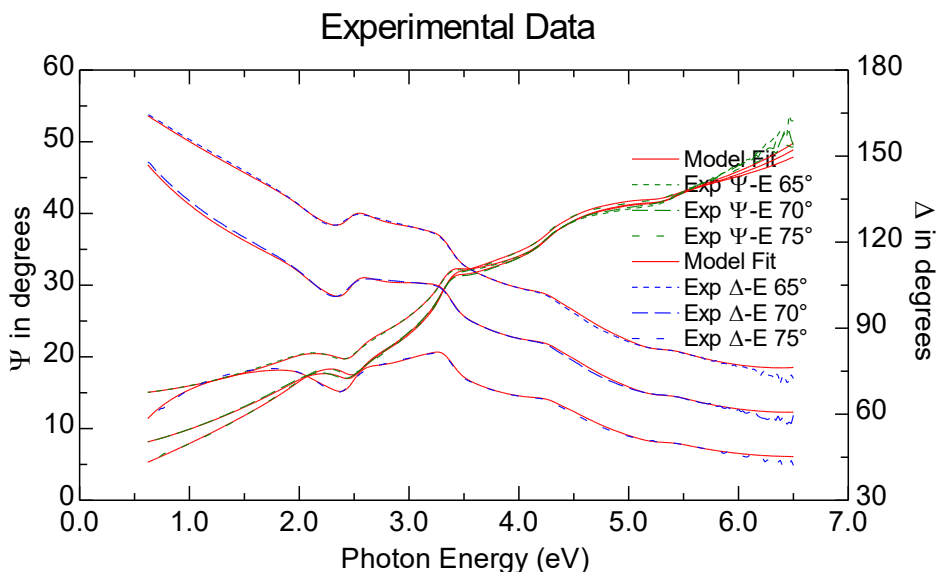


Rys. D2.24. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_0h_HV

Tabela D2.24. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) i Lorentza (A_L , E_L , Br_L) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_0h_HV

oscylator	parametr	wartość
	MSE	5,15
	d_{EMA} (nm)	$3,64 \pm 1,82$
	d (nm)	$10,81 \pm 1,65$
Gauss	$A_G()$	$2,58 \pm 0,41$
	$E_G(eV)$	$2,10 \pm 0,02$
	$Br_G(eV)$	$0,79 \pm 0,03$
Lorentz	$A_{L_1}()$	$3,75 \pm 0,26$
	$E_{L_1}(eV)$	$3,36 \pm 0,03$
	$Br_{L_1}(eV)$	$2,15 \pm 0,16$
Lorentz	$A_{L_2}()$	$0,18 \pm 0,05$
	$E_{L_2}(eV)$	$5,82 \pm 0,09$
	$Br_{L_2}(eV)$	$1,74 \pm 0,44$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	16 ± 7
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

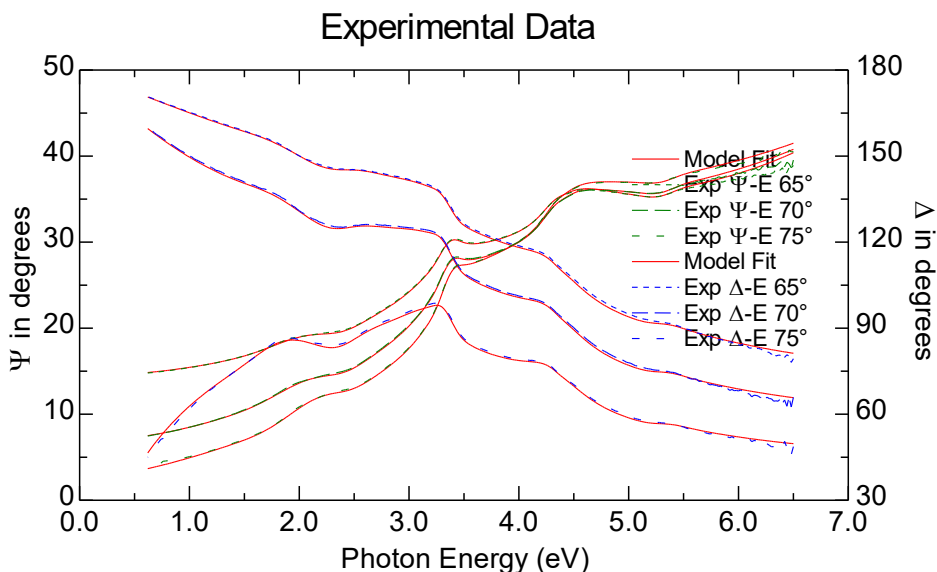


Rys. D2.25. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki C_025h_HV

Tabela D2.25. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) i Lorentza (A_L , E_L , Br_L) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki C_025h_HV

oscylator	parametr	wartość
	MSE	3,49
	d_{EMA} (nm)	$27,25 \pm 0,10$
Gauss	$A_{G_1}()$	$2,03 \pm 0,06$
	$E_{G_1}(eV)$	$2,29 \pm 0,00$
	$Br_{G_1}(eV)$	$0,31 \pm 0,01$
Gauss	$A_{G_2}()$	$0,52 \pm 0,02$
	$E_{G_2}(eV)$	$2,77 \pm 0,02$
	$Br_{G_2}(eV)$	$0,92 \pm 0,05$
Lorentz	$A_L()$	$1,34 \pm 0,02$
	$E_L(eV)$	$5,82 \pm 0,03$
	$Br_L(eV)$	$4,41 \pm 0,09$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	154 ± 3
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.



Rys. D2.26. Zmierzone i obliczone azymuty elipsometryczne Ψ i Δ dla próbki AC_400C_4h_HV

Tabela D2.26. Wartość błędu średniokwadratowego (MSE), grubość warstwy nanostruktury w modelu BEMA (d_{EMA}), parametry oscylatorów Gaussa (A_G , E_G , Br_G) i Lorentza (A_L , E_L , Br_L) oraz Pole (A_{P_1} , E_{P_1}) dla próbki AC_400C_4h_HV

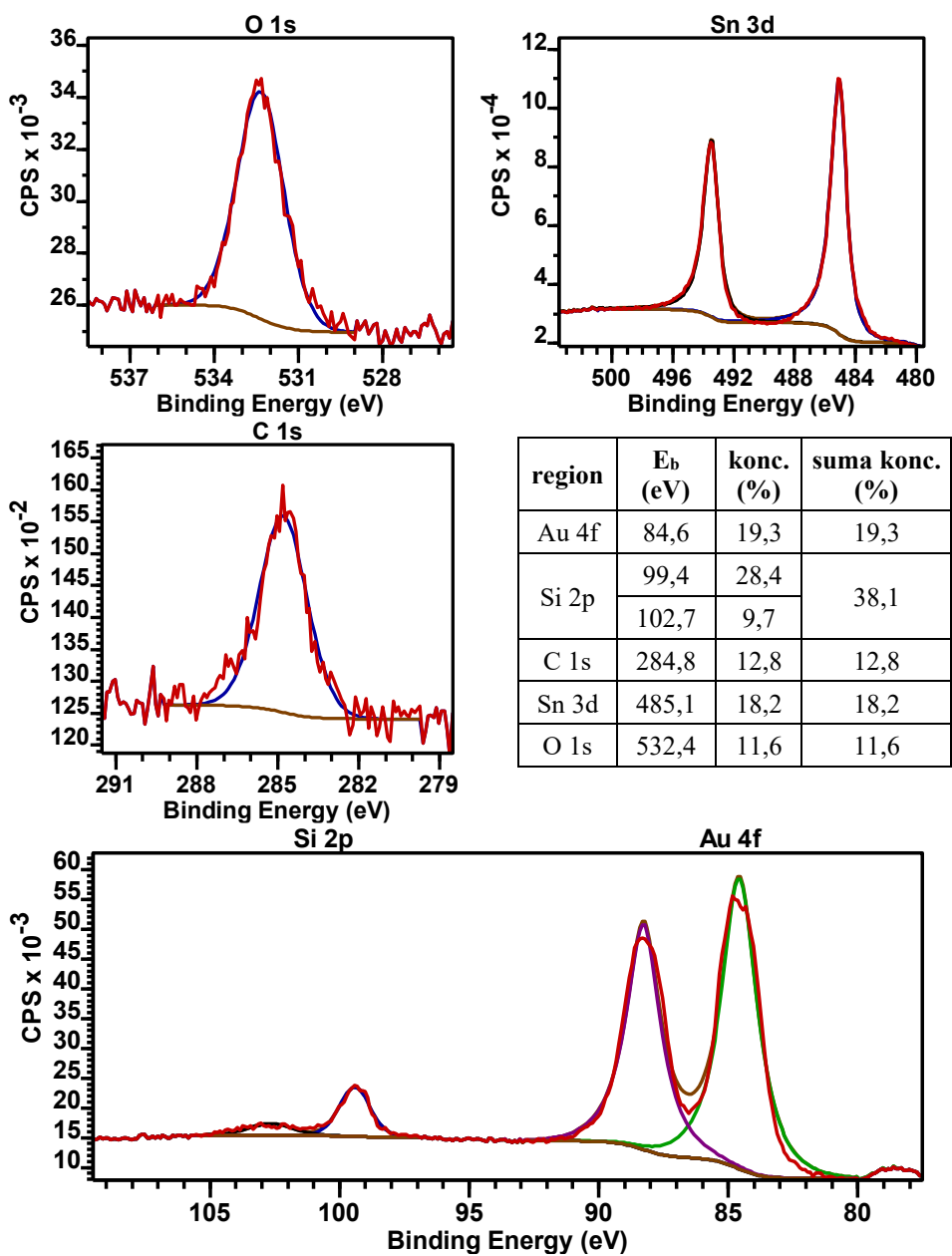
oscylator	parametr	wartość
	MSE	4,23
	d_{EMA} (nm)	$10,29 \pm 2,72$
	d (nm)	$3,73 \pm 2,97$
Gauss	$A_G()$	$3,85 \pm 1,30$
	$E_G(eV)$	$1,99 \pm 0,01$
	$Br_G(eV)$	$0,69 \pm 0,02$
Lorentz	$A_{L_1}()$	$0,64 \pm 0,23$
	$E_{L_1}(eV)$	$2,95 \pm 0,04$
	$Br_{L_1}(eV)$	$1,42 \pm 0,23$
Lorentz	$A_{L_1}()$	$1,42 \pm 0,49$
	$E_{L_1}(eV)$	$5,38 \pm 0,06$
	$Br_{L_1}(eV)$	$4,00 \pm 0,35$
Pole #1	$A_{P_1}(eV^2)$	236 ± 55
	$E_{P_1}(eV)$	$11^{(1)}$

⁽¹⁾ Parametr stały podczas dopasowywania.

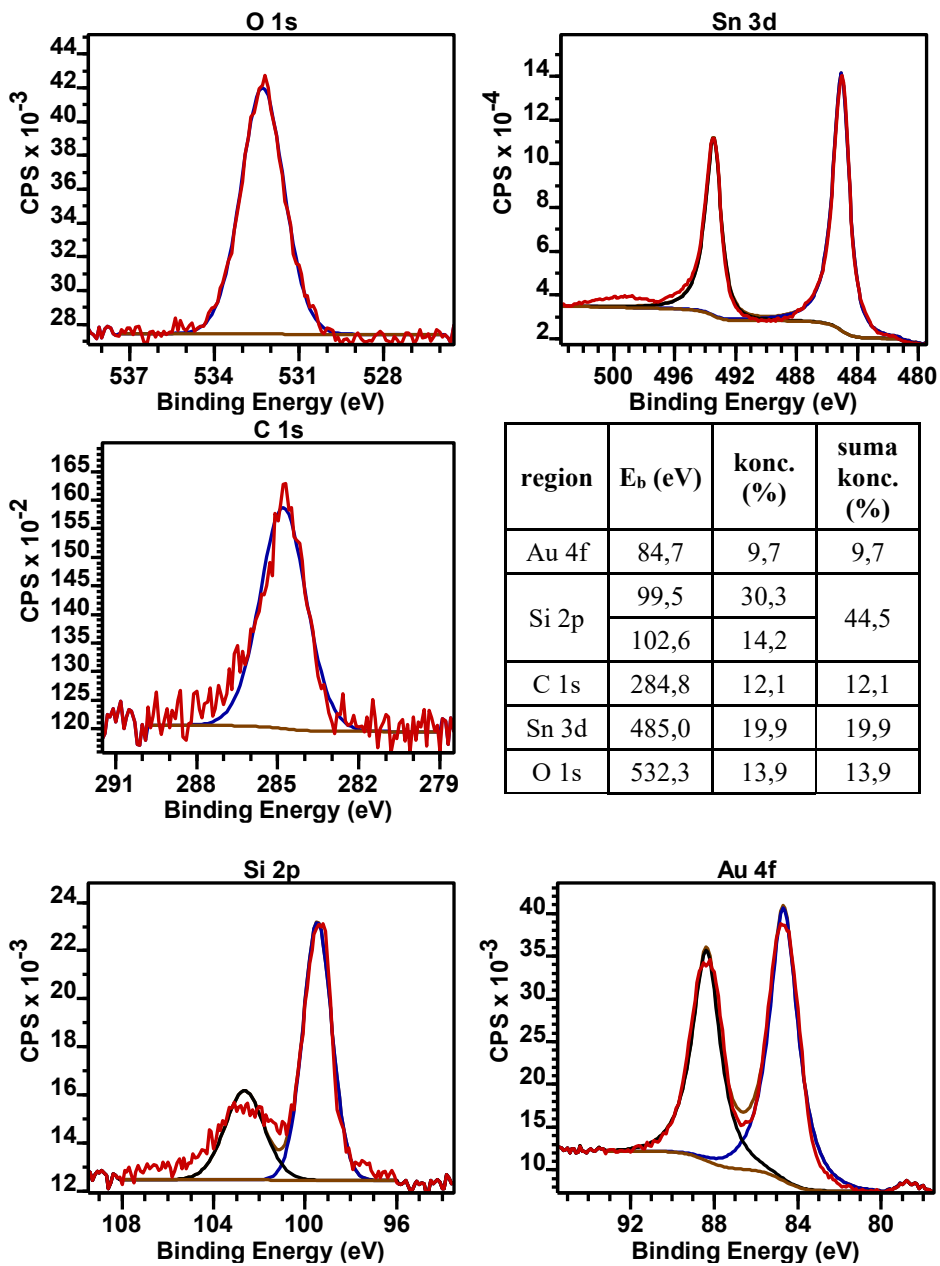
DODATEK 3

WYNIKI BADAŃ UZYSKANYCH METODĄ SPEKTROSKOPII FOTOELEKTRONÓW WZBUDZANYCH PROMIENIOWANIEM RENTGENOWSKIM

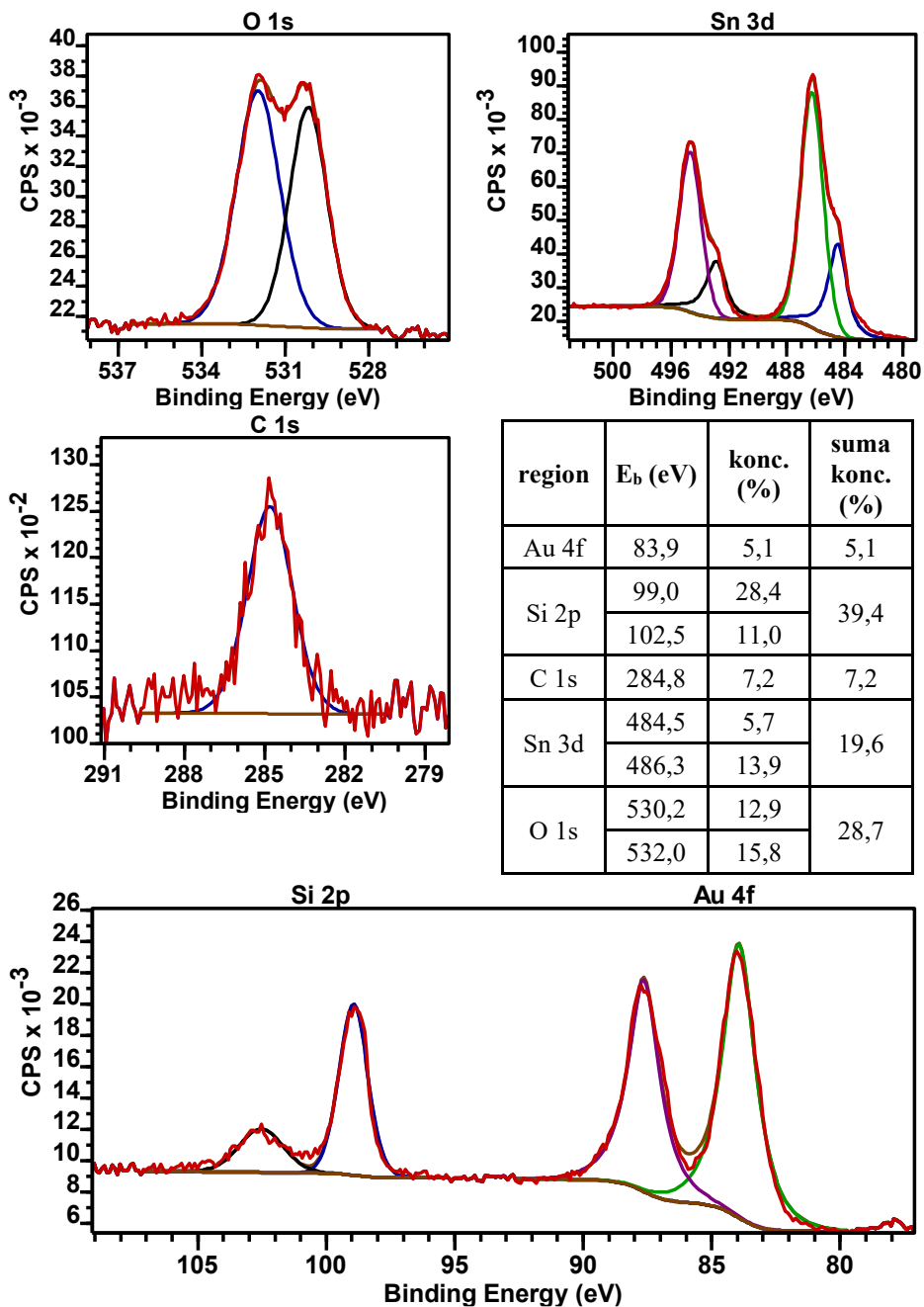
Rys. D3.1 – D3.26 przedstawiają wyniki pomiarów XPS wszystkich próbek oraz wyznaczone na ich podstawie koncentracje poszczególnych pierwiastków.



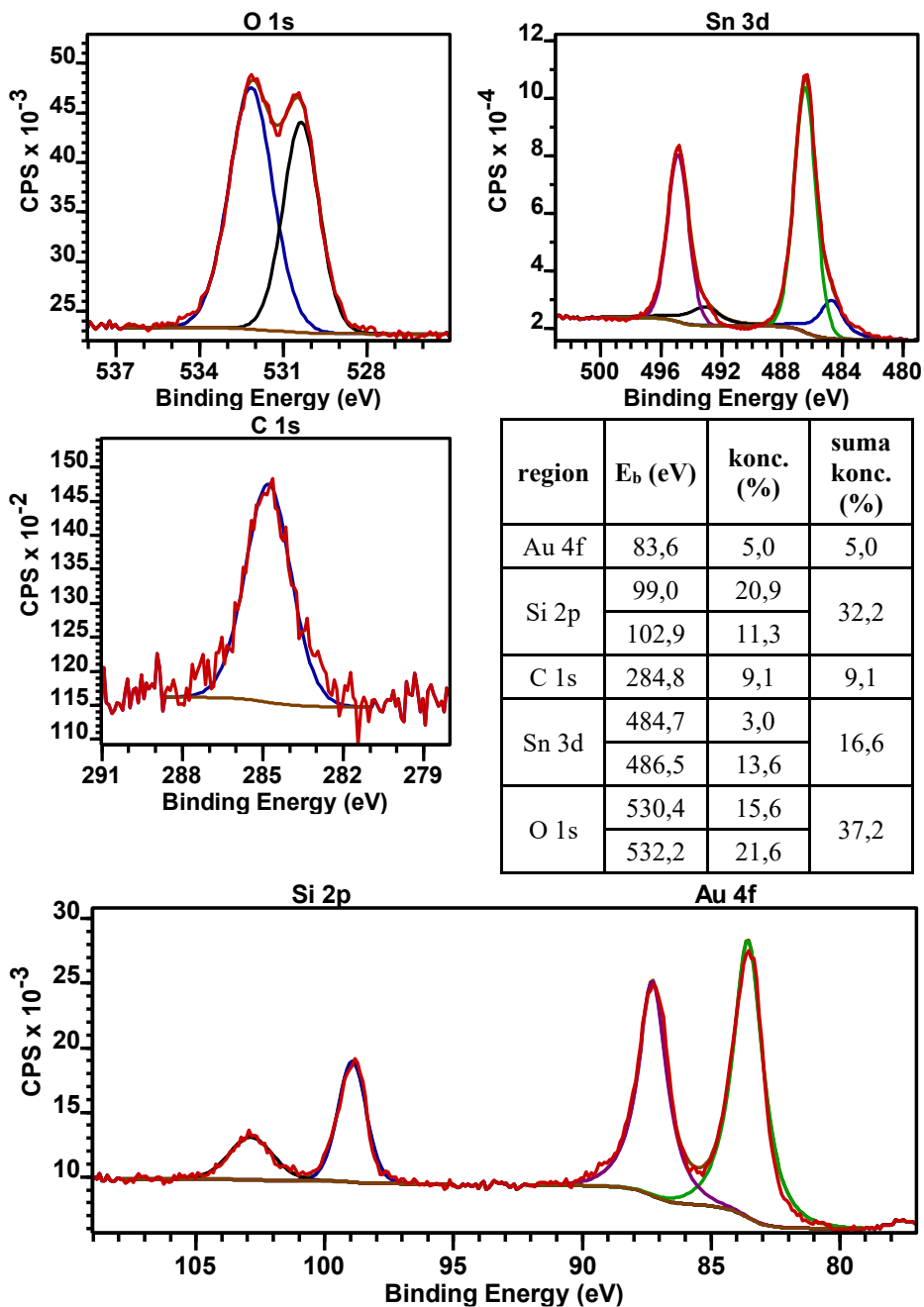
Rys. D3.1. Wyniki pomiaru XPS próbki C_0h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



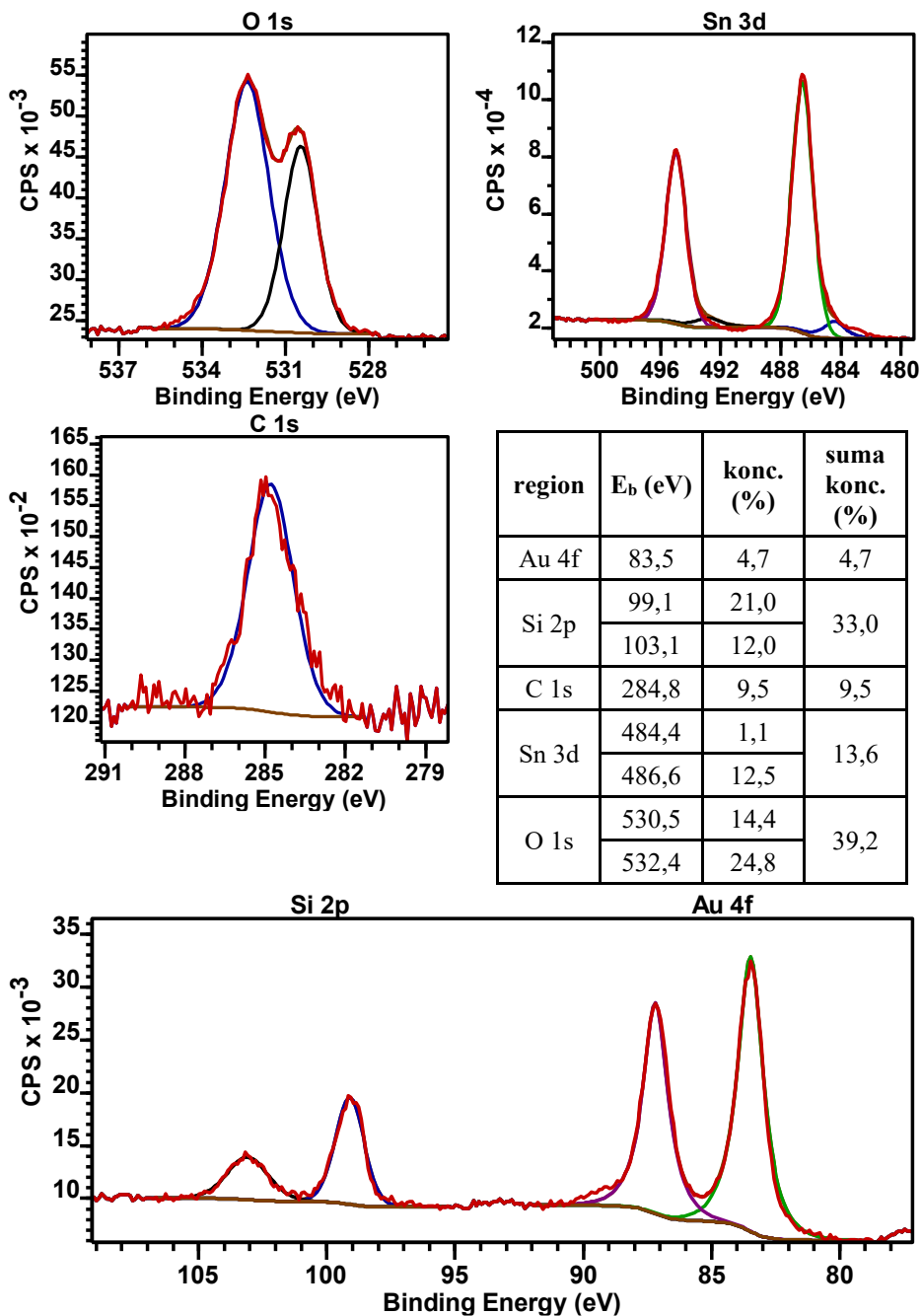
Rys. D3.2. Wyniki pomiaru XPS próbki D_0h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



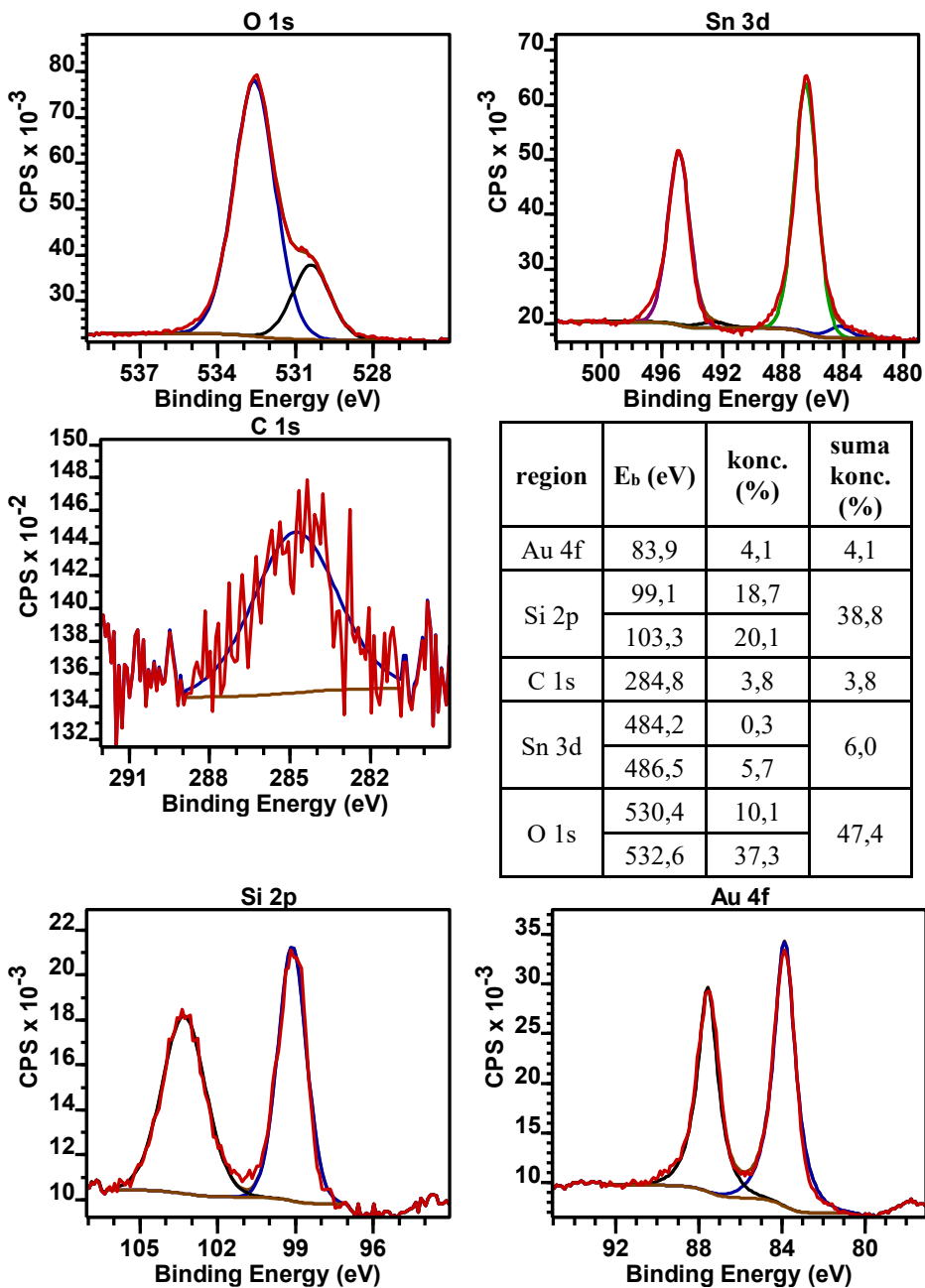
Rys. D3.3. Wyniki pomiaru XPS próbki A_400C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



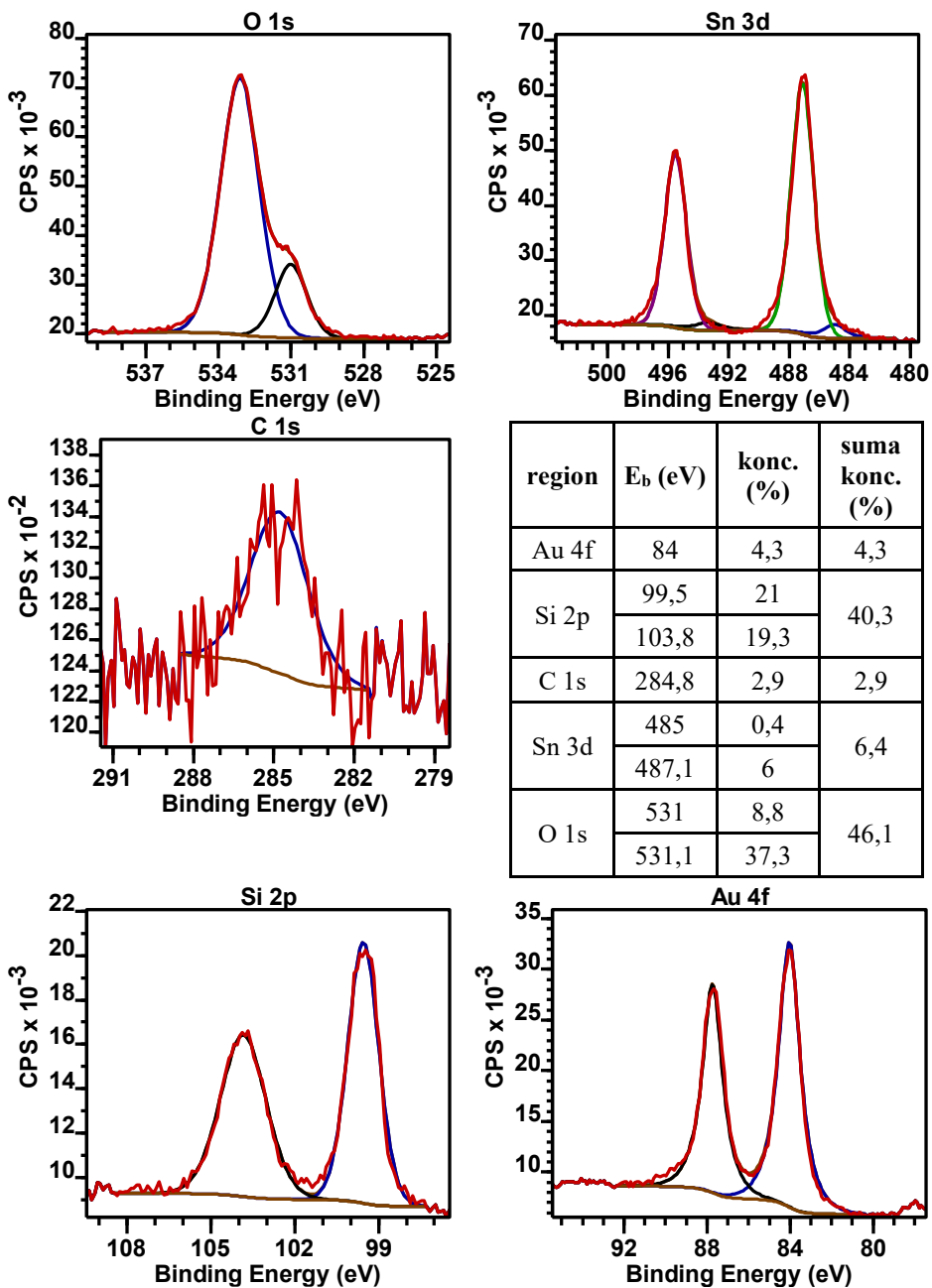
Rys. D3.4. Wyniki pomiaru XPS próbki A_500C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



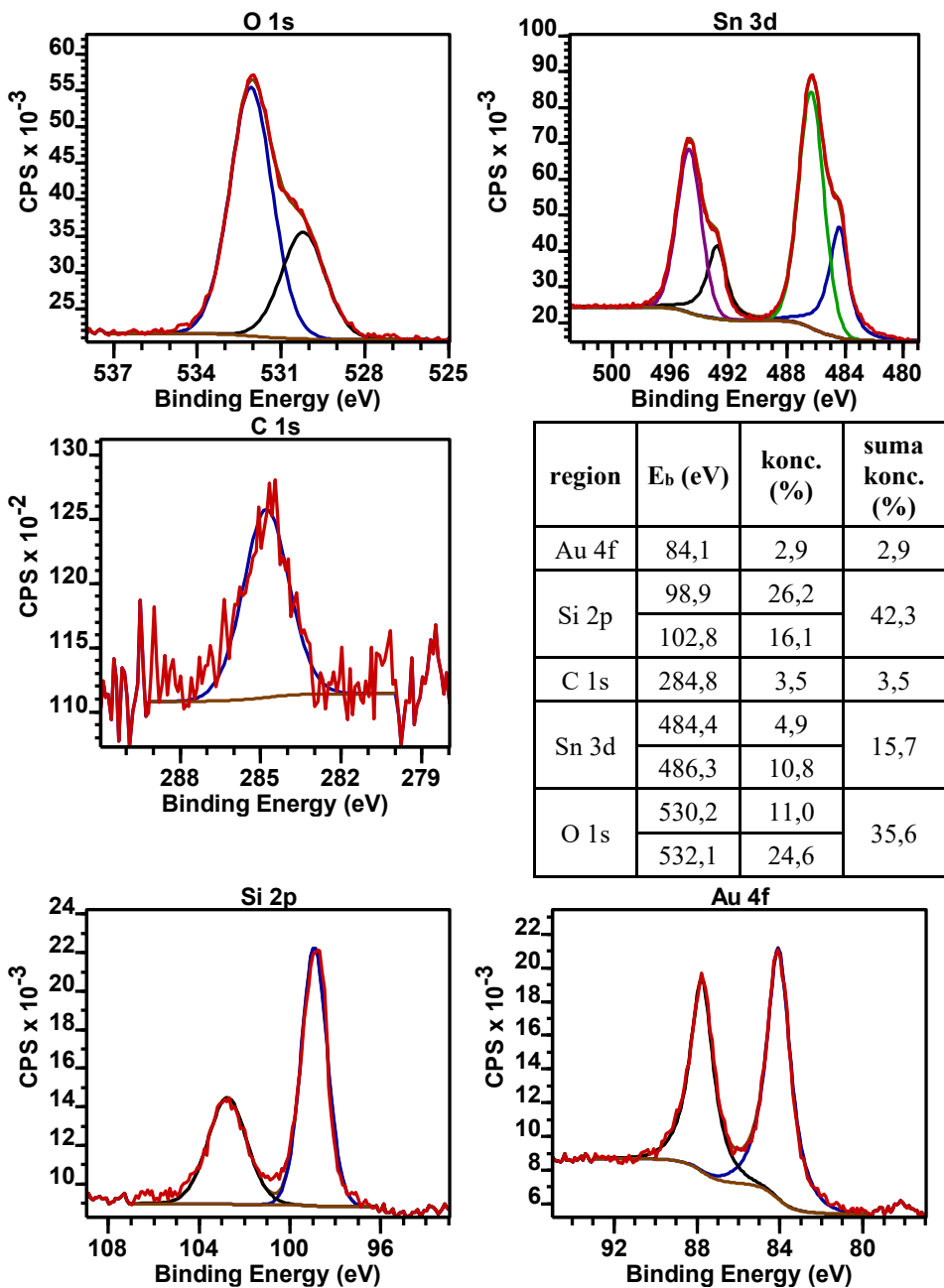
Rys. D3.5. Wyniki pomiaru XPS próbki A_600C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



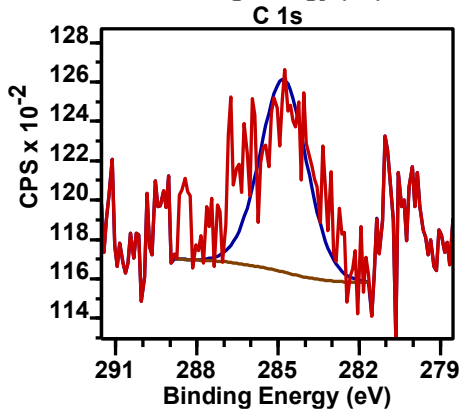
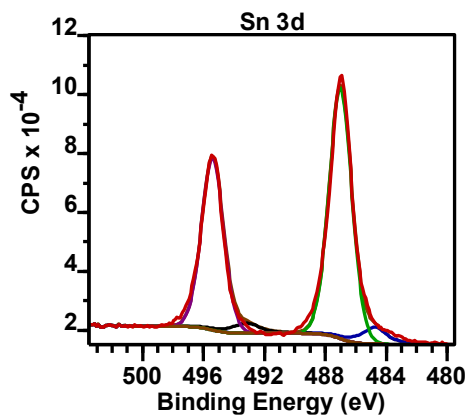
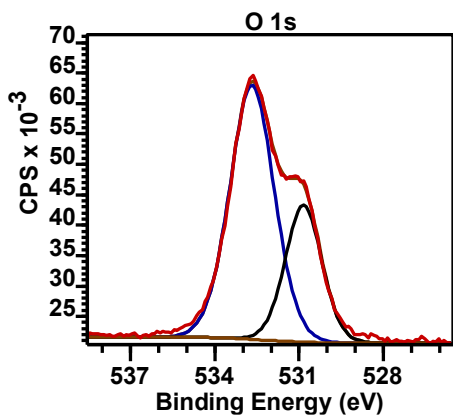
Rys. D3.6. Wyniki pomiaru XPS próbki A_700C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



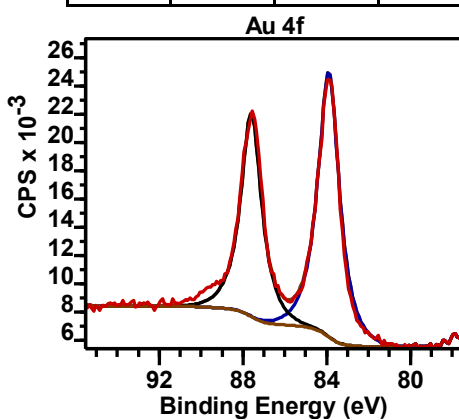
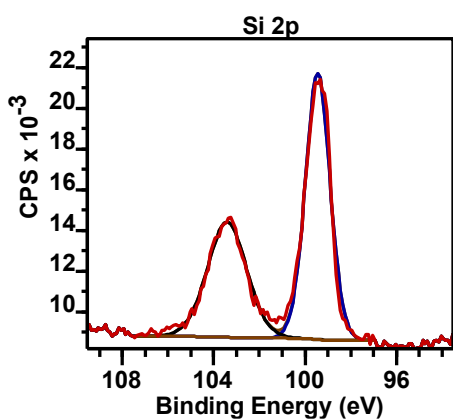
Rys. D3.7. Wyniki pomiaru XPS próbki C_8h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



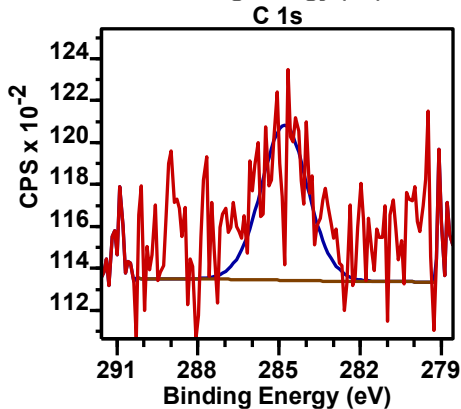
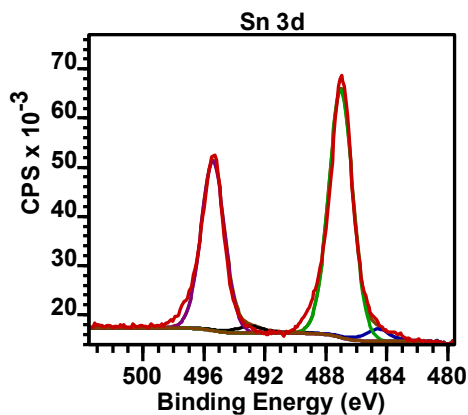
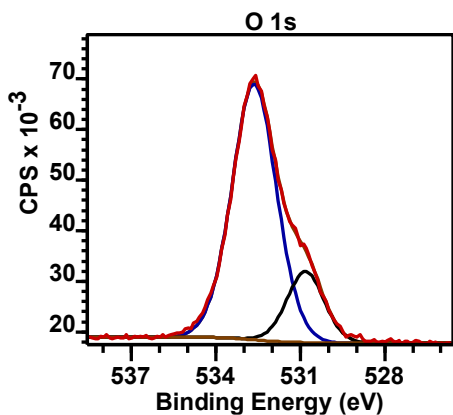
Rys. D3.8. Wyniki pomiaru XPS próbki B_400C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



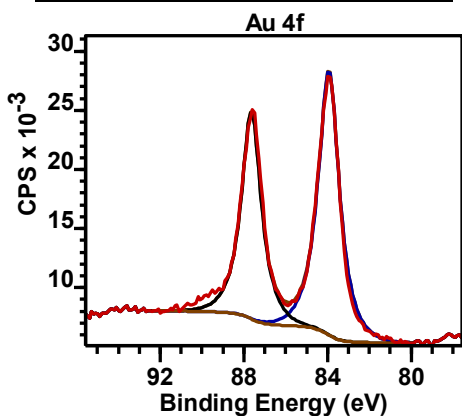
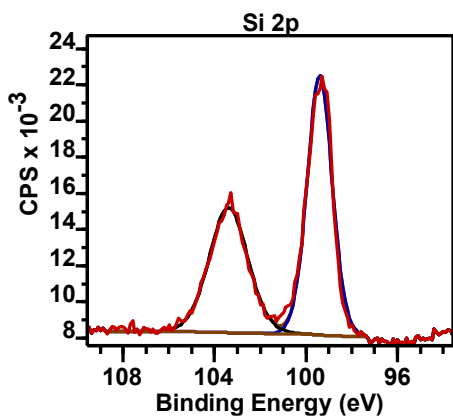
region	E_b (eV)	konc. (%)	suma konc. (%)
Au 4f	83,9	3,1	3,1
Si 2p	99,4	22,9	38,8
	103,4	15,9	
C 1s	284,8	2,2	2,2
Sn 3d	484,7	1,1	12,5
	487,0	11,4	
O 1s	530,9	13,4	43,4
	532,7	30,0	



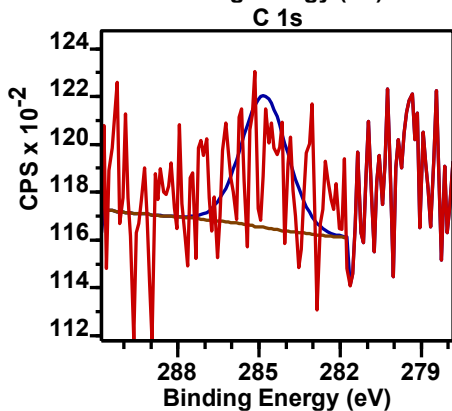
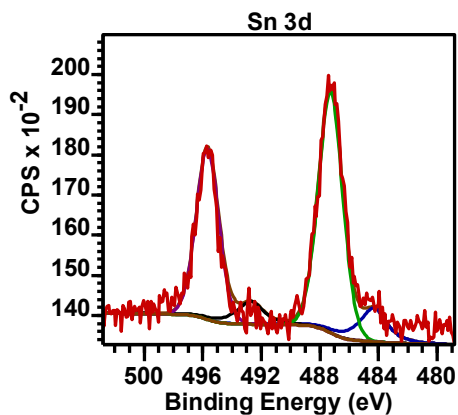
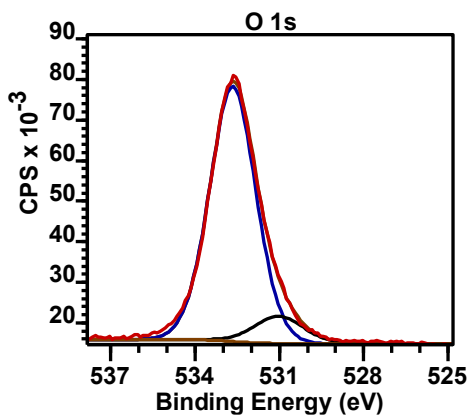
Rys. D3.9. Wyniki pomiaru XPS próbki B_500C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



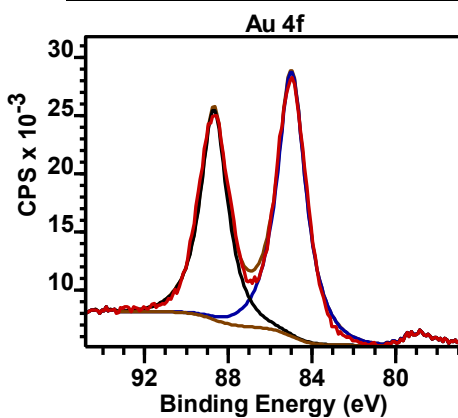
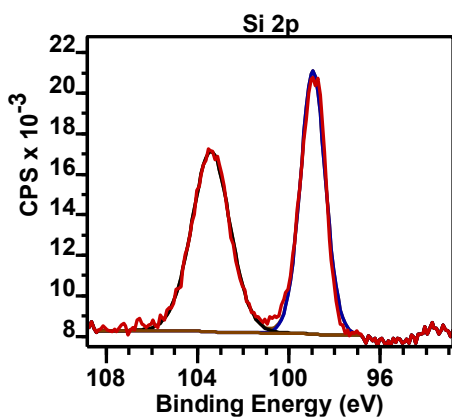
region	E_b (eV)	konc. (%)	suma konc. (%)
Au 4f	83,9	3,6	3,6
Si 2p	99,4	25,0	43,7
	103,4	18,7	
C 1s	284,8	1,7	1,7
Sn 3d	484,5	0,4	7,4
	487,0	7,0	
O 1s	530,8	8,3	43,8
	532,6	35,5	



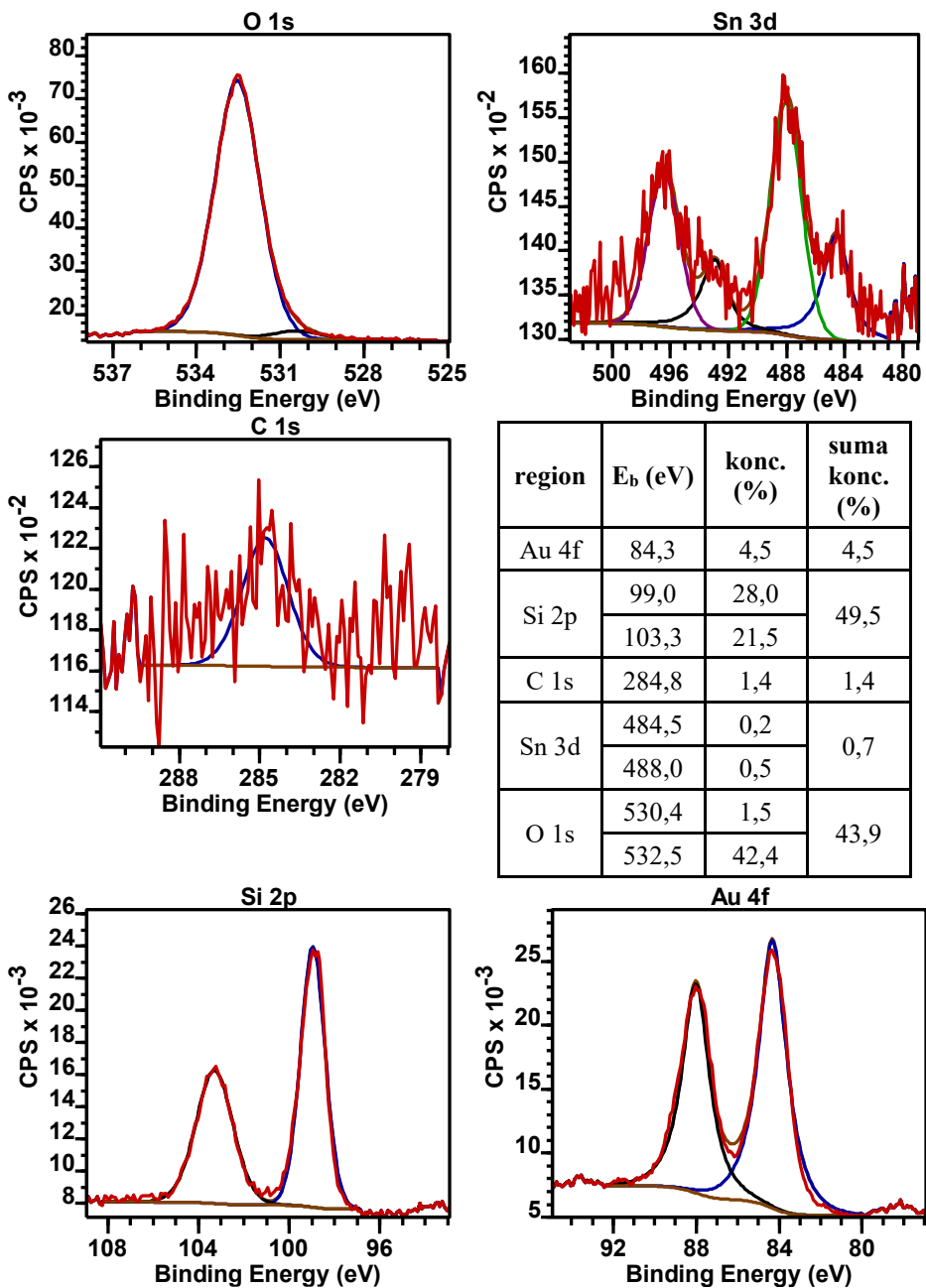
Rys. D3.10. Wyniki pomiaru XPS próbki B_600C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



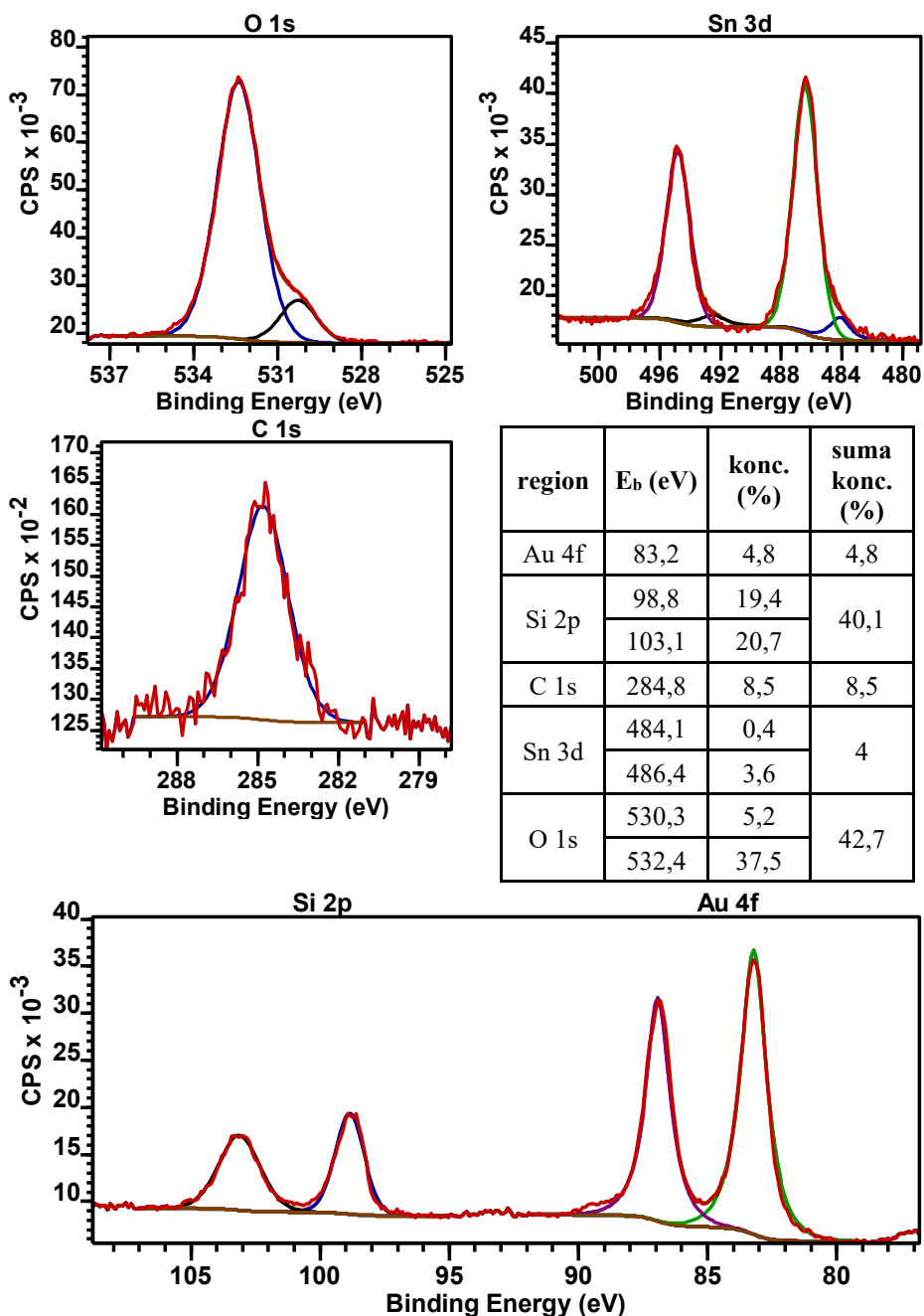
region	E_b (eV)	konc. (%)	suma konc. (%)
Au 4f	85,0	4,8	4,8
Si 2p	99,0	21,5	44,3
	103,4	22,8	
C 1s	284,8	1,2	1,2
Sn 3d	484,3	0,2	1,0
	487,3	0,8	
O 1s	531,0	5,0	48,8
	532,7	43,8	



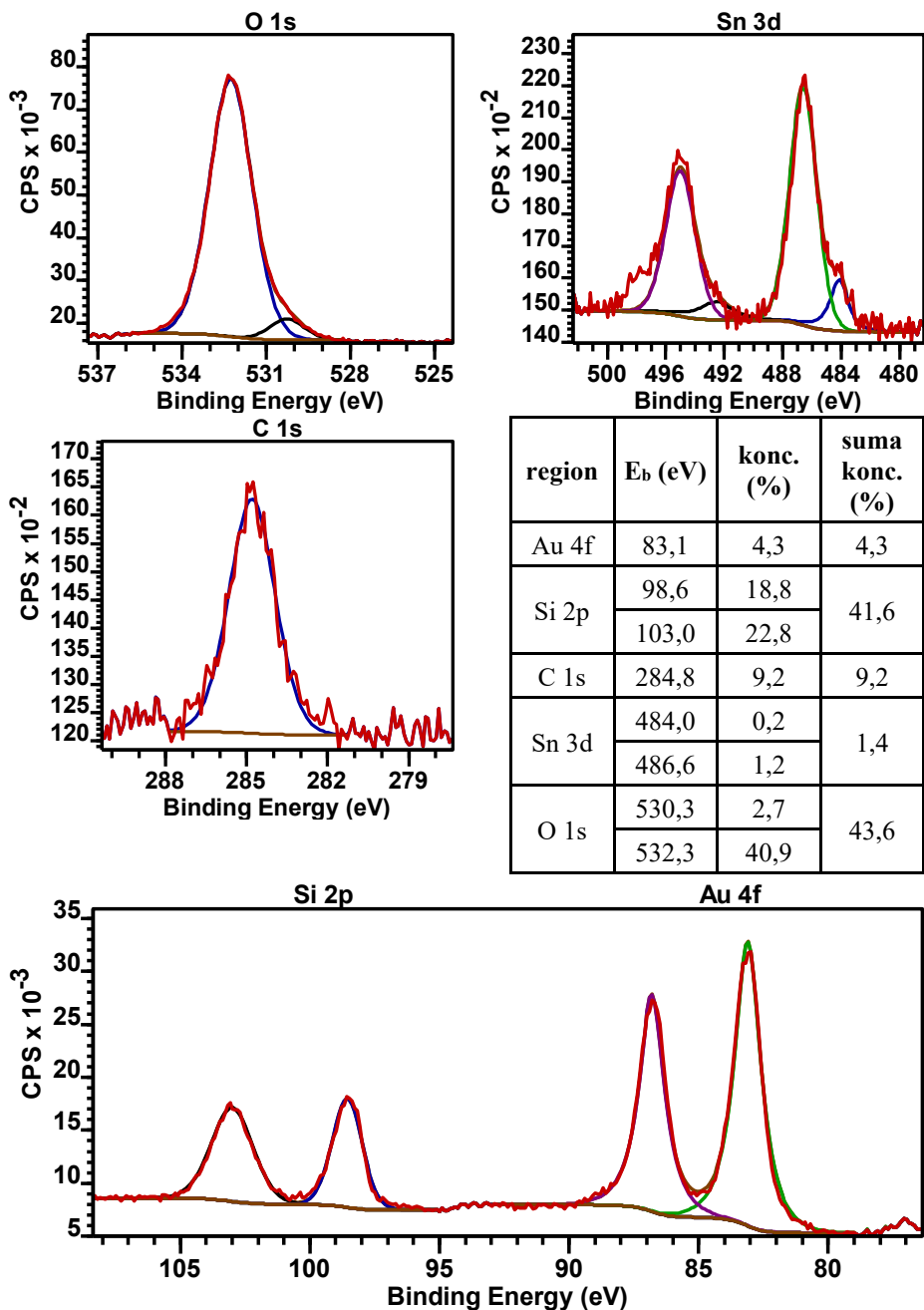
Rys. D3.11. Wyniki pomiaru XPS próbki B_700C i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



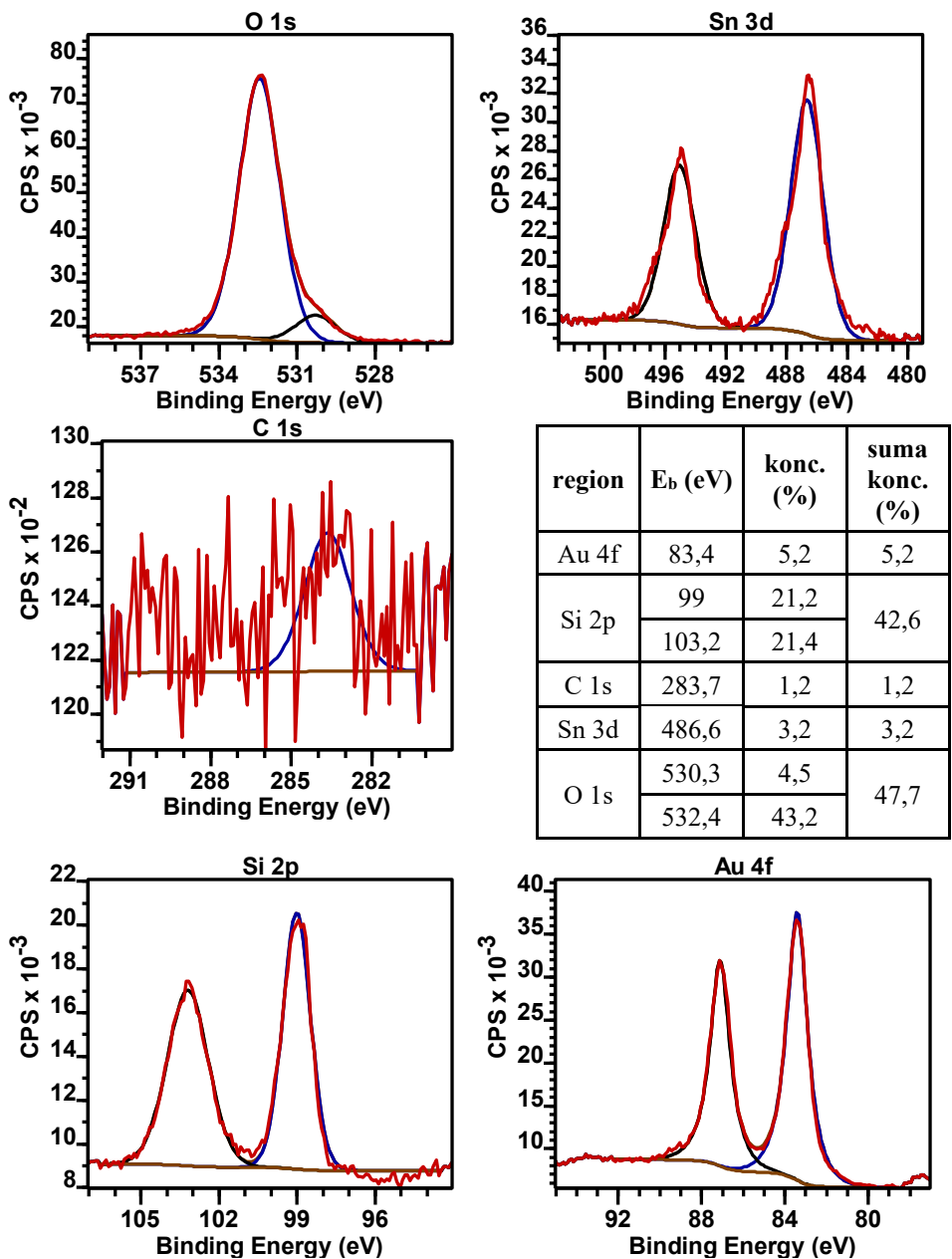
Rys. D3.12. Wyniki pomiaru XPS próbki D_8h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



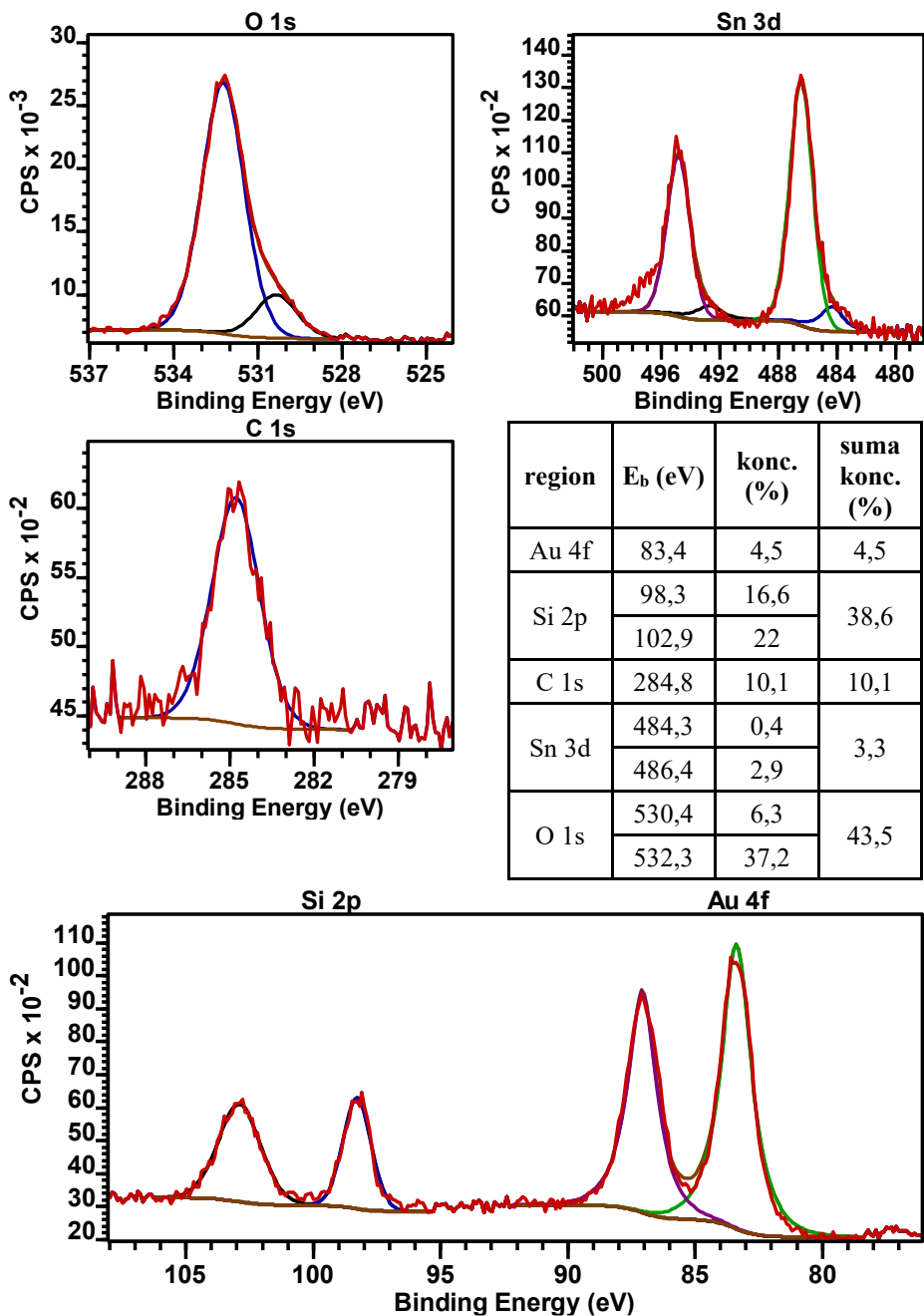
Rys. D3.13. Wyniki pomiaru XPS próbki C_025h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



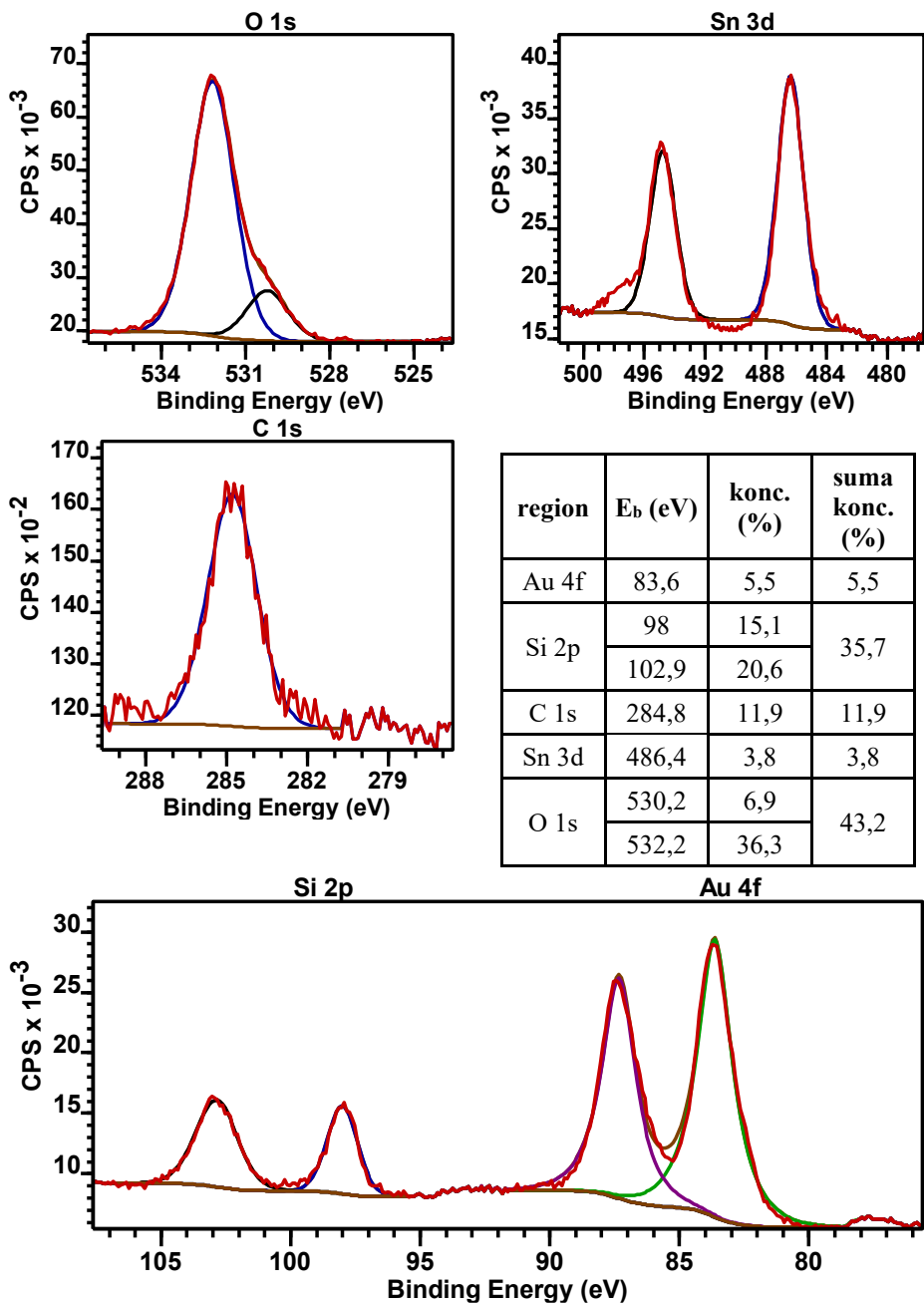
Rys. D3.14. Wyniki pomiaru XPS próbki C_05h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



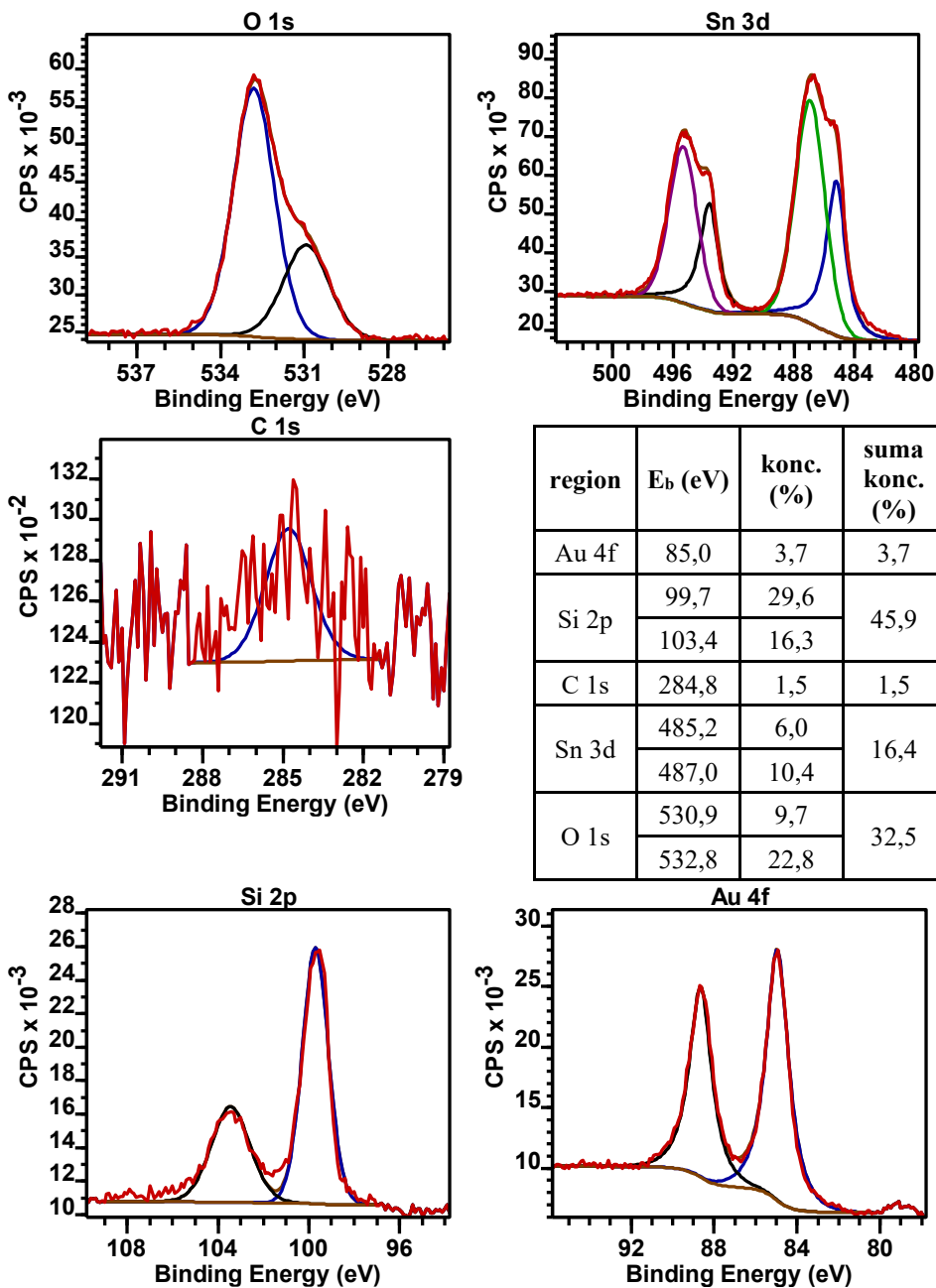
Rys. D3.15. Wyniki pomiaru XPS próbki C_1h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



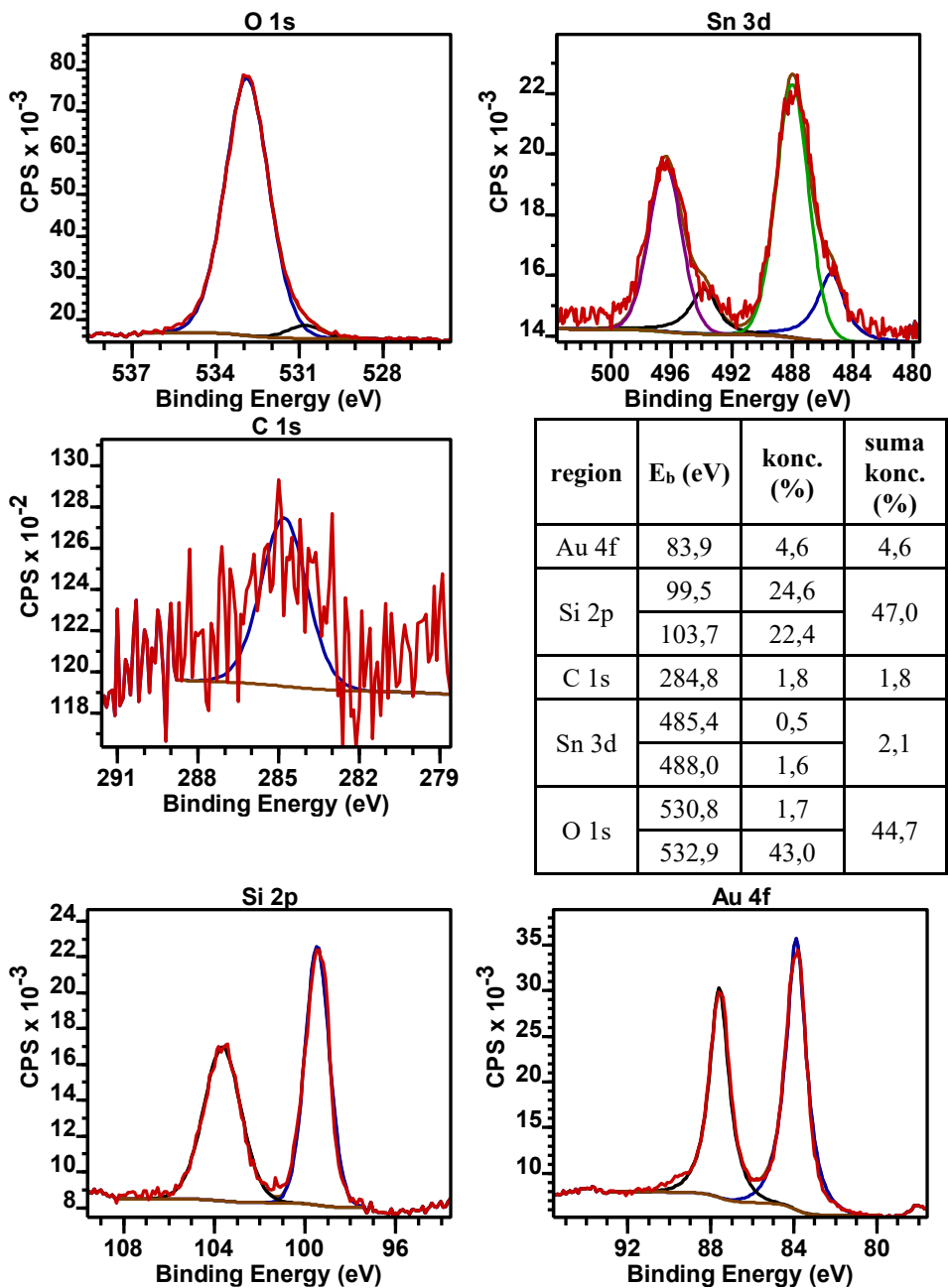
Rys. D3.16. Wyniki pomiaru XPS próbki C_2h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



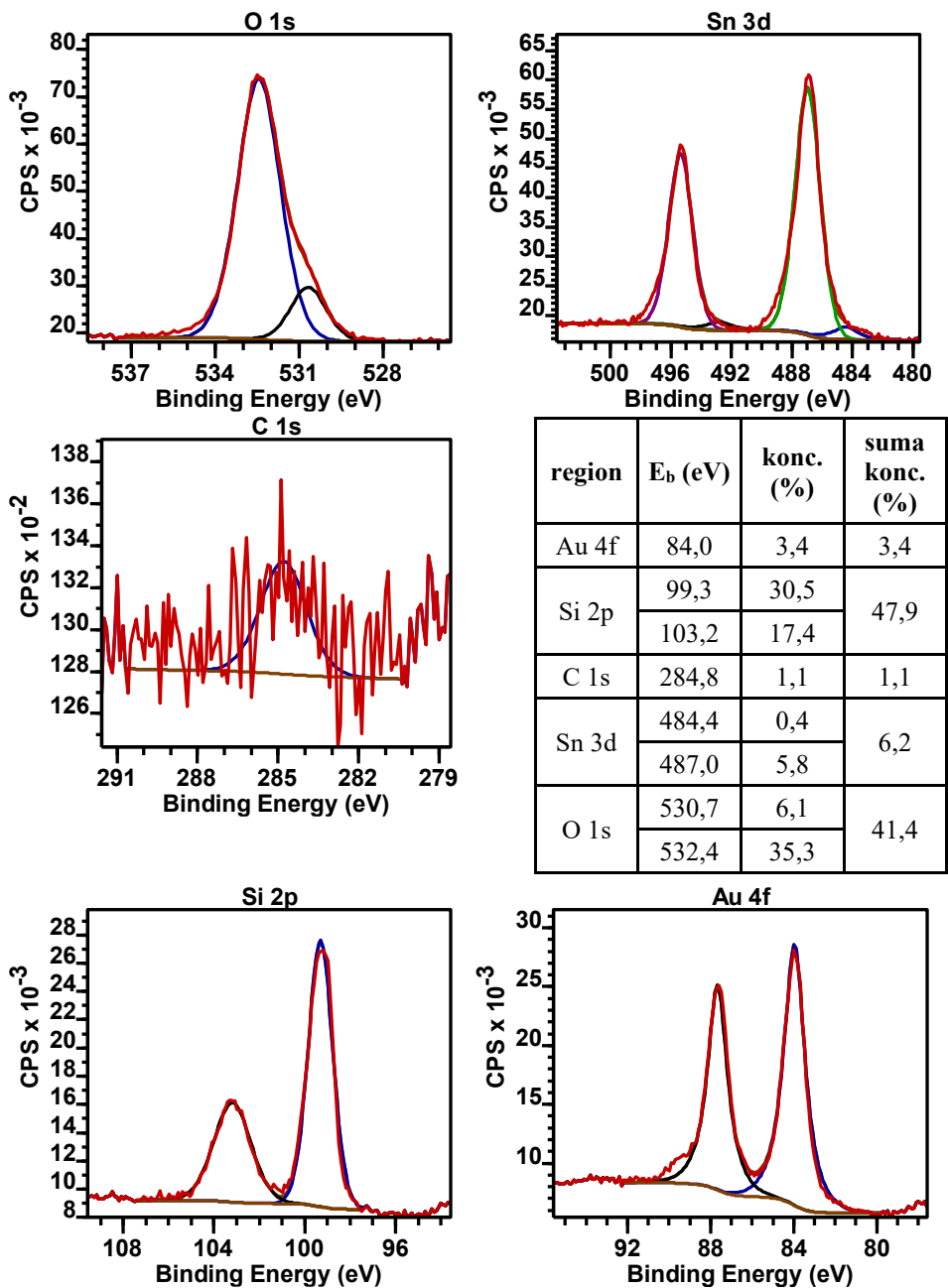
Rys. D3.17. Wyniki pomiaru XPS próbki C_{4h} i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



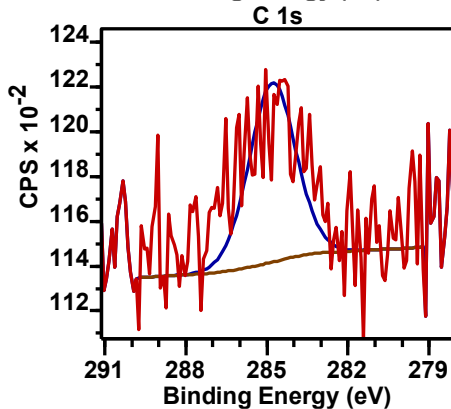
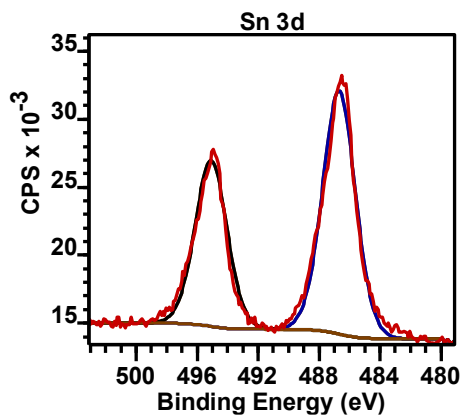
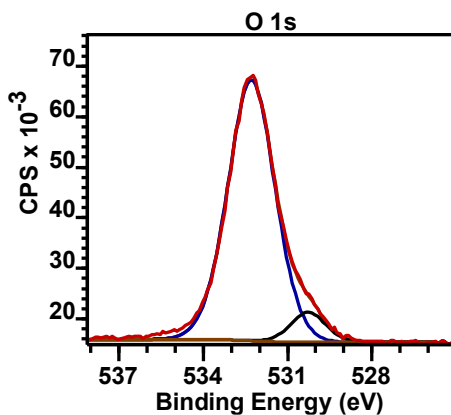
Rys. D3.18. Wyniki pomiaru XPS próbki D_025h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



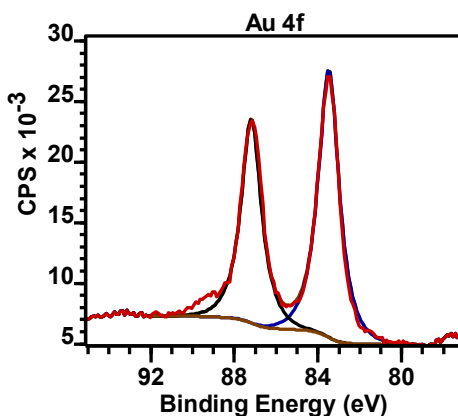
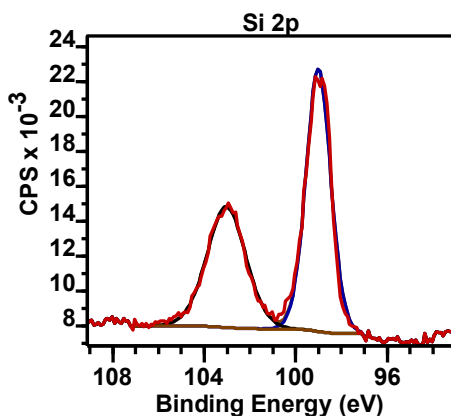
Rys. D3.19. Wyniki pomiaru XPS próbki D_05h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



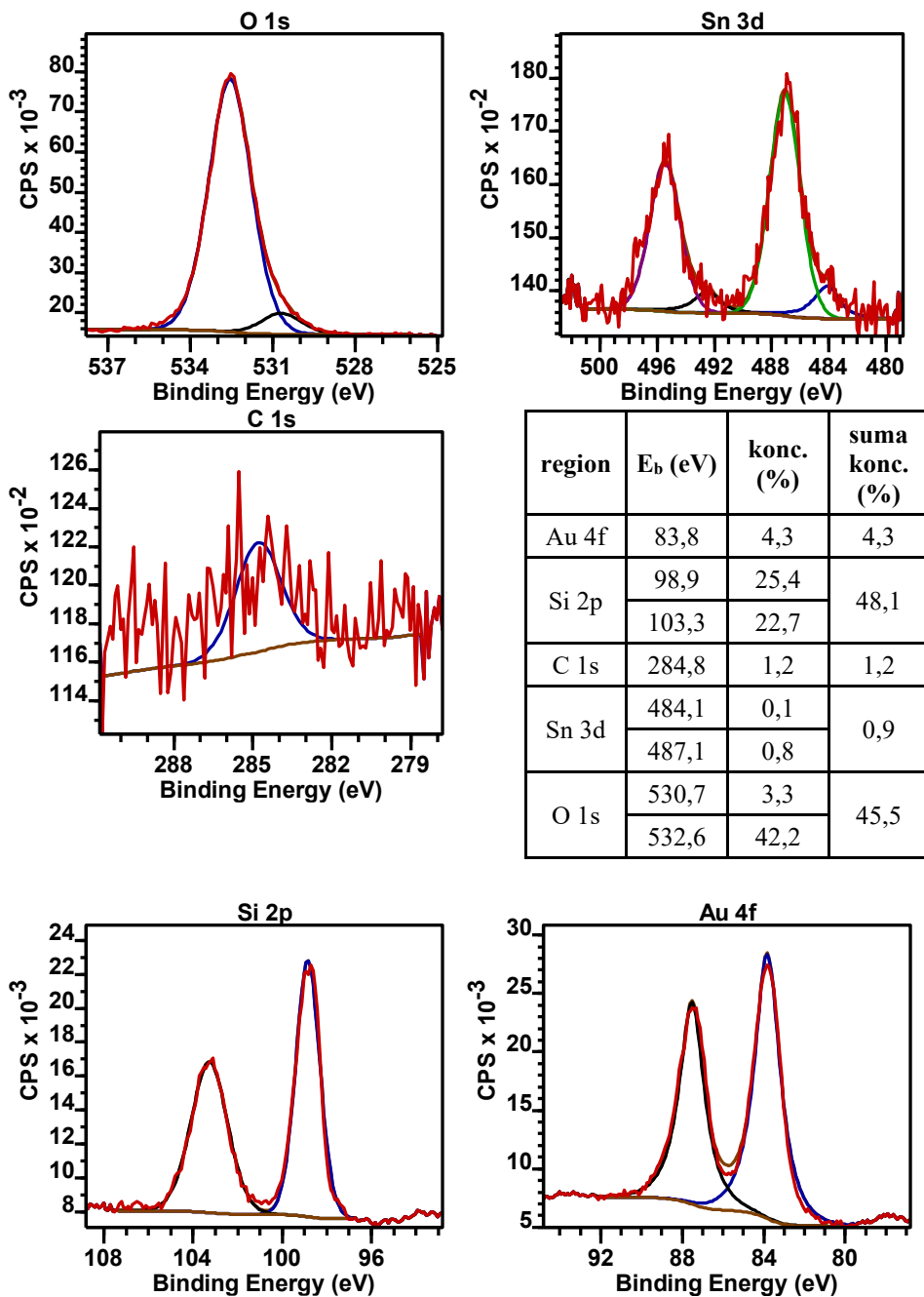
Rys. D3.20. Wyniki pomiaru XPS próbki D_1h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



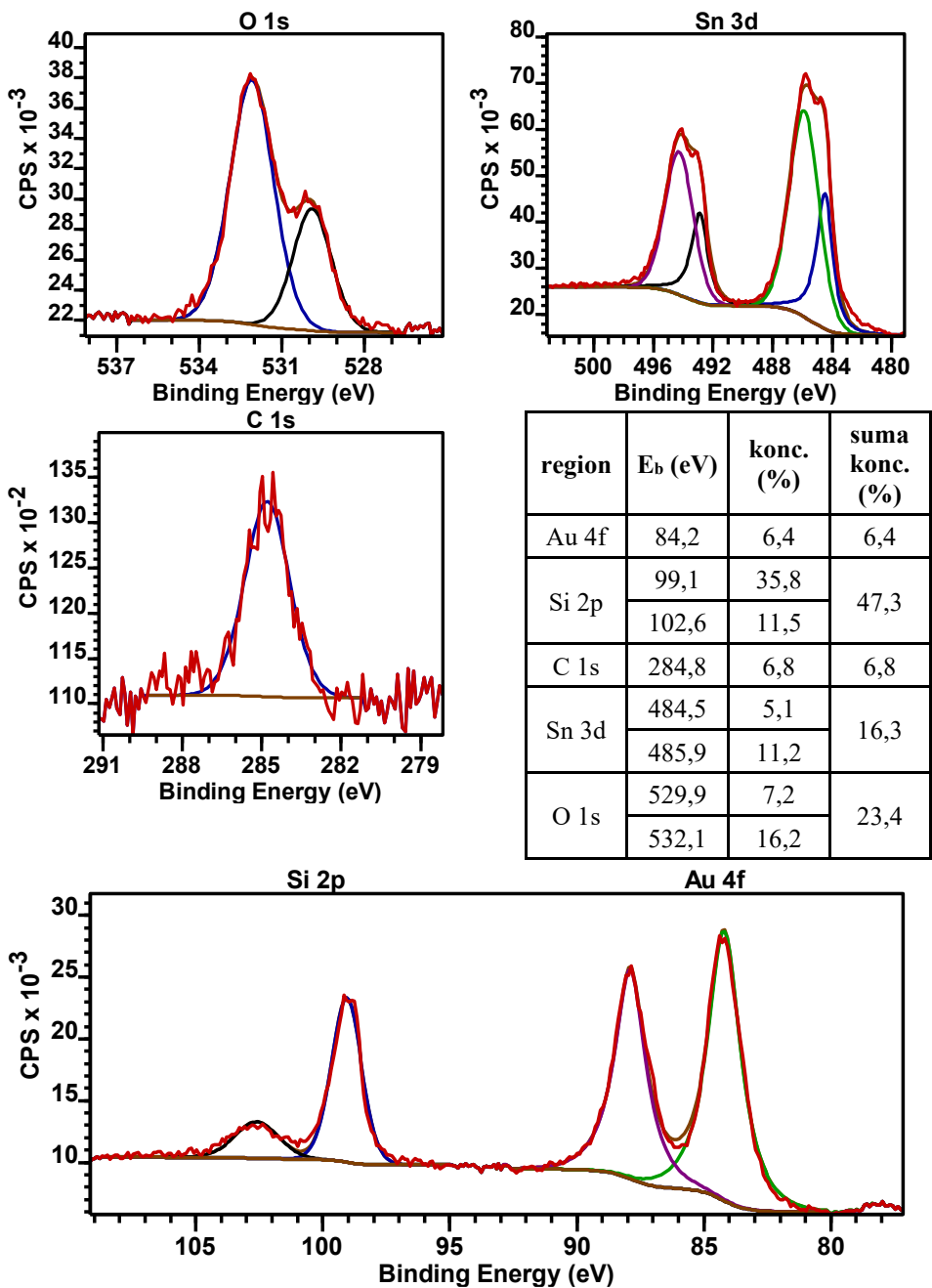
region	E_b (eV)	konc. (%)	suma konc. (%)
Au 4f	83,5	3,7	3,7
Si 2p	99,0	27,4	47,3
	103,0	19,9	
C 1s	284,8	1,9	1,9
Sn 3d	486,7	3,6	3,6
O 1s	530,3	3,4	43,6
	532,3	40,2	



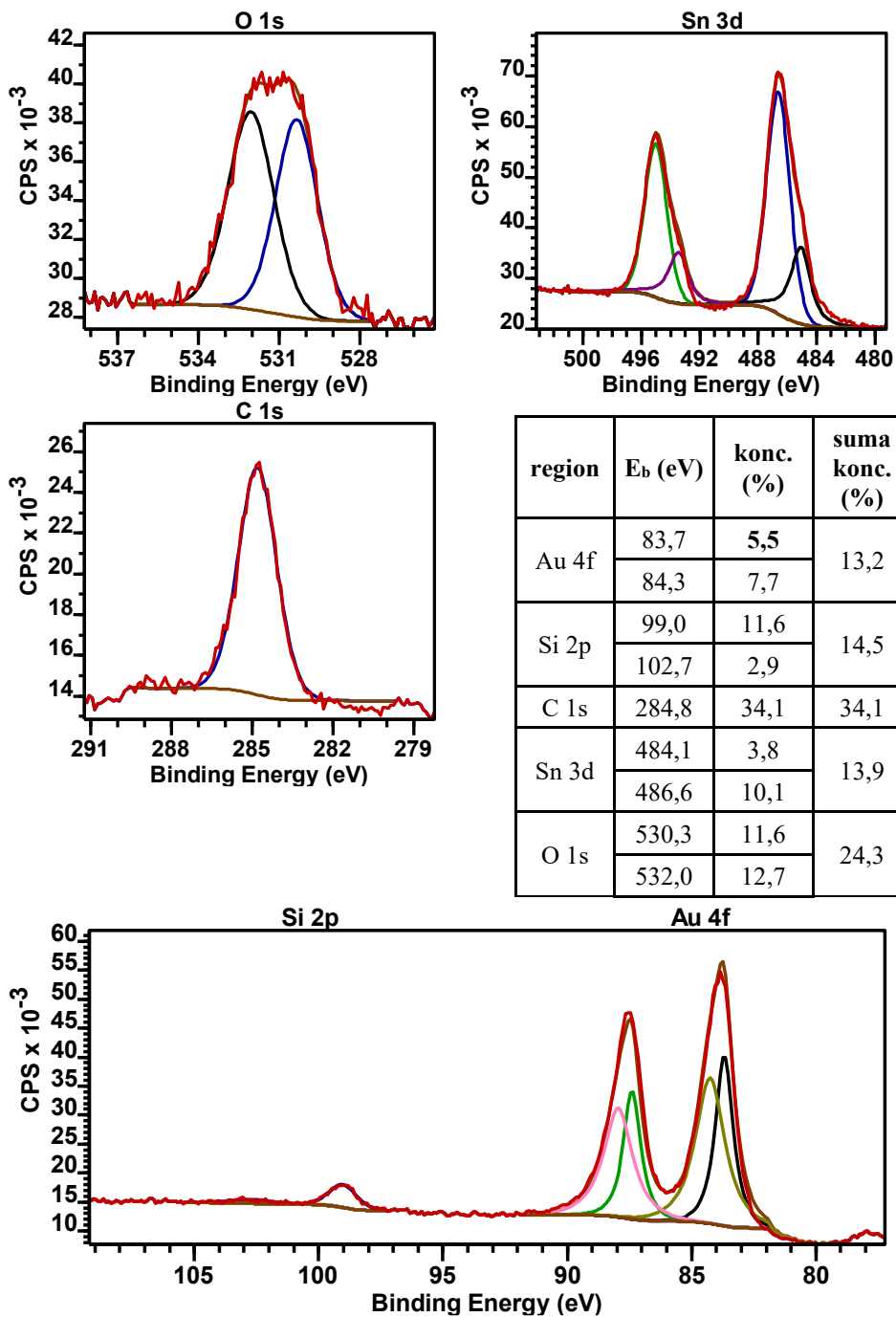
Rys. D3.21. Wyniki pomiaru XPS próbki D_2h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



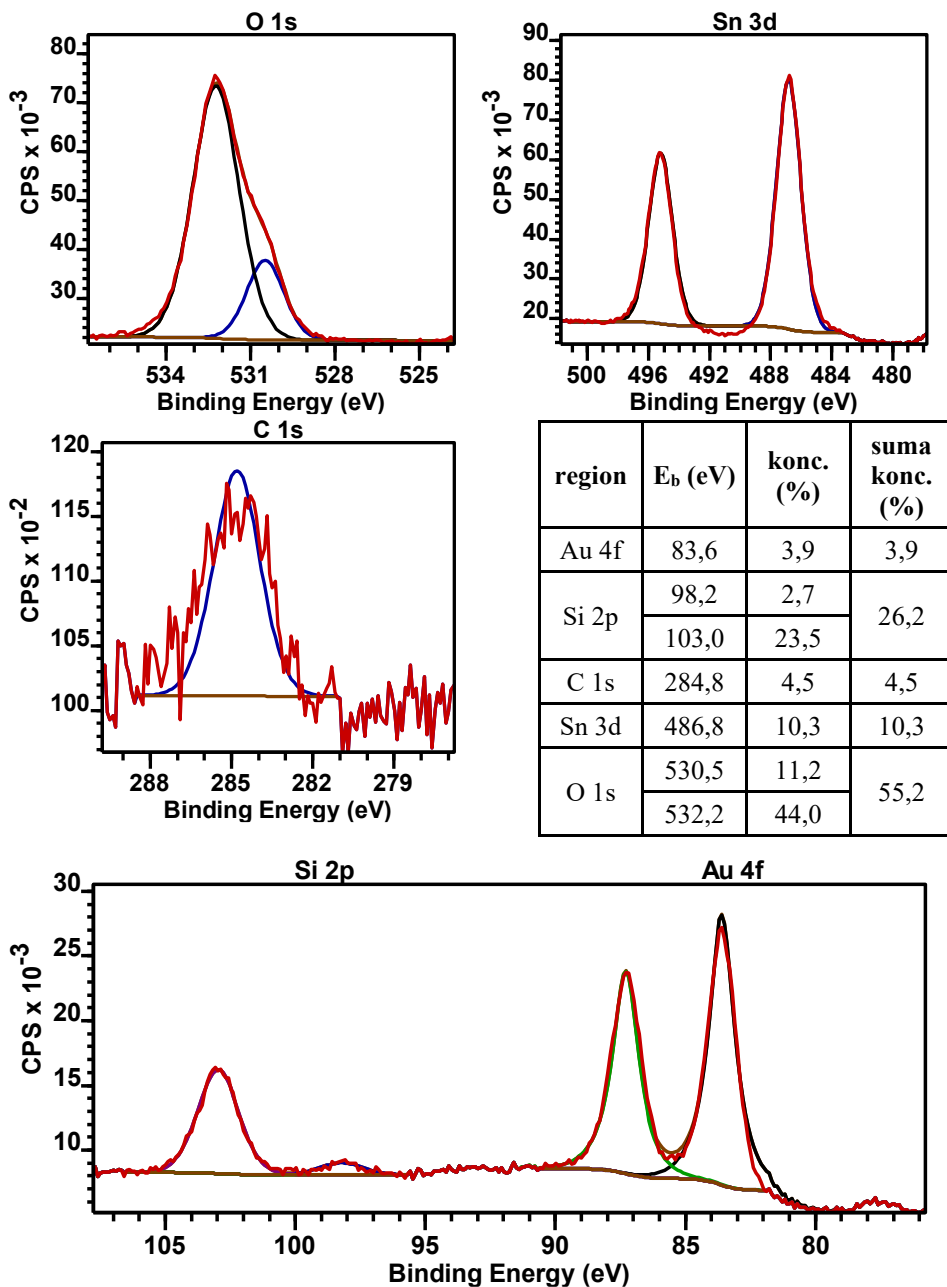
Rys. D3.22. Wyniki pomiaru XPS próbki D_4h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



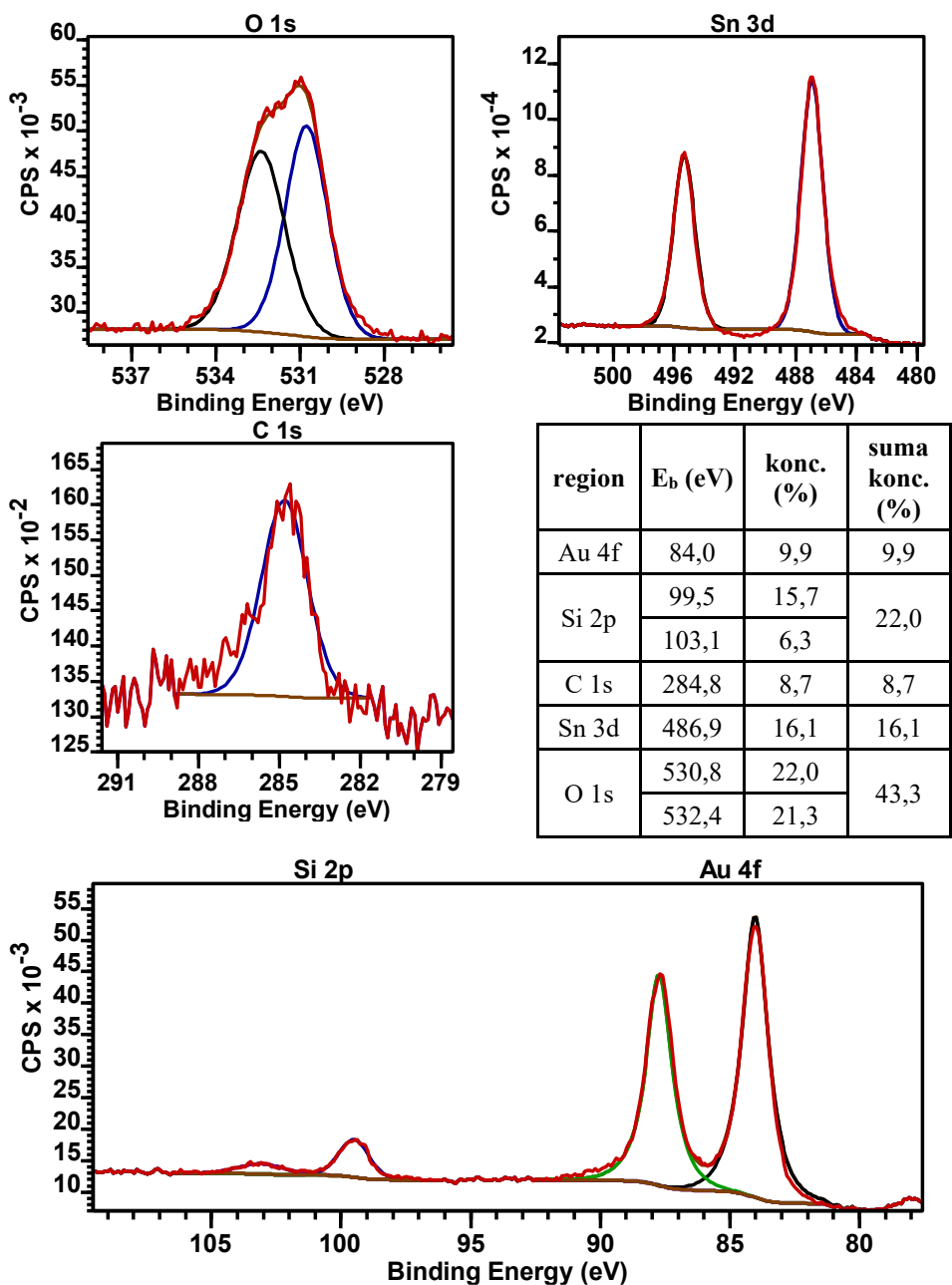
Rys. D3.23. Wyniki pomiaru XPS próbki AC_400C_4h i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



Rys. D3.24. Wyniki pomiaru XPS próbki C_0h_HV i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków



Rys. D3.25. Wyniki pomiaru XPS próbki C_025h_HV i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków

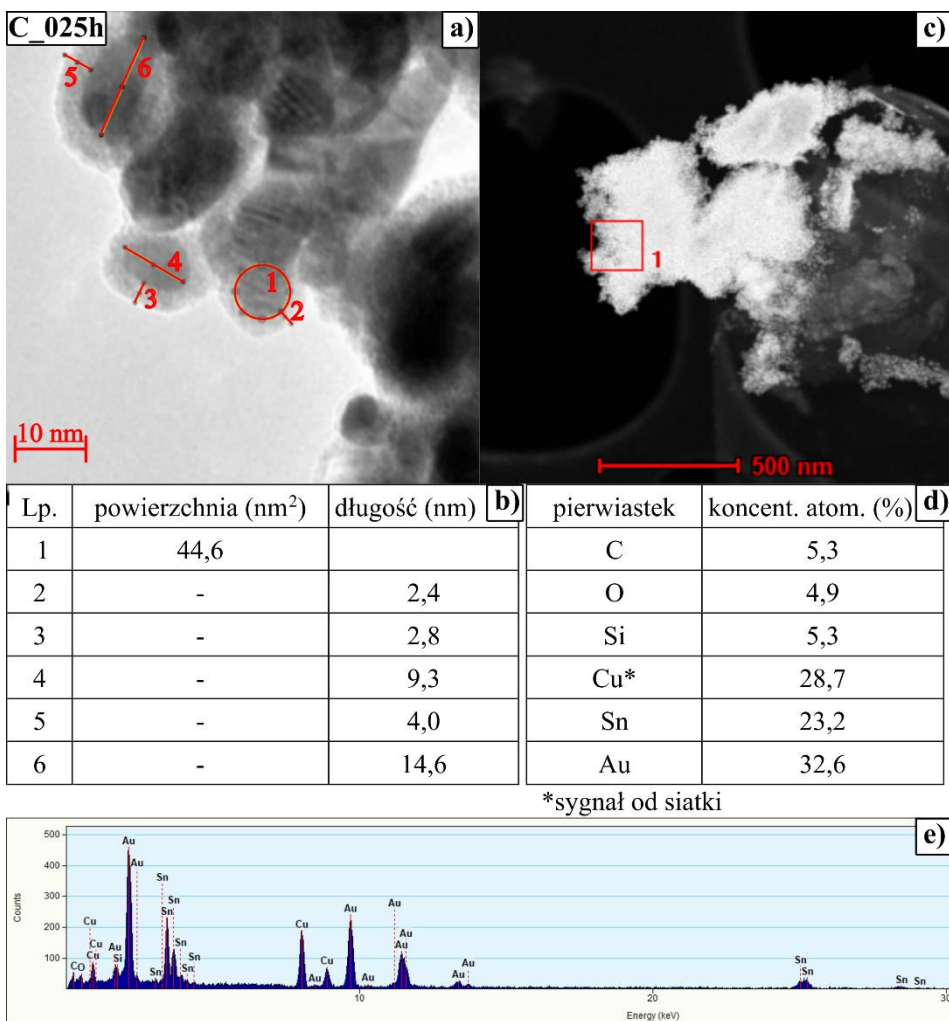


Rys. D3.26 Wyniki pomiaru XPS próbki AC_400C_4h_HV i wyznaczone koncentracje poszczególnych pierwiastków

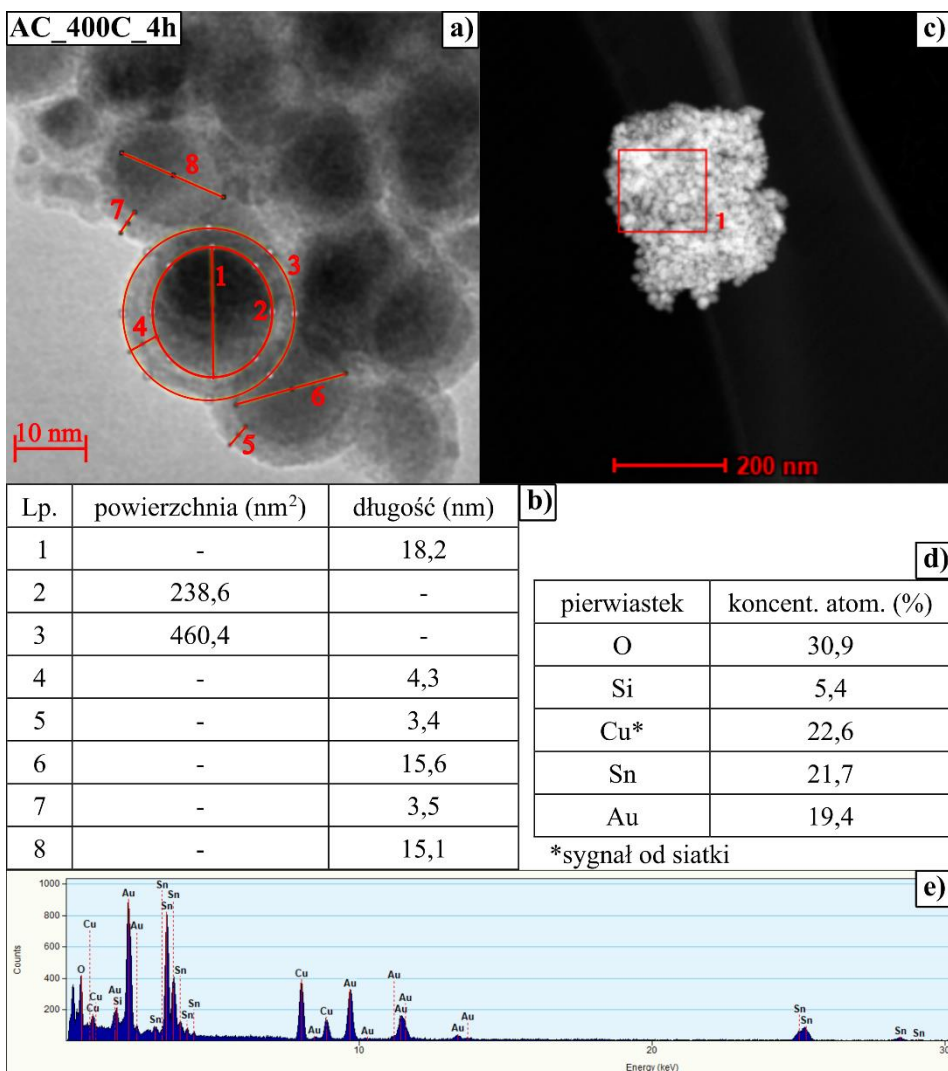
DODATEK 4

WYNIKI BADAŃ UZYSKANYCH METODĄ TRANSMISYJNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

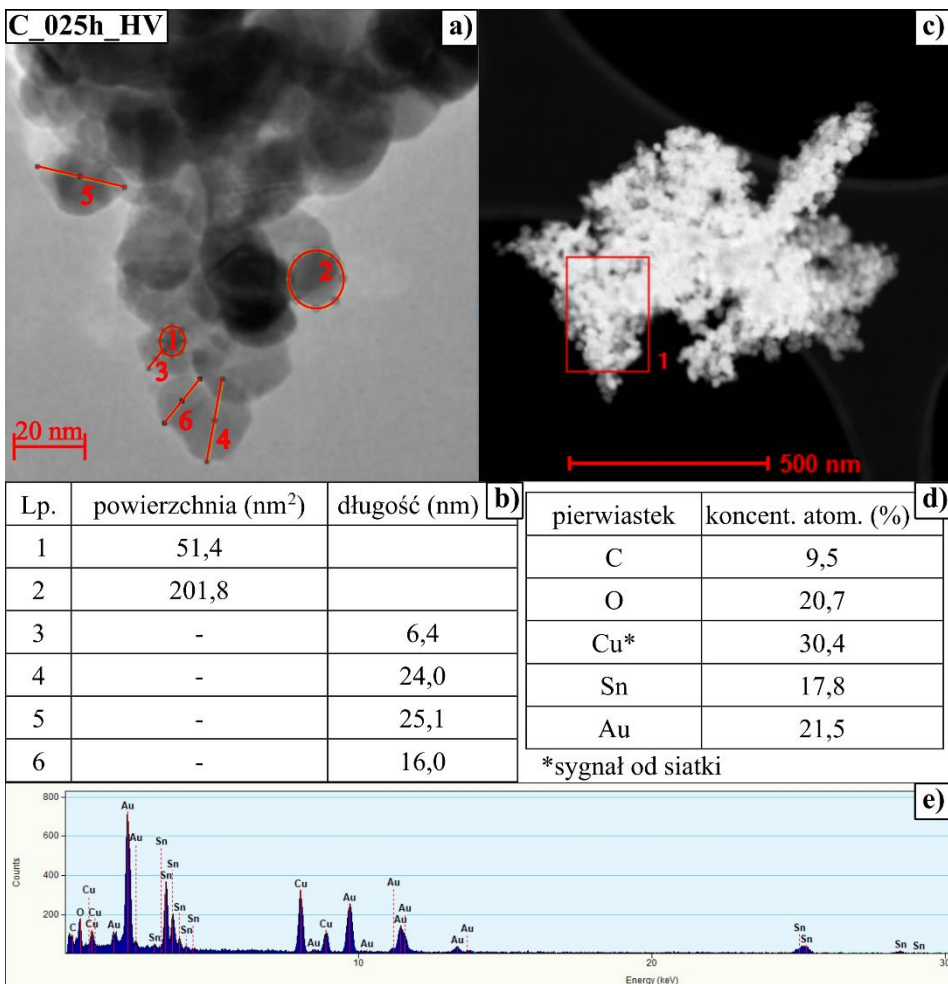
Rys. D4.1 – D4.4 przedstawiają obrazy TEM wraz z wynikami pomiarów wybranych nanostruktur oraz obrazy EDX i wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków wraz ze zmierzonymi spektrami dla próbek C_025h, C_025h_HV, AC_400C_4h i AC_400C_4h_HV.



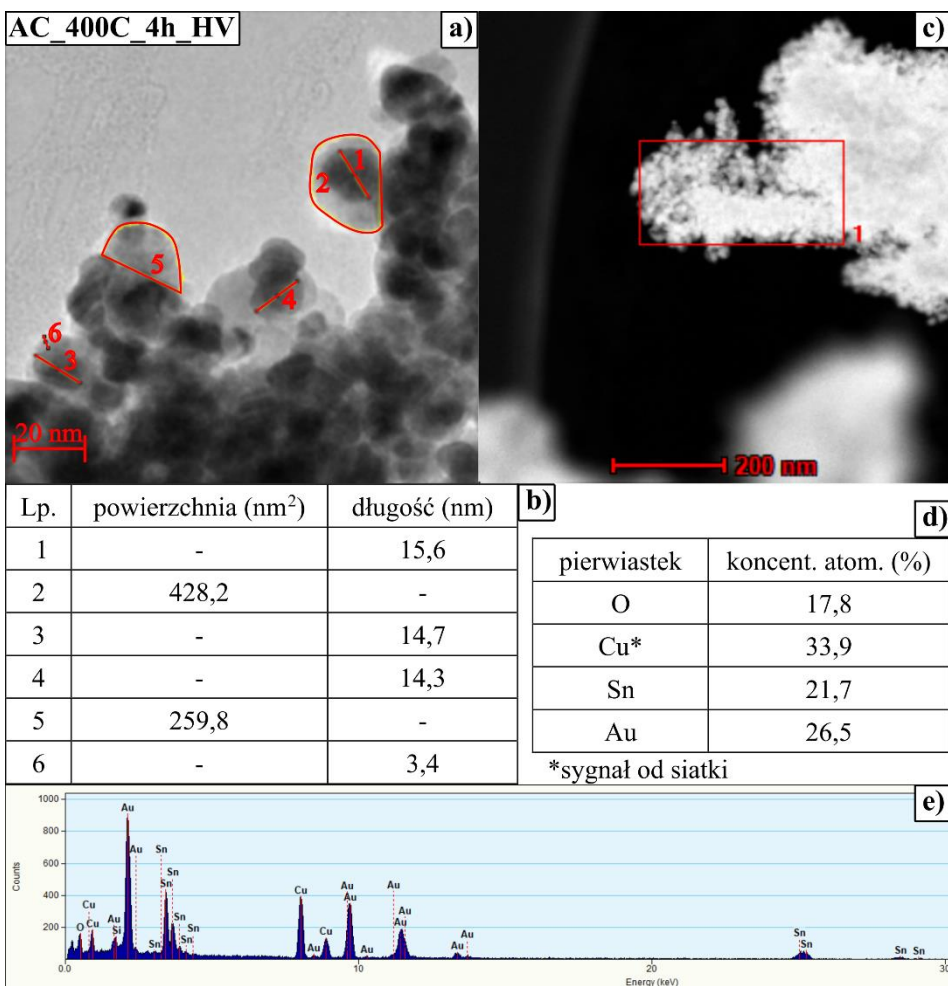
Rys. D4.1. Próbkę C_025h: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c)



Rys. D4.2. Próbką AC_400C_4h: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c)



Rys. D4.3. Próbką C_025h_HV: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c)



Rys. D4.4. Próbką AC_400C_4h_HV: a) Obraz TEM, b) wyniki pomiarów obszarów zaznaczonych na a), c) obraz EDX, d) wyznaczone koncentracje atomowe pierwiastków i e) zmierzone spektrum w obszarze oznaczonym na c)