

Istraživanje točkastih defekata u složenim poluvodičkim spojevima mjerenjem apsorpcije rentgenskoga zračenja i teorijom višestrukoga raspršenja

Peter, Robert

Doctoral thesis / Disertacija

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:918197>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Robert Peter

**ISTRAŽIVANJE TOČKASTIH DEFEKATA U
SLOŽENIM POLUVODIČKIM SPOJEVIMA
MJERENJEM APSORPCIJE
RENTGENSKOGA ZRAČENJA I TEORIJOM
VIŠESTRUKOGA RASPRŠENJA**

DOKTORSKI RAD

Mentor :
Prof. dr. sc. Mladen Petravić

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

Faculty of science

Robert Peter

**ANALYSIS OF POIN DEFECTS IN
COMPOUND SEMICONDUCTING
MATERIALS BY X-RAY ABSORPTION
SPECTROSCOPY AND MULTIPLE
SCATTERING THEORY**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof. Mladen Petravić

Zagreb, 2015.

Zahvale

Želio bih zahvaliti svima koji su pridonijeli istraživanju predstavljenom u ovom doktorskom radu.

Prije svega, hvala mentoru prof. Mladenu Petraviću na njegovom entuzijazmu, podršci i strpljenju tijekom svih godina rada na istraživanju.

Želio bih zahvaliti sadašnjim i bivšim djelatnicima Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci koji su s nama radili na ovom istraživanju: Ani Diklić, mr. sc. Zlatku Majlingeru, dr. sc. Ivni Kavre Piltaver, Doris Šegoti i Marijani Varašanec. Posebne zahvale idu dr. sc. Ivi Šarić i doc. dr. sc. Ivani Jelovici Badovinac bez čije pomoći i podrške vjerojatno ne bih uspio privesti kraju ovaj doktorski rad.

Također, zahvaljujem našim suradnicima sa sinkrotronskih laboratorija: „National Synchrotron Radiation Research Center“ u Hsinchu, Tajvan (dr. Yaw-Wen Yang i dr. Liang-Jen Fan) i „Australian Synchrotron“ u Melbourneu, Australija (dr. Bruce C. C. Cowie), kao i suradnicima sa Sveučilišta Deakin u Geelongu, Australija (prof. Ying Chen i dr. Lu Hua Li).

Na kraju, htio bih zahvaliti svojim roditeljima na podršci i razumijevanju koju su mi pružili tijekom mog studija i znanstvenog rada.

Sažetak

U ovoj doktorskoj radnji predstavljamo istraživanje provedeno na poluvodičkim materijalima: borovom nitridu, BN, (heksagonalnoj i kubičnoj fazi te nanocjevčicama), galijevom nitridu, GaN, i cinkovom oksidu, ZnO, koji su bili izlagani niskoenergijskom ionskom bombardiranju, koje stvara niz točkastih defekata u tim materijalima. Karakterizacija nastalih točkastih defekata je provedena spektroskopskim tehnikama baziranim na interakciji rentgenskoga zračenja s materijalom : Spektroskopskom metodom fine strukture apsorpcije rentgenskih zraka blizu rubova ljuski (NEXAFS) i Spektroskopijom fotoelektrona rentgenskim zrakama (XPS). Obje tehnike ispituju elektronsku strukturu materijala i mogu utvrditi nastanak defekta u materijalu, budući da dani defekt stvara nova elektronska stanja u materijalu. Uz navedene eksperimentalne metode, koristili smo i teoriju višestrukoga raspršenja, ugrađenu u računarni kod FEFF, za proračune NEXAFS mjerenja, pomoću kojih se dobivaju informacije o vrsti i položaju defekta u rešetki poluvodiča.

U heksagonalnim strukturama BN dušikove praznine, nastale ionskim ozračivanjem, bivaju popunjene atomima kisika prisutnim na površini uzoraka; uz nastajanja borovih i dušikovih intersticijskih atoma. Istovremeno se stvaraju jednostavne dušikove molekule: N₂ (u BN prahu i nanocjevčicama) i NO (u nanocjevčicama). S druge strane, ionsko bombardiranje GaN stvara dušikove intersticijske atome i dušikova protumjesta u materijalu. Eksperimentalna mjerenja i proračuni pokazuju prisutvo intersticijskih vodikovih atoma u ZnO, koji se vežu s kisikovim atomima ZnO matrice, u anti-vezujućoj konfiguraciji u tek naraslim kristalima, odnosno u konfiguraciji centrirane veze nakon hidratizacije.

Ključne riječi: točkasti defekti, ionsko bombardiranje, NEXAFS, FEFF, XPS.

Sažetak na engleskom jeziku

Studies of point defects in III-N class of semiconductors have attracted great interest in recent decades, as these materials are widely used in new generation of optoelectronic and high frequency microelectronic devices. Namely, point defects (such as vacancies, antisites and interstitial atoms) can directly influence optical or electrical properties of semiconductor materials. For instance, native *n*-type conductivity and luminescence properties of gallium nitride and zinc oxide can be related to vacancies or interstitial atoms in their structures. Also, one of the interesting phenomenon related to nitrogen based semiconductors is the creation of interstitial molecular nitrogen (N_2) during growth or processing of materials, and the question of physical properties of N_2 molecule trapped in semiconductor matrix. Point defects have high energy formation in nitrogen related semiconductors ($> 2\text{eV}$), limiting the concentration of native defects to small values. Thus, exploration of point defect requires artificial creation of defects in materials. It is shown that the low-energy ion bombardment presents an efficient method to introduce various defects in semiconductor structures. In addition, ion irradiation is widely used in semiconductor industry in various processes (such as ion implantation, surface preparation or plasma etching), so studying the interaction of energetic ions with semiconductor matrix, in addition of being scientifically interesting, is also technologically important.

Theoretical calculations based on density functional theory show that point defects create new energy levels within the band gap or in the conduction band of semiconductors. These levels of well define energy can either be occupied with electrons, or be empty or half empty. Thus, electronic excitations to these levels can be used to identify certain point defects, if they are present in semiconductor. One of the most promising experimental method for such measurements is Near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS), which is based on x-ray absorption in material. In NEXAFS, x-ray photons excite core-level electrons to unoccupied energy levels, and this transition can be used for a direct characterization of point defects in various semiconductor materials.

In this doctoral Thesis we present investigation of point defects on various structures of boron nitride, BN, (we used hexagonal and cubic BN, as well as BN nanotubes), gallium nitride, GaN, and zinc oxide, ZnO, that have been bombarded with low-energy argon or nitrogen ions, which creates various point defects in these materials. Characterization of created point defects was carried out using electronic spectroscopic techniques based on interaction of x-rays with matter: NEXAFS and XPS (X-ray photoemission spectroscopy). In

addition, we have used real space multiple scattering theory, embedded in FEFF program, to simulate experimental absorption spectra, to get a better understanding of the nature and position of defects in semiconductor matrices.

Experimental methods used in this study, NEXAFS and XPS, are, in many ways, complementary methods. Namely, while XPS probes the density of occupied electronic states, NEXAFS spectra directly reflect the partial density of unoccupied states in material. In XPS, x-ray photon excites electron from a bound state in atom in a state above vacuum level, i.e. a photoelectron is created. Kinetic energy of photoelectron is then measured in XPS spectrometer and, knowing the energy of the x-rays, binding energy of electron can be easily determined. Thus, XPS spectrum gives the structure of occupied electronic states, because all electrons with binding energies less than the energy of x-rays will contribute to the spectrum. The analytical significance of XPS is based on fact that electron exhibits small changes in its binding energy that is a result of the chemical environment of the emitting atom, a phenomenon called a chemical shift. In this way XPS can resolve between different chemical states of atom which absorbs x-ray radiation.

On the other hand, in NEXAFS spectroscopy the x-ray energy is varied over given energy range and the intensity of the x-ray radiation absorbed in the material is measured. When an x-ray photon is absorbed in the material, electron is excited into an occupied level above Fermi or vacuum level. Thus created core-hole is filled with the electron from higher energy level and the Auger electron or fluorescence photon is created in this process. NEXAFS spectrum is acquired by measuring the Auger electrons (electron yield) or fluorescence photons (photon yield) emitted from the surface of the absorbing material. The NEXAFS spectrum usually probes the electronic transitions from a given atomic core level and consists of an absorption edge (that originates from excitations above vacuum level) and resonances that occur at the well defined photon energies (which originate from electron excitations to a unoccupied levels of well define energy above Fermi or vacuum level). In addition to the detection of point defects by their empty states in the electronic structure, we have used the NEXAFS spectroscopy for the direct characterization of molecular nitrogen in the material, by measuring the characteristic vibrational fine structure that originates from transition of N 1s electrons into N₂ molecular orbitals of *p* symmetry. NEXAFS measurements require tuneable source of x-ray radiation, so these experiments are performed in synchrotron facilities. In this study, we have used several different methods of measuring the NEXAF spectra: surface sensitive partial electron yield, PEY, (by collecting Auger electrons with energy higher than a given threshold value), bulk sensitive total electron yield,

TEY, (by measuring all the electron current from absorbing material) and total fluorescence yield, TFY, (by measuring fluorescence photons emitted from the sample).

The experimental NEXAFS spectra were simulated using the ab-initio FEFF code, that employs real space multiple scattering method for the calculation of the absorption scattering cross-section of x-rays on a given atom. Multiple scattering theory assumes the excited photoelectron propagates outwards the absorbing atom and is scattered at neighbouring atoms. The photoelectron Green's function formalism is used for the calculation of all the different scattering paths that the photoelectron can be subjected to. The scattering potentials are computed using the self-consistent field method.

Absorption spectra around boron K-edge measured on the ion bombarded hexagonal boron nitride, *h*-BN, powder and BN nanotubes show several new resonances around π^* line at photon energy of 192.0 eV, characteristic for the BN hexagonal structure. We associate resonances at the energies above the π^* line with the oxidation of nitrogen vacancies (V_N) formed during the bombardment. Namely, ion bombardment causes breaking of B-N bonds, which creates vacancies and dangling bonds in the material. Energetically unfavourable B dangling bonds can be saturated by oxygen atoms present on the surface of the material or trapped between BN powder grains, or nanotubes walls. XPS measurements show significant increase in concentration of O atoms in the surface region after the bombardment, indicating the bombardment causes the O atoms to be released, so they can make bonds with the matrix atoms. Thus, in addition to usual hexagonal BN structure consisting of B atoms bonded to three N atoms ($[BN_3]$ configuration), bombarded samples are characterized with structures where B atom is bonded to two N and one O atom ($O-[BN_2]$ configuration), or structures where B atom is bonded to two O and one N atom ($[O_2]B-N$ configuration). On the other hand, resonances at the energies below the π^* line correspond to B interstitial atoms, B_i , in agreement with the theoretical calculation of energy position of B_i unoccupied levels in the energy gap of *h*-BN.

NEXAFS spectra around the N K-edge of ion bombarded BN powder show the broadening of characteristic σ^* resonances, indicating the increased amount of bombardment-induced disorder within the surface region of *h*-BN. In addition, there is no significant shift in position of σ^* peaks after the bombardment or development of new peaks characteristic for cubic BN, *c*-BN, i.e. hexagonal structure is preserved. Several new resonances appear below the N absorption edge of the bombardment that indicates the electronic transitions to new energy levels within the energy gap of *h*-BN. Energy position of these resonances are in good agreement with some theoretical calculations of energy position of unoccupied levels formed

by nitrogen interstitial atoms, N_i , in the energy gap of *h*-BN. In addition, in the bombarded samples a new resonance appears at the energy of 400.8 eV, which intensity increases with the bombardment time. High resolution NEXAFS spectra around this resonance show fine structure of $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ electronic transitions coupled to the excited molecular vibrational modes of N_2 molecule. Therefore, N atoms released in breaking of B–N bonds, as indicated in spectra around B K-edge, accumulate at interstitial or interlayer positions where N–N bonds form quite efficiently.

On the other hand, NEXAFS spectra of ion bombarded BN nanotubes around the N K-edge show different features around the energy of 400.8 eV, when measured in surface sensitive PEY, or bulk sensitive TEY mode. The high resolution PEY spectrum shows characteristic vibrational structure of NO molecule, emerging from the electronic transitions from N $1s$ level into the excited vibrational levels of $2\pi^*$ molecular orbital. Furthermore, the high resolution TEY spectrum shows fine structure related to $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ vibrational spectrum of N_2 molecule. Thus, ion bombardment efficiently creates N-related molecules in BN nanotubes, NO molecules near the surface, or N_2 molecules in the oxygen-depleted bulk of material. Numerical fitting of these high resolution spectra gives shorter lifetime of excited states for both NO and N_2 molecules, compared to the values for free molecules, indicating the finite probability for an excited electron to escape from the molecular orbitals into the surrounding BN nanotube matrix.

Moreover, this study shows that low energy ion bombardment of *c*-BN powder can produce a phase similar to hexagonal structure of BN, up to depth corresponding to the penetration depth of impinging ions. Namely, PEY spectra of bombarded *c*-BN samples around the B K-edge show resonances similar to lines in the spectra of ion bombarded *h*-BN samples, while features characteristic to cubic phase of BN become less pronounced with the longer bombardment time. Numerical fit shows the appearance of B_i and V_N , i.e. the same point defects as in the bombarded *h*-BN samples. Likewise, the PEY spectra measured around the N K-edge are similar to corresponding spectra of bombarded *h*-BN samples, with the resonances associated to N_i defects. On the other hand, bulk sensitive TEY spectra show a structure similar to as-grown *c*-BN samples, i.e. cubic phase is preserved in the sample bulk, beyond the penetration depth of impinging ions.

Our calculation of GaN NEXAFS spectra around the N K-edge show that FEFF code is suitable for simulations of experimental spectra. Namely, the energy positions and relative intensities of resonances in the NEXAFS spectra of as-grown GaN samples are well reproduced in the simulated spectra. Similar as in BN, bombardment of GaN produce some

new resonances in absorption spectra bellow the N absorption edge, i.e. the corresponding energy levels of created defects are within the band gap of GaN. FEFF calculations show that these resonances can be associated with two types of point defects: nitrogen antisite, N_{Ga} , and N_i defect in octahedral position. Again, energy positions and relative intensities of resonances in simulated spectra are in the excellent agreement with the experimental measurements.

Finally, we have determined the position of H-related point defects in ZnO matrix by comparison of NEXAFS measurements and FEFF simulations. Namely, in recent years H impurity has been suggested as a good candidate for native *n*-type conductivity of ZnO. In this study, we carried out the hydrogenation of ZnO using the low-energy H_2^+ bombardment. Photoemission spectra around O 1s and Zn $2p_{3/2}$ core-levels show that H_2^+ bombardment causes the increase in intensity of resonances related to Zn-OH bonds in the spectra. However, O 1s spectra also show the significant amount of H atoms in the as-grown ZnO samples, i.e. before the ion irradiation. This is in agreement with the FEFF calculations of NEXAFS spectra around the O K-edge. Namely, FEFF simulations done for a pure ZnO matrix (i.e. without any H atoms) show small differences in energy positions and relative intensities of resonances, compared to NEXAFS spectra of a sample before hydrogenation. On the other hand, FEFF calculations done with H_i defect in the anti-bonding configuration show an excellent agreement with the experiment. In addition, the best matching of NEXAFS spectra measured after the H_2^+ bombardment with the FEFF simulations are achieved for the bond-centred configuration of H_i defect introduced into matrix for the simulation purposes. In other words, H atoms occupy predominantly interstitial positions in the crystal lattice, where they make bonds to the host O atoms in the antibonding configuration in as-grown samples or the bond-centred configuration after hydrogenation.

This study shows that NEXAFS spectroscopy, along with the theoretical calculations using FEFF code, is a powerful tool for the direct characterization of point defects in semiconductor materials, and also for the investigation of local bonding of hydrogen atoms in semiconductors.

Key words: point defects, ion bombardment, NEXAFS, FEFF, XPS.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Točkasti defekti u poluvodičima	5
2.1 Važnost točkastih defekata u dušikovim i srodnim poluvodičima.....	5
2.2 Utjecaj točkastih defekata na elektronsku strukturu poluvodiča.....	8
2.3 Eksperimentalna opažanja i karakterizacija točkastih defekata.....	11
3. Uzorci	14
3.1 Borov nitrid.....	14
3.2 Nanocjevčice borovog nitrída.....	16
3.2.1 Svojsva BN nanocjevčica.....	16
3.2.2 Sinteza BN nanocjevčica.....	18
3.3 Galijev nitrid.....	20
3.4 Cinkov oksid.....	22
3.4.1 Svojstva cinkovog oksida.....	22
3.4.2 Ugradnja vodika u ZnO matricu.....	23
4. Eksperimentalne tehnike i FEFF program	25
4.1 Spektroskopija fotoelektrona rentgenskim zrakama (XPS).....	25
4.1.1 Fotoemisija i osnovne značajke XPS spektra.....	25
4.1.2 Eksperimentalni postav fotoemisijske spektroskopije.....	29
4.2 Spektroskopska metoda fine strukture apsorpcije rentgenskih zraka blizu rubova ljuski (NEXAFS).....	32
4.2.1 Apsorpcijski udarni presjek rentgenskoga zračenja.....	32
4.2.2 Karakteristike NEXAFS spektara.....	34
4.2.3 Eksperimentalni postav NEXAFS spektroskopije.....	38
4.3 Teorija višestrukoga raspršenja i simulacija NEXAFS spektara.....	42
5. Rezultati istraživanja	48
5.1 Oksidacija dušikovih praznina u heksagonalnim strukturama borovog nitrída.....	48
5.1.1 Uvod.....	48
5.1.2 BN prah.....	48
5.1.3 BN nanocjevčice.....	58

5.2 Intersticijski dušikovi atomi i molekularni dušik u heksagonalnim strukturama borovog nitrida.....	64
5.2.1 Uvod.....	64
5.2.2 BN prah.....	64
5.2.3 BN nanocjevčice.....	73
5.3 Promjena faze kubičnog borovog nitrida inducirana ionskim bombardiranjem.....	83
5.3.1 Uvod.....	83
5.3.2 Rezultati mjerenja i diskusija.....	83
5.4 Točkasti defekti u galijevom nitridu.....	93
5.3.1 Uvod.....	93
5.3.2 Rezultati i diskusija.....	93
5.5 Hidratizacija cinkovog oksida ionskim bombardiranjem.....	102
5.3.1 Uvod.....	102
5.3.2 Rezultati i diskusija.....	102
6. Zaključak	114
7. Reference	118
Popis kratica i simbola	124

1. UVOD

Poluvodički materijali iz III-N grupe spojeva privukli su zadnjih dvadesetak godina veliki interes zbog njihovih novih fizičkih svojstava i velike mogućnosti za primjenu u novim optoelektroničkim i mikroelektroničkim uređajima, od laserskih uređaja za optičku telekomunikaciju i visokofrekventnih tranzistora do izrade visokodjelotvornih sunčevih ćelija. Naravno, mogućnost primjene ovih poluvodiča zahtjeva dobro poznavanje njihovim fizičkih i strukturnih svojstava. Na ta svojstva, a posebno električna i optička svojstva materijala, znatan utjecaj mogu imati defekti kristalne rešetke i nečistoće, nastali ili unešeni prilikom narastanja samog poluvodičkog kristala ili pri procesu tehnološke obrade. Zbog toga će kvaliteta i sam rad konačnog poluvodičkog uređaja ovisiti o vrsti i količini defekata u materijalu.

Od posebnog interesa u poluvodičkoj tehnologiji su takozvani točkasti defekti koji nastaju na mjestu samo jednog atoma u rešetki ili u neposrednoj blizini tog mjesta. Njihova je koncentracija u tek naraslim uzorcima najčešće mala, pa ne doprinose kritički svojstvima materijala poput nekih drugih defekata. Međutim, pokazalo se da čitav niz koraka u procesuiranju poluvodičkih materijala potrebnih za izradu konačnih poluvodičkih uređaja, poput ionskog ili elektronskog ozračivanja, prženja ili obrade plazmom, može uvesti čitav niz promjena i defekata u strukturu poluvodiča. Zbog toga je poznavanje mehanizma nastanka i oblika točkastih defekata u III-N i srodnim poluvodičkim spojevima ključno za mogućnost primjene tih materijala te za fundamentalno razumijevanje nastajanja defekata u kristalnoj strukturi i njihovog utjecaja na svojstva materijala.

U novije vrijeme su teorijski proračuni znatno doprinijeli razumijevanju točkastih defekata i njihovih svojstava u III-N poluvodičima. Međutim, eksperimentalno su ti lokalni defekti do sada identificirani i karakterizirani samo u manjem broju spojeva i to najčešće samo indirektnim metodama, poput Hallovog efekta ili luminescencije.

U ovom radu smo detaljno istražili jednu novu metodu za direktnu identifikaciju i karakterizaciju točkastih defekata na nekoliko dušikovih i drugih poluvodiča. Predložena metoda se temelji na elektronskoj strukturi lokalnih defekata (određenoj teorijskim proračunima) te osnovnim svojstvima apsorpcije rentgenskih zraka. Defekti u poluvodičima se javljaju na specifičnim i dobro određenim energijama u energijskom procjepu ili valentnoj vrpci (blizu njenog maksimuma) i vodljivoj vrpci (blizu njenog minimuma). Neke od tih razina su prazne ili djelomično popunjene elektronima te mogu primiti pobuđene dubokoležeće elektrone. S druge strane, spektroskopska metoda fine strukture apsorpcije

rentgenskih zraka blizu rubova ljuski (near-edge x-ray absorption fine structure – NEXAFS) je nerazorna tehnika karakterizacije temeljena na pobudi dubokoležećih elektrona iz određenog atoma prema slobodnim veznim stanjima. Tako smo npr. pokazali da se prijelaz dušikovih $1s$ elektrona u slobodna stanja defekata u III-N poluvodiču može direktno odrediti pomoću NEXAFS metode oko dušikovog K-ruba. Apsorpcija fotona odgovornog za taj prijelaz dovodi do uzbude u NEXAFS spektru na energijskoj razini karakterističnoj za defekt uključenu u taj prijelaz, čime se taj defekt onda i identificira.

Nadalje, u ovom radu smo NEXAFS identifikaciju defekata poduprijeli teorijskim proračunima. Posljednjih godina je teorija višestrukoga raspršenja za apsorpcijsku spektroskopiju rentgenskim zrakama u realnom prostoru doživjela značajan napredak. Jedna od primjena ove teorije je široko upotrebljavani računalni program FEFF. Taj smo program koristili za proračune apsorpcijskih spektara oko K-ruba absorbirajućih atoma, poput dušika, kisika ili bora. Pokazali smo da usporedba simuliranih FEFF spektara s mjernjima pruža jedinstvene informacije o vrsti i položaju točkastih defekata u rešetki poluvodiča.

Interesantno područje povezano s dušikom u poluvodičkim spojevima je stvaranje molekularnog intersticijskog dušika (N_2) tijekom rasta ili obrade poluvodiča. Pri tom ostaje nekoliko otvorenih pitanja na koja smo dali odgovor u ovom radu. Pokazali smo kako poluvodičke matrice djeluju na molekularne veze i na vrijeme života pobuđenih razina i koje su razlike u vibracijskoj strukturi između slobodnih molekula i molekula zarobljenih u poluvodičkoj matrici. Pokazali smo da upravo NEXAFS mjerenja visoke razlučivosti predstavljaju idealnu metodu za proučavanje vibracijske strukture molekula u različitim poluvodičkim matricama.

Energija formiranja prirodnih defekata u poluvodičkim strukturama je prilično visoka ($>2eV$), tako da je koncentracija prirodnih defekata u tek naraslim uzorcima mala ili zanemariva. Zbog toga se za većinu eksperimentalnih istraživanja defekti moraju umjetno formirati izlaganjem uzoraka visokoenergijskom elektronskom ili niskoenergijskom ionskom zračenju. Zbog toga su i naša istraživanja točkastih defekata provedena na različitim strukturama borovog nitrida, BN, (od heksagonalne i kubične strukture do nanocjevčica), galijeovog nitrida, GaN, i cinkovog oksida, ZnO, koji su bili izloženi niskoenergijskom ionskom bombardiranju, koje stvara čitav niz točkastih defekata u tim materijalima. Opažanje i karakterizacija tako nastalih točkastih defekata je onda provedena elektronskim spektroskopskim tehnikama baziranim na interakciji rentgenskoga zračenja s materijalom, već spomenutom tehnikom NEXAFS i spektroskopijom fotoelektrona rentgenskim zrakama (XPS). Obje tehnike ispituju elektronsku strukturu materijala i na taj način mogu direktno

utvrditi nastanak određenog defekta u materijalu. NEXAFS mjerenja oko K-ruba absorbera uspoređena su na kraju s FEFF simulacijama kako bi se dobila potpuna slika o vrsti i položaju točkastog defekta u rešetki poluvodiča.

Materijali koje smo koristili u ovom istraživanju imaju iznimne mogućnosti za primjenu u poluvodičkoj industriji. Također, u procesima poput narastanja tankih filmova ili obrade površine navedenih poluvodičkih materijala, jedan od ključnih koraka je ionsko ozračivanje, zbog čega je iznimno važno znati koji sve oblici točkastih defekata nastaju prilikom izlaganja ovih materijala energetskim ionima. BN je temperaturno i kemijski stabilan materijal široke zabranjene vrpce, tako da je heksagonalni BN dobar kandidat za proizvodnju UV lasera ili LED dioda [1], dok je kubični BN, zbog mogućnosti lakog dopiranja, pogodan za narastanje tankih poluvodičkih filmova [2]. S druge strane, teorijski radovi pokazuju da bi stvaranje viška dušikovih praznina u BN nanocjevčicama moglo značajno povećati mogućnost skladištenja vodika [3] ili čak uzrokovati spontanu magnetizaciju u materijalu [4], što otvara mogućnost stvaranja molekularnih magneta baziranih na BN nanostrukturama. Međutim, neka istraživanja pokazuju da dušikove praznine ujedno značajno povećavaju reaktivnost BN nanocjevčica s molekulama kisika [5], tako da stabilnost dušikovih praznina ili njihova moguća oksidacija predstavlja važno pitanje u BN strukturama. Naše istraživanje pokazuje da se u heksagonalnim BN strukturama dušikove praznine mogu veoma efikasno načiniti bombardiranjem materijala niskoenergetskim ionima, međutim one bivaju odmah popunjene atomima kisika prisutnim na površini uzoraka. Također, izlaganje kubičnog BN energetskim ionima dovodi do stvaranje BN faze slične heksagonalnoj, do dubine do koje prodiru energetski ioni.

GaN, zbog relativno lakog dopiranja, koje se najčešće radi ionskom implantacijom, ima široku primjenu u uređajima za optičko pohranjivanje podataka i raznih elektroničkih aparata koji rade pri visokim frekvencijama [6]. Naša mjerenja pokazuju nastanak dušikovih intersticijskih atoma i dušikovih protumjesta u bombardiranim uzorcima GaN. Zbog svojstava sličnih GaN, ZnO je dobar kandidat za korištenje u optoelektroničkim uređajima umjesto GaN, pri čemu veliki kristali ZnO se mogu lako narastati, za razliku od GaN. Međutim, ZnO uvijek pokazuje n-tip vodljivosti, što se, zadnjih godina, pripisuje vodikovim defektima, koji ostaju ugrađeni u ZnO matricu prilikom narastanja kristala [7]. Međutim, dosadašnja istraživanja još uvijek nisu dala nedvojbene rezultate za mehanizam ugradnje H nečistoća u ZnO rešetku. U našem istraživanju ugradnja vodika u ZnO matricu je rađena izlaganjem materijala niskoenergetskim H_2^+ ionima. Usporedba eksperimentalnih NEXAFS mjerenja i FEFF simulacija pokazuje H atomi zauzimaju intersticijske položaje u ZnO rešetki, gdje

stvaraju veze s O atomima u anti-vezujućoj konfiguraciji prije hidratizacije, odnosno u konfiguraciji centrirane veze poslije izlaganja ionima H_2^+ .

Radnja je podijeljena u nekoliko poglavlja. U 2. poglavlju uvodimo točkaste defekte i dajemo kratak pregled dosadašnjih eksperimentalnih i teorijskih radova na točkastim defektima u poluvodičkim strukturama. Iz karakteristika točkastih defekata zaključujemo da su NEXAFS i FEFF prikladne metode za njihovo proučavanje. U trećem poglavlju uvodimo poluvodičke strukture koje smo istraživali u ovom radu, detaljno opisujemo njihova svojstva i mogućnosti tehnološke primjene tih materijala. Eksperimentalne i teorijske metode koje smo koristili (NEXAFS i XPS, kao i osnove teorije višestrukoga raspršenja) opisane su u poglavlju 4. Pošto smo za NEXAFS mjerenja koristili sinkrotronska postrojenja, u ovom je poglavlju ukratko objašnjen onaj dio rada sinkrotrona koji je važan za NEXAFS mjerenja. U 5. poglavlju predstavljamo rezultate svih naših istraživanja te analizu dobivenih rezultata. U prvom dijelu ovog poglavlja prikazani su rezultati mjerenja na različitim BN strukturama, u drugom na GaN uzorcima, dok je treći dio poglavlja posvećen istraživanjima provedenim na ZnO uzorcima. Na kraju, u 6. poglavlju sumiramo sve naše rezultate i dajemo zaključak.

2. TOČKASTI DEFEKTI U POLUVODIČIMA

U ovom poglavlju uvodimo točkaste defekte i dajemo pregled eksperimentalnih metoda pogodnih za njihovo opažanje. Točkasti defekti predstavljaju jednu vrstu defekata u kristalnoj rešetki za koje je karakteristična devijacija u periodičnosti rešetke u jednoj točki, odnosno na mjestu samo jednog atoma u rešetki ili u neposrednoj blizini tog mjesta. Točkaste defekte dijelimo na prirodne defekte (poput praznina) i na defekte vezane uz atome nečistoća unesenih u rešetku (poput atoma vodika). Kod poluvodiča, točkasti defekti osim strukturnih poremećaja u rešetki unose i elektronska stanja u energijske procjepe. Upravo to svojstvo otvara mogućnost njihove direktne detekcije pomoću apsorpcijskih tehnika, o čemu će također biti riječi u ovom poglavlju.

2.1 Važnost točkastih defekata u dušikovim i srodnim poluvodičima

Točkasti defekti prisutni u kristalnoj strukturi materijala imaju veliki utjecaj na fizička svojstva tih materijala. To je pogotovo izraženo u poluvodičkim materijalima, u kojima, na primjer, i veoma male koncentracije nečistoća određuju električnu vodljivost. Među točkaste defekte ubrajamo :

- Praznine – one označavaju prazna (nezauzeta) mjesta u regularnom rasporedu atoma, tj. nedostatke atoma na njihovim izvornim mjestima u kristalnoj rešetki. Praznine su uglavnom najčešći defekti koji nastaju pri narastanju poluvodičkih kristala.
- Intersticijske atome - atomi na položajima koji narušavaju periodičnu kristalnu strukturu, odnosno dodatni atomi koji se nalaze između atoma koji sačinjavaju kristalnu rešetku. Ukoliko atom koji nedostaje na svojem mjestu u rešetki, tj. odgovoran je za prazninu, zauzme intersticijski položaj, takav defekt se naziva par praznina-intersticijski atom ili Frenkelov defekt.
- Supstitucijske atome – defekti u kojima vanjski atomi (nečistoće) nadomještaju atome materijala na njihovim mjestima u kristalnoj rešetki. Kao što je već navedeno, u poluvodičkim materijalima supstitucijskim atomima se najčešće utječe na električnu vodljivost materijala, te ih onda dijelimo na donorske atome (odgovorne za n -tip vodljivosti) i akceptorske atome (odgovorne za p -tip vodljivosti).
- Protumjesta – defekti kod kojih su atomi materijala na onim mjestima u kristalnoj rešetki na kojima su nominalno drugi atomi tog materijala.

Proučavanje defekata u klasi III-N poluvodičkih materijala, kao što su borov nitrid (BN), galijev nitrid (GaN) ili indijev nitrid (InN), odnosno složenijih III-V poluvodičkih spojeva poput GaAsN ili GaInAsN, privlači veliki interes u posljednjih dvadesetak godina, što je posebice motivirano važnim primjenama takvih materijala u novim generacijama optoelektroničkih i visokofrekventnih mikroelektroničkih uređaja [6]. Prisustvo točkastih defekata u ovim materijalima ima direktan utjecaj na optička ili električna svojstva tih poluvodiča. Na primjer, pokazalo se da se kristali GaN nakon narastanja uvijek ponašaju kao poluvodiči *n*-tipa. Ta je pojava dugi niz godina bila pripisivana postojanju dušikovih praznina (V_N), nastalih u kristalu tijekom njegova narastanja [8]. Novija istraživanja, međutim, tu pojavu povezuju s nenamjernim onečišćenjem kristala, do kojega također dolazi tijekom narastanja kristala [9]. Pojava koja je opažena kod gotovo svih kristala GaN, bez obzira na metodu njihovog narastanja, je žuta luminiscencija, koja se javlja na energiji oko 2,2 eV. Točan uzrok ove pojave je, također, još uvijek predmet znanstvenog istraživanja, pri čemu se pretpostavlja da je luminiscencija uzrokovana elektronskim prijelazima na energijske razine smještene unutar zabranjene vrpce GaN. Kao mogući razlog nastanka tih energijskih razina predložen je niz točkastih defekata, poput galijeve praznine (V_{Ga}), dušikovitog protumjesta (N_{Ga}) ili složenijih defekata kao što je kombinacija V_{Ga} i atoma ugljika [9].

Presudnu ulogu na svojstva materijala točkasti defekti imaju i u drugim poluvodičima, kao što je cinkov oksid (ZnO), koji spada u klasu II-VI poluvodičkih materijala. Kao i u slučaju GaN, kristali cinkovog oksida nakon narastanja uvijek pokazuju *n*-tip vodljivosti, što znatno otežava njegovo dopiranje s akceptorskim primjesama i moguću primjenu tog materijala. Kao mogući uzrok ovakvog izvornog *n*-dopiranja se također predlažu različite vrste točkastih defekata koji nenamjerno nastaju u kristalu tijekom njegova narastanja, kao što su kisikove praznine (V_O) ili cinkovi intersticijski atomi (Zn_i) [10]. S druge strane, novija istraživanja upućuju da je dobar kandidat za ovakvu pojavu intersticijski vodik [7], koji se ugrađuje u matricu ZnO tijekom rasta kristala i efikasno stvara veze s atomima kisika iz ZnO. Također, neka istraživanja upućuju na zaključak da cinkove praznine (V_{Zn}) ili kisikove praznine mogu biti odgovorne za zelenu luminiscenciju, opaženu u pojedinim uzorcima ZnO [10].

Zanimljiva pojava koja ne spada među točkaste defekte, a koja se može javiti u dušikovim poluvodičima je nastanak molekularnog intersticijskog dušika (N_2) tijekom rasta ili obrade poluvodiča. Molekularni dušik je tako opažen u nizu dušikovitih poluvodiča, poput GaN ili InN [11] ili poluvodiča dopiranih dušikom [12]. Interesantan predmet istraživanja u tom slučaju je na koji način matrica poluvodiča utječe na samu molekulu dušika. Na primjer,

da li molekula N_2 , zarobljena u krutu matricu, pokazuje svojstva kao slobodni N_2 ili se pak ponaša bliže kemisorbiranoj molekuli, odnosno kako okolna matrica utječe na čvrstoću molekularne veze u N_2 . Također, jednostavne molekule, ukoliko su zarobljene u matrici poluvodiča, deformiraju rešetku materijala, koja može ostati deformirana i nakon anuliranja molekule iz materijala, što može negativno utjecati na svojstva materijala. Ponekad deformacije koje jednostavne molekule stvaraju u materijalu mogu biti korisne, kao npr. pokazalo se da nakon termalnog anuliranja vodika implantiranog u silicij, u Si rešetki ostaju udubljenja koja su iznimno pogodna za „uhvat“ Cu atoma u Si strukturu [13].

Energija formiranja većine prirodnih defekata u dušikovim poluvodičima je prilično velika (>2 eV), tako da je koncentracija prirodnih defekata u tek naraslim uzorcima najčešće mala [14]. Zbog toga se za većinu eksperimentalnih istraživanja defekti moraju umjetno formirati, što se efikasno može načiniti izlaganjem uzoraka visokoenergijskom elektronskom ili niskoenergijskom ionskom zračenju [15,16,17]. Naime, sudarni procesi energijskih iona ili elektrona s matricom materijala uzrokuju pomake atoma s njihovih mjesta u rešetki, čime može nastati niz točkastih defekata. Osim važnosti za fundamentalna znanstvena istraživanja, istraživanja interakcije ionskih snopova s poluvodičkim materijalima imaju i korisnu tehnološku primjenu, budući da se ionsko bombardiranje uzoraka često koristi u poluvodičkoj industriji u procesima kao što su ionska implantacija ili čišćenje površina, a energijski ioni su prisutni i u svim tehnikama koje koriste plazmu.

Nedostatak odgovarajućih podloga sa sukladnom rešetkom za epitaksijalno narastanje tankih filmova dušikovitih poluvodiča pobudio je posljednjih godina intenzivna istraživanja proizvodnje dušikovitih spojeva metodama unošenja dušika u grupu III-V spojeva [6]. Implantacija niskoenergijskih dušikovitih atoma predstavlja atraktivnu i ostvarivu alternativu epitaksijalnom narastanju razrijeđenih dušikovitih spojeva [18]. I zaista, termalno stabilni, razrijeđeni III-N-V spojevi su uspješno proizvedeni implantacijom dušika u GaAs, InP, InAs ili AlGaAs [19,20]. Metoda ionske implantacije se također koristi u mikroelektronici za čitav niz procesnih koraka, poput dopiranja ili izolacije ili pak suhog nagrivanja površine. Naravno, ionska implantacija može unijeti čitav niz točkastih defekata u strukturu površine koji mogu negativno utjecati na rad konačnoga uređaja.

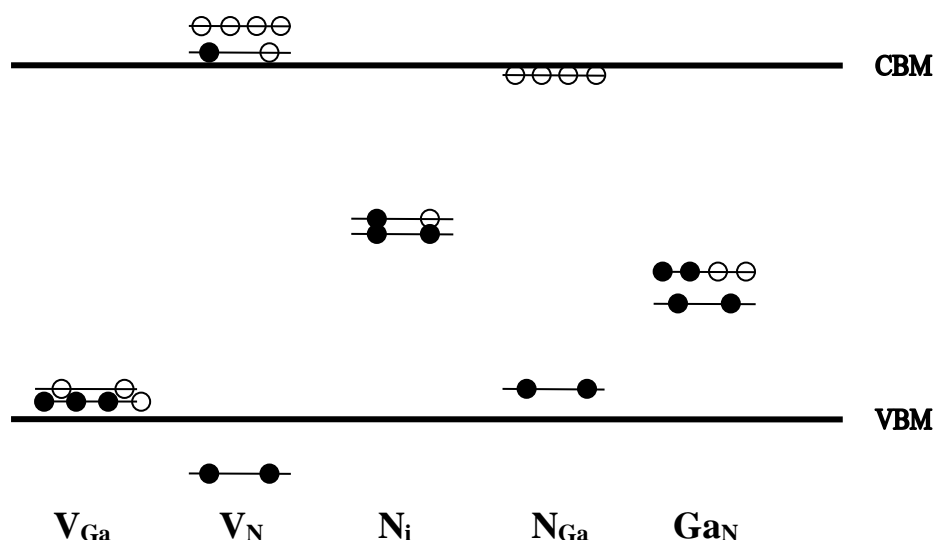
S druge strane, jedno od ključnih područja u narastanju tankih filmova je povezano s metodom pripreme same podloge koja određuje strukturu konačnoga uređaja. Često upotrebljavana metoda u pripremi podloga za narastanje dušikovitih spojeva uključuje nagrivanje argonskom plazmom ili cikluse bombardiranja argonom i žarenja. Atraktivna

alternativa ovim procesima jest bombardiranje niskoenergijskim N_2^+ ionima koji ostavljaju manja oštećenja na površini od metoda koje koriste argon [21].

2.2 Utjecaj točkastih defekata na elektronsku strukturu poluvodiča

Promjene koje u elektronsku strukturu poluvodiča unose različiti oblici točkastih defekata su obimno istražene u teorijskim proračunima. Prisustvo točkastih defekata dovodi do stvaranja novih energijskih stanja u poluvodičkim materijalima, koji mogu ležati u vodljivoj vrpci ili unutar zabranjene vrpce. Takve energijske razine mogu biti djelomično ili potpuno popunjene s elektronima. Elektronska struktura i energija nastajanja točkastih defekata u GaN je detaljno istraživana u radovima C. G. Van de Wallea i J. Neugebauera korištenjem metode osnovnih načela ukupne energije koja se bazira na teoriji funkcionala gustoće [9,22]. Proračuni daju velike energije formiranja intersticijskih atoma i protumjesta u GaN, tako da je malo vjerojatno da ti defekti mogu nastati tijekom narastanja kristala. Međutim, oni mogu nastati u uvjetima kada je kristal izvan termodinamičke ravnoteže, kao u slučaju bombardiranja s elektronima ili ionskog ozračivanja. Međutim, praznine imaju dovoljno male energije formiranja te mogu prirodno nastati u većim koncentracijama u materijalu.

Prema proračunima najmanju energiju nastajanja točkastih defekata u GaN ima galijeva praznina (V_{Ga}), koja djeluje kao akceptor i stvara prazna energijska stanja oko 0.3 eV iznad vrha valentne vrpce. S druge strane, dušikova praznina (V_N) djeluje kao donator te stvara popunjena stanja u valentnoj, odnosno nepopunjena stanja u vodljivoj vrpci. Međutim, V_N ima relativno veliku energiju nastajanja u n -tipu GaN (oko 4 eV), što isključuje veće koncentracije V_N i mogućnost da je taj tip defekta odgovoran za n -tip vodljivosti u GaN. S druge strane, proračuni pokazuju da kod p -tipa GaN V_N može nastati u značajnim koncentracijama. Također, dobiveno je da neutralni dušikov intersticijski defekt (N_i) stvara dva singletna stanja 1.3-1.8 eV udaljena od dna vodljive vrpce, u kojima su tri popunjena i jedno prazno elektronsko stanje. Galijevo i dušikovo protumjesto, Ga_N i N_{Ga} , također stvaraju neka prazna energijska stanja unutar zabranjene vrpce, pri čemu Ga_N stanja leže duboko u zabranjenom području, dok je prazna energijska razina povezana s N_{Ga} smješten oko 0.3 eV ispod dna vodljive vrpce. Na slici 2.1 je dan shematski prikaz energijskih razina koje stvaraju točkasti defekti u GaN, zasnovan na navedenom istraživanju [9] te srodnom radu M. Boguslavskog *et al.* [23].

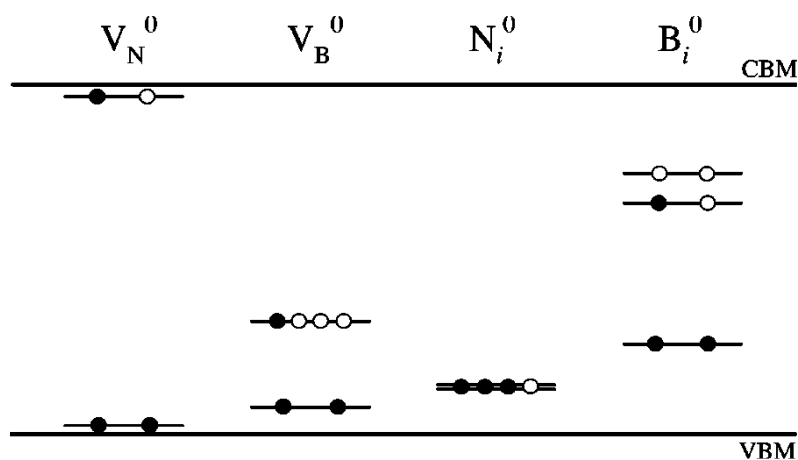


Slika 2.1: Shematska reprezentacija energijskih nivoa koje točkasti defekti stvaraju u elektronskoj strukturi GaN [9,23]. Puni kružići označavaju elektrone (zauzeta stanja), dok prazni kružići označavaju šupljine (prazna stanja). Pritom, VBM označava vrh valentne vrpce, dok CBM označava dno vodljive vrpce.

Energijske razine koje stvaraju točkasti defekti na slici 2.1 se dobro slažu s ostalim teorijskim radovima (npr. I. Gorczyca *et al.* [24]) gdje je energijska struktura GaN računata korištenjem metode Greenovih funkcija s linearnim „muff-tin“ orbitalama. Ovdje je dobiveno da V_{Ga} stvara energijsku razinu koja je za oko 0.2 eV smještena iznad vrha valentne vrpce, dok energijske razine povezane s N_{Ga} i Ga_N leže unutar zabranjene vrpce (npr. Ga_N stvara stanje udaljeno oko 2 eV od dna vodljive vrpce).

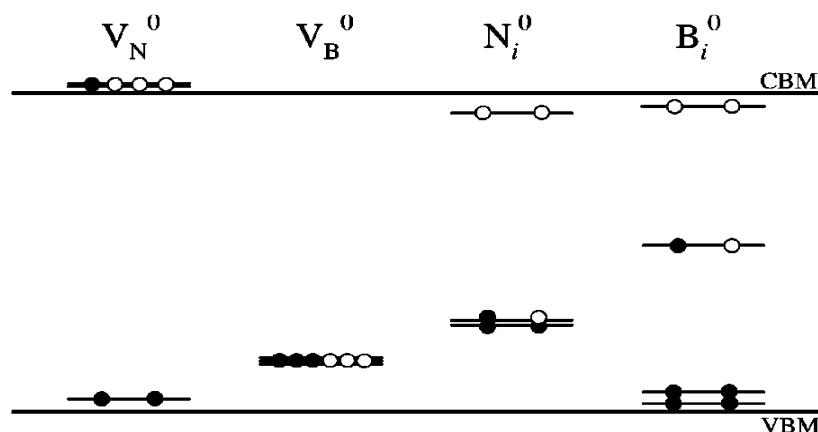
Stabilnost točkastih defekata u heksagonalnom (*h*-BN) i kubičnom (*c*-BN) borovom nitridu je opsežno istraživana u teorijskim radovima W. Orellane i H. Chachama [14,25]. U tim istraživanjima energija stvaranja točkastih defekata i elektronska struktura BN je računata korištenjem metode pseudopotencijala unutar okvira teorije funkcionala gustoće. Dobiveno je da u *h*-BN dušikovi i borovi intersticijski atomi (N_i i B_i) imaju energije stvaranja bliske energijama stvaranja praznina. U *h*-BN dušikovi intersticijski atomi (N_i) i praznine (V_N) su energijski najpovoljniji defekti koji mogu nastati. S druge strane, borova praznina (V_B) ima veću energiju stvaranja u odnosu na V_N i intersticijske defekte. Također, ovi proračuni pokazuju da intersticijski borovi atomi (B_i) koji leže na mjestima između slojeva *h*-BN lako mogu stvarati veze sa susjednim borovim atomima, slične metalnim vezama u elementarnom boru. S druge strane, najmanju energiju stvaranja u *c*-BN imaju praznine, dok intersticijski defekti imaju nešto veće energije stvaranja. Prema tome, mala je vjerojatnost nastanka prirodnim putem dušikovih i borovih intersticijskih defekata u *c*-BN u većim količinama.

Na slici 2.2 dan je shematski prikaz energijskih stanja koje točkasti defekti unose u energijsku strukturu *h*-BN [14]. Borova praznina stvara prazna stanja na energiji 1.29 eV iznad vrha valentne vrpce (VBM), dok je nepopunjena energijska razina povezana s dušikovom prazninom smještena blizu dna vodljive vrpce (CBM). Elektronska struktura dušikovog intersticijskog atoma pokazuje dvije skoro degenerirane singletne razine unutar zabranjene vrpce (smještene na oko 0.55 eV iznad vrha valentne vrpce), koja nisu potpuno zauzeta. S druge strane, borovi intersticijski atomi stvaraju tri razine unutar zabranjene vrpce: jedna razina je prazna (na energiji 2.98 eV iznad VBM), druga nepopunjena (na energiji 2.64 eV iznad VBM), dok je treća u potpunosti zauzeta s elektronima.



Slika 2.2: Shematska reprezentacija energijskih razina koje praznine i intersticijski atomi stvaraju u energijskoj strukturi heksagonalnog BN [14]. Puni kružići označavaju elektrone (zauzeta stanja), dok prazni kružići označavaju šupljine (prazna stanja).

Energijski položaj razina koje točkasti defekti stvaraju u *c*-BN je prikazan shematski na slici 2.3. Ovdje V_N stvara prazna stanja u vodljivoj vrpci, dok V_B stvara dvije skoro degenerirane singletne razine unutar zabranjene vrpce koja nisu potpuno zauzeta. Elektronska struktura N_i defekta pokazuje tri singletne razine unutar zabranjene vrpce: jedna razina je prazna (na energiji 0.3 eV ispod CBM), druga nepopunjena (na energiji 1.38 eV iznad VBM), dok je treća u potpunosti zauzeta s elektronima. S B_i su povezane četiri energijske razine: dvije popunjene razine smještene iznad VBM, jedna prazna neposredno ispod CBM, dok se djelomično popunjena razina nalazi na energiji 2.51 eV iznad VBM.



Slika 2.3: Shematska reprezentacija energijskih nivoa koje praznine i intersticijski atomi stvaraju u energijskoj strukturi kubnog BN [14]. Puni kružići označavaju elektrone (zauzeta stanja), dok prazni kružići označavaju šupljine (prazna stanja).

Metoda osnovnih načela ukupne energije je korištena i u teorijskim istraživanjima koja su se bavila točkastim defektima u cinkovom oksidu [26]. Proračuni pokazuju da se cinkovi intersticijski atomi (Zn_i) ponašaju kao donori, ali s velikim energijama nastajanja u n-tipu ZnO. Osim toga, nisu stabilni na sobnoj temperaturi. Zato se ti defekti u novije vrijeme ne smatraju primarnim ili jedinim uzrokom n-tipa vodljivosti ZnO. S druge strane, proračuni pokazuju da kisikova praznina (V_O) također predstavlja donor, pri čemu njene energijske razine leže oko 1-2 eV ispod dna vodljive vrpce. Međutim, unutar teorijskih radova postoje proturječni rezultati o tome da li V_O defekti mogu nastati u većim koncentracijama u n-tipu ZnO. S druge strane, cinkove praznina (V_{Zn}) se ponašaju kao akceptori i stvaraju svoja stanja na energijama od 0.1-0.2 eV te 0.9-1.2 eV iznad vrha valentne vrpce.

2.3 Eksperimentalna opažanja i karakterizacija točkastih defekata

U literaturi postoji relativno mali broj radova o direktnom eksperimentalnom opažanju i karakterizaciji praznina, protumjesta i intersticijskih atoma u dušikovim i srodnim poluvodičima. Supstitucijski atomi u tim materijalima su nešto detaljnije analizirani, prvenstveno zbog utjecaja atoma nečistoća na električnu vodljivost materijala, međutim, kako ta vrsta točkastih defekata nije predmet ovog doktorskog rada, u daljnjem razmatranjih nećemo spominjati.

Među indirektna opažanja točkastih defekata spadaju, na primjer, optička mjerenja pod visokim tlakom koja su ukazala na prisustvo V_N u n-tipu GaN [26]. S druge strane,

među direktne eksperimentalne karakterizacije spada metoda optičke detekcije elektronske paramagnetske rezonancije kojom su opaženi intersticijski Ga atoma u *n*-GaN [27]. Također, mjerenja pozitronske anihilacije ukazuju na postojanje dobre korelaciju između galijevih praznina i žute luminiscencije u GaN [28]. U ZnO metoda optičke detekcije magnetske rezonance je upotrijebljena za identifikaciju O praznina, Zn intersticija i $Zn_i - Zn_v$ parova, koji su načinjeni elektronskom iradijacijom materijala [15]. Također, eksperimentalna opažanja V_O defekta u ZnO su načinjena korištenjem elektronske paramagnetske rezonance [15], a neka istraživanja zelene luminiscencije ZnO kristala dovode tu pojavu u vezu s kisikovom prazninom [29].

Ranije u ovom poglavlju smo pokazali da točkasti defekti stvaraju nova stanja na specifičnim i dobro određenim energijama u energijskom procjepu poluvodiča ili njegovoj valentnoj vrpici (blizu maksimuma) i vodljivoj vrpici (blizu minimuma). To navodi na zaključak da bi se za eksperimentalno opažanje točkastih defekata mogle koristiti određene spektroskopske tehnike koje bi opažale eventualne prijelaze elektrona na razine ili s razina koje stvaraju defekti. Jedna od obećavajućih tehnika je spektroskopska metoda fine strukture apsorpcije rentgenskih zraka blizu rubova ljuski (near-edge x-ray absorption fine structure – NEXAFS). Ta se metoda bazira na apsorpciji rentgenskoga zračenja u materijalu koja uzrokuje elektronske prijelaze u stanja više energije, što pruža mogućnost karakterizacije elektronske strukture kristala ili amorfno materijala.

Naime, NEXAFS se temelji na pobudi dubokoležećih elektrona iz određenog atoma prema nepopunjenim veznim stanjima [30]. Prema tome, prijelaz dubokoležećih elektrona u nepopunjena stanja defekata može u principu biti direktno određen pomoću NEXAFS metode oko unutrašnje ljuske danog elementa. Apsorpcija fotona odgovornog za taj prijelaz dovodi do uzbude u NEXAFS spektru na energijskoj razini karakterističnoj za defekt uključen u taj prijelaz. Na taj način se NEXAFS metoda može iskoristiti za direktno opažanje i identifikaciju točkastih defekata u poluvodičkim spojevima.

Upotreba NEXAFS spektroskopije za opažanje defekata u poluvodičima je u dosadašnjim istraživanjima pokazala izvrsne mogućnosti za njenu primjenu u ovoj vrsti eksperimenata. Tako je, na primjer, NEXAFS iskorišten za identifikaciju dušikovih intersticijskih atoma (N_i) u uzorcima GaN implantiranim ionima O, Si i Mg [31]. Korištenjem ove spektroskopske metode je otkriven nastanak N_i defekata u uzorcima GaN bombardiranim ionima dušika i argona [32,33]. Također, nastajanje intersticijskog dušika je nađeno i u filmovima indijevog nitrida bombardiranih niskoenergijskim ionima [17]. Tanki filmovi BN sintetizirani različitim depozicijskim tehnikama pokazuju da prilikom njihovog narastanja u

njima dolazi do formiranja parova V_N-N_i , što je pokazalo istraživanje I. Jimenez *et al.* [34], također baziranog na NEXAFS spektroskopiji. Ova apsorpcijska tehnika je iskorištena i za istraživanje načina kemijskog vezanja N atoma u uzorcima ZnO implantiranim dušikom, pri čemu je nađeno dominantno nastajanje N-N veza (u obliku molekularnog dušika) i N-O veza u materijalu [12,35]. Također, direktno eksperimentalno opažanje molekule N_2 je načinjeno u nizu poluvodičkih materijala, poput GaN, InN, GaSb i InSb, mjerenjem vibracijskih NEXAFS spektara molekule N_2 [11,36]

U ovom istraživanju će NEXAFS identifikacija defekata u poluvodičkim materijalima biti poduprijeta teorijskim proračunima korištenjem *ab initio* računalnog koda FEFF. Računalni program FEFF se bazira na teoriji višestrukoga raspršenja za apsorpcijsku spektroskopiju rentgenskim zrakama u realnom prostoru te predstavlja prikladnu metodu za simulaciju NEXAFS spektara [37]. FEFF računa udarni presjek za apsorpciju rentgenskoga zračenja na jednom atomu unutar konačnog klastera atoma u realnom prostoru. Pri tomu se pretpostavlja da se pobuđeni fotoelektron emitira kao kružni val, koji se raspršuje na potencijalu okolnih atoma te se izračunom puteva interferencije tog vala dobiva gustoća nepopunjenih elektronskih stanja. Usporedbom eksperimentalnih NEXAFS rezultata mjerenih na uzorcima na kojima su proizvedeni točkasti defekti s odgovarajućim FEFF simulacijama se mogu dobiti korisne informacije o vrsti defekata koji se javljaju u materijalu. Na primjer, FEFF simulacije su dobro opisale amorfizaciju galijevega nitrida i nastanak N-Si veza u uzorcima GaN implantiranim ionima silicija [38] te nitridizaciju površine GaN nastalu izlaganjem materijala ionima dušika [39]. FEFF program je uspješno primijenjen i u simulacijama NEXAFS spektara kojima se istraživala koordinacija N atoma u slojevima GaN_yAs_{1-y} narastanim na kristalima GaAs [40]. Također, povezivanjem NEXAFS eksperimenata s FEFF simulacijama dobivena je potpuna slika o formiranju dušikovih intersticijskih atoma u InN izloženom ionskim bombardiranjem [17]. Vezanje supstitucijskih N atoma u kristalnu strukturu cinkovog oksida je detaljno ispitivano u radu Fonsa *et al.* [41], gdje su FEFF proračuni pokazali da N atomi najvjerojatnije zauzimaju mjesto kisikovih atoma u matrici ZnO, tj. nastaje N_O supstitucijski defekt.

3. UZORCI

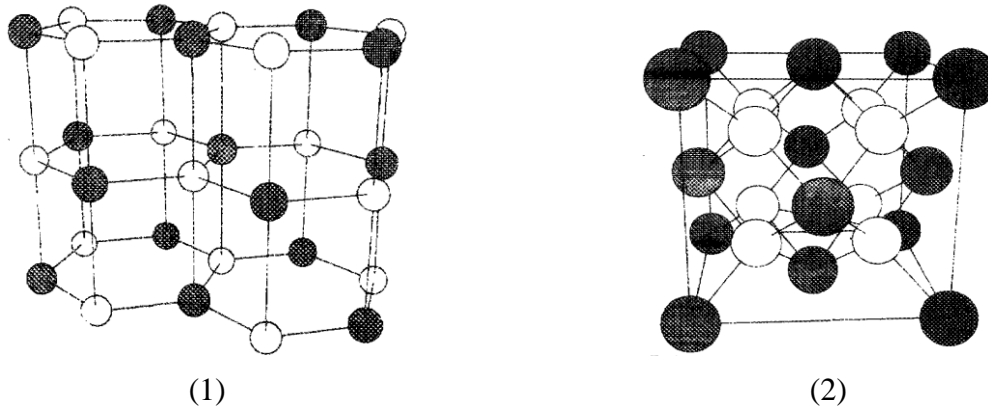
Točkaste defekte, uvedene bombardiranjem uzoraka snopovima iona niskih energija, smo proučavali na galijevom nitridu, različitim strukturama borovog nitrida (od heksagonalne i kubične strukture do nanocjevčica), te na cinkovom oksidu. U ovom poglavlju izlažemo osnovna svojstva i strukturu ovih poluvodičkih spojeva, način njihove sinteze i pripreme za naša mjerenja, te način na koji smo uvodili primjese, poput vodika, u rešetku ZnO.

3.1 Borov nitrid

Borov nitrid (BN) je sintetički poluvodički materijal široke zabranjene vrpce koji može postojati u amorfnom i u kristalnom obliku. Najzastupljenije kristalne strukture BN su heksagonalni borov nitrid (*h*-BN) i kubični borov nitrid (*c*-BN). Heksagonalni BN ima slojevitou strukturu sličnu grafitu, karakteriziranu sa sp^2 hibridizacijom. Unutar jednog sloja *h*-BN atomi bora i dušika su povezani snažnim kovalentnim vezama, dok slojeve drži na okupu slaba van der Waalsova veza. U pojedinom sloju borov atom je okružen s tri atoma dušika (i obratno), pri čemu se u susjednim slojevima ispod i iznad atoma bora nalaze dušikovi atomi (i obratno, slika 3.1 (1)). Ovakav obrazac slaganja slojeva ima za posljedicu nastanak slabe ionske komponente u B-N vezama, koje nema kod grafita. S druge strane, kubični BN ima dijamantnu sp^3 strukturu, u kojoj su atomi bora i dušika grupirani u tetraedre (slika 3.1 (2)). Osim ovih struktura, BN se može kristalizirati i u wurtzitnu strukturu BN (*w*-BN - sp^3 faza s drugačijom tetragonalnom strukturom u odnosu na *c*-BN), romboidalnu strukturu BN (*r*-BN – slojevita sp^2 struktura s nešto drugačijim poretkom B i N atoma među slojevima heksagonalne strukture) i turbostatičnu strukturu BN (*t*-BN – heksagonalna faza BN-a s dislokacijama) [42,43]. Također, u novije vrijeme značajna pažnja je posvećena nanostrukturama borovog nitrida, kao što su nanomreže i nanocjevčice, o kojima će biti riječi u odjeljku 3.2.

Zbog strukturne sličnosti s grafitom, *h*-BN ima brojna fizička i kemijska svojstva slična grafitu. Međutim, zbog djelomične ionske veze između BN slojeva, *h*-BN ima slabiju električnu vodljivost od grafita (*h*-BN je poluvodič široke zabranjene vrpce, a grafit polumetal), dok s druge strane ta dodatna interakcija između slojeva povećava čvrstoću *h*-BN u odnosu na grafit. I *h*-BN i *c*-BN su veoma stabilni materijali (kemijski slabo interagiraju s drugim materijalima) te pokazuju postojanost pri visokim temperaturama; zbog čega imaju široku tehnološku primjenu. Heksagonalni BN je zato pogodan za primjenu u nizu uređaja koji rade pri visokim temperaturama ili visokim tlakovima [44]. Također, *h*-BN je direktan

poluvodič (vrh valentne vrpce se nalazi ispod dna vodljive vrpce), pri čemu energijska širina njegovog zabranjenog pojasa odgovara ultraljubičastom (UV) elektromagnetskom području, što *h*-BN čini pogodnim kandidatom za proizvodnju UV lasera ili LED dioda [1].



Slika 3.1: Kristalna struktura heksagonalnog borovog nitrida, *h*-BN (1) i kubičnog borovog nitrida, *c*-BN (2) [43]. Borovi atomi su označeni s tamnim kružićima, dok su dušikovi atomi označeni s bijelim kružićima.

S druge strane, *c*-BN je zbog svoje sp^3 strukture, nakon dijamanta, najtvrdi poznati materijal. Također, *c*-BN ima najširi energijski procjep (~ 6.4 eV) [45] od svih III-V poluvodiča. Zbog veće temperaturne stabilnosti i slabije reaktivnosti s metalima, *c*-BN se češće koristi u uređajima za mehaničku obradu od dijamanta, kao što su različiti industrijski alati i strojevi za obradu materijala koji sadrže željezo, nikel ili kobalt. Također, za razliku od dijamanta, *c*-BN se može relativno lako dopirati s akceptorskim primjesama (npr. berilij) i donorskim primjesama (npr. sumpor) što otvara mogućnost široke primjene za tanke filmove *c*-BN u elektroničkim uređajima [8].

Kao i kod ostalih dušikovih poluvodiča, u tehnološkim procesima proizvodnje filmova BN korištenje energijskih iona ima veliku ulogu. Na primjer, tanki filmovi *c*-BN-a se najčešće proizvode ionskom implantacijom borovih filmova pomoću N_2^+ iona ili različitim tehnikama depozicije borovih i dušikovih iona na odgovarajuću podlogu (pritom se najčešće kao podloga koristi silicij). Bez bombardiranja energijskim ionima bilo pri samom procesu nastanka filmova ili u obliku ionske iradijacije uzoraka nakon završetka procesa rasta filmova, kao što je npr. nagrizanje argonskom plazmom, u uzorcima se formira samo sp^2 (heksagonalna ili turbostatična) faza BN [46,47].

Također, neka prijašnja istraživanja ukazuju da ionsko bombardiranje *h*-BN može dovesti do faznog prijelaza materijala iz heksagonalne u kubičnu fazu BN, što je primijećeno

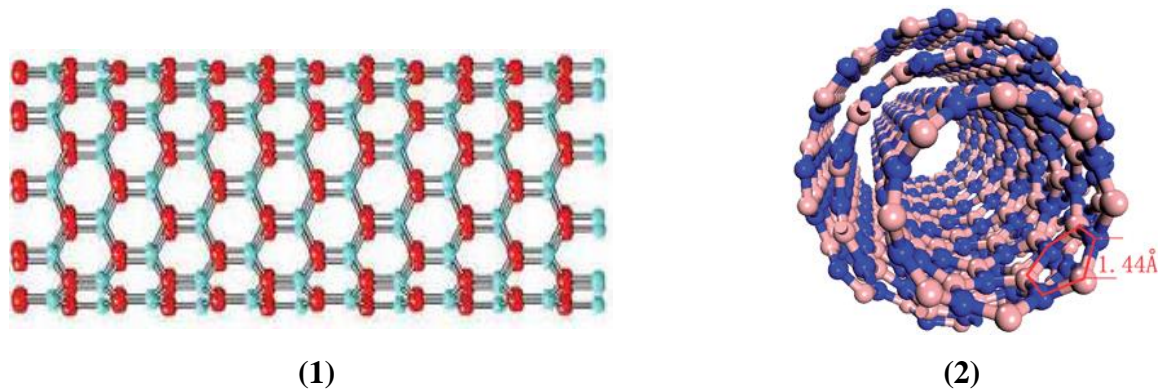
za bombardiranje *h*-BN s ionima N_2^+ energije 180 keV [48]. Općenito, dosadašnja istraživanja pokazuju da izlaganje borovog nitrida energijskim ionima dovodi do različitih promjena u strukturi i svojstvima materijala i to prvenstveno u onom dijelu uzoraka u koje prodiru energijski ioni. Tako je u uzorcima borovog nitrada izloženih bombardiranju energijskim ionima primijećen nastanak različitih oblika točkastih defekata (kao što su dušikove praznine i intersticijski atomi), te povećanje gustoće u nekim dijelovima materijala ili nastanak tlačnog naprezanja [34,47,49].

Uzorci borovog nitrada korišteni u ovom istraživanju su komercijalni kristalni materijali u praškastom obliku: *h*-BN (veličine zrnaca $\sim 1 \mu m$) i *c*-BN (veličine zrnaca $\sim 40 \mu m$). Radi interpretacije i analize eksperimentalnih rezultata, fotoemisijski i apsorpcijski spektri uzoraka BN su uspoređivani s odgovarajućim spektrima mjerenim na komercijalnim praškastim uzorcima elementarnog bora (B) i borovog trioksida (B_2O_3).

3.2 Nanocjevčice borovog nitrada

3.2.1 Svojstva BN nanocjevčica

Otkriće ugljikovih nanocjevčica početkom 90-tih godina prošlog stoljeća dalo je značajan zamah razvoju nanotehnologije te je predstavljalo osnovu za današnju primjenu nanomaterijala. Nanocjevčice borovog nitrada su strukturno slične ugljikovim i mogu se formirati kao jedno-zidne cjevčice (jedan sloj *h*-BN savijen u obliku cilindra), više-zidne cjevčice (nekoliko savijenih cilindričnih slojeva *h*-BN umetnutih jedni u druge) ili bambusne cjevčice (čije ime dolazi zbog toga što im je struktura slična bambusovim stabljikama). Pojedine fizičke i kemijske karakteristike BN nanocjevčica nadmašuju odgovarajuća svojstva ugljikovih nanocjevčica, zbog čega je ova vrsta nanocjevčica dobar kandidat za zamjenu ugljikovih nanocjevčica u različitim tehnološkim primjenama [50]. Međutim, istraživanja ugljikovih nanocjevčica još uvijek u značajnoj mjeri prevladavaju u odnosu na ispitivanja koja se rade na BN nanocjevčicama, čemu je uzrok, prije svega, nešto teža sinteza BN nanocjevčica u odnosu na ugljikove. Naime, rast BN nanocjevčica često zahtjeva visoke temperature te specifične uređaje i kemikalije, o čemu će više riječi biti u odjeljku 3.2.2.



Slika 3.2: Jedno-zidna (1) i više-zidna BN nanocjevčica (2).

Pravilna cilindrična struktura ugljikovih i BN nanocjevčica u kojoj nema atoma čija veza ostaje nezasićena ima za posljedicu veliku čvrstoću tih materijala, tako da su te nanocjevčice ujedno najčvršći poznati nanomaterijali. To im omogućava primjenu za učvršćivanje različitih polimernih struktura i keramika [50]. Međutim, ostala fizička i kemijska svojstva BN nanocjevčica se razlikuju u odnosu na ugljikove nanocjevi. Razlog tome je postojanje djelomične ionske komponente u B-N vezi koja postoji kod heksagonalnih BN struktura. Na primjer, BN nanocjevčice su povoljnije za skladištenje vodika nego ugljikove nanocjevčice, budući da ionske B-N veze induciraju dipolni moment između vodika i nanocjevčica što stvara jaču vezu među njima [51].

Zbog navedene ionske komponente u vezi, BN nanocjevčice imaju široku zabranjenu vrpce ($\sim 4.5 - 4.9$ eV), kao i ostali materijali s dušikom. Također, za razliku od ugljikovih nanocjevčica, na električna svojstva BN nanocjevčica ne utječe promjena radijusa nanocjevčice, način njenog savijanja, niti broj cilindričnih zidova [52]. Teorijski radovi ukazuju da bi se na širinu zabranjene vrpce moglo utjecati atomima ugljika ili fluora, ili primjenom transverznog električnog polja.

Posebnu pažnju privlače magnetska svojstva BN nanocjevčica. Naime, teorijski proračuni pokazuju da se spontana magnetizacija nanocjevčica može dobiti dopiranjem ugljikom (supstituiranjem bilo borovih ili dušikovih atoma) [50]. S druge strane, eksperimentalno je pokazano da se magnetsko ponašanje BN nanocjevčica može postići njihovom funkcionalizacijom s Fe_3O_4 nanočesticama [53], odnosno uniformnom distribucijom Fe_3O_4 nanočestica na površini nanocjevčice. Ovakvo magnetsko ponašanja BN nanocjevčica otvara mogućnost stvaranja molekularnih magneta baziranih na BN nanostrukturama, koji mogu imati niz primjena u mikroelektromehaničkim sistemima ili u medicinske svrhe, kao što je primjerice dovođenje lijeka u određeni dio ljudskog tijela

pomoću magnetskog upravljanja. Prednost BN nanocjevčica u odnosu na ugljikove je i njihova veća termička vodljivost (mogućnost manje disipacije topline u nanoelektričnim aplikacijama), kao i veća kemijska stabilnost pri visokim temperaturama [50].

S druge strane, teorijski radovi pokazuju da bi na svojstva BN nanocjevčica veliki utjecaj mogle imati dušikove praznine (V_N), ukoliko su u većoj koncentraciji prisutne u materijalu. Već je navedeno da bi tehnologija bazirana na BN nanocjevčicama mogla imati značajnu ulogu za sigurno i efikasno skladištenje vodika ili u proizvodnji molekularnih magneta. Neki proračuni pokazuju da bi djelomično uklanjanje dušikovih atoma kod BN nanostruktura, tj. stvaranje viška V_N , moglo značajno povećati mogućnost skladištenja vodika u tim materijalima [3]. Također, višak V_N u BN nanocjevčicama bi mogao uzrokovati spontanu magnetizaciju u materijalu, kako je navedeno u nekim teorijskim radovima [4,54]. Međutim, noviji teorijski proračuni bazirani na metodi funkcionala gustoće lokalnih orbitala, pokazuju da V_N ujedno značajno povećavaju reaktivnost BN nanocjevčica s molekulama kisika i značajno smanjuju oksidacijsku otpornost nanocjevčica [5]. Prema tome, atomi kisika, ukoliko su prisutni na površini ili unutar BN nanostruktura, mogu efikasno anihilirati V_N defekte prisutne u materijalu te stvarati veze s atomima bora i dušika u BN nanocjevčicama. To znači da ukoliko se stvori višak V_N u materijalu, prisustvo kisikovih atoma može anulirati moguće poželjne efekte praznina u BN nanostrukturama.

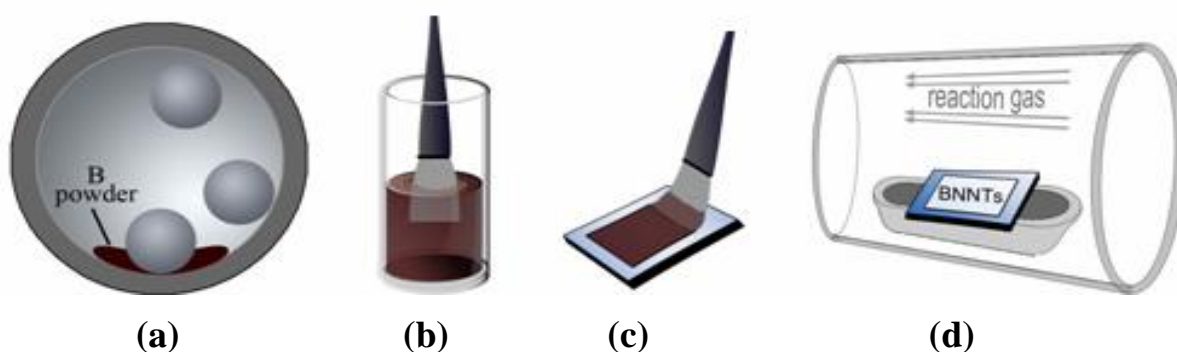
Kao i u ostalim poluvodičkim materijalima korištenim u ovom istraživanju, točkaste defekte smo nastojali proizvesti bombardiranjem BN nanocjevčica niskoenergijskim ionima. Kao što je navedeno, proračuni pokazuju da su dušikove praznine energijski povoljni defekti koji nastaju u heksagonalnim strukturama BN. Prema tome, ionsko bombardiranje bi moglo predstavljati efikasnu metodu stvaranja viška V_N u BN nanostrukturama. Stabilnost tako stvorenih V_N defekta ili njihova moguća oksidacija predstavljaju glavna pitanja na koja želimo odgovoriti u ovom dijelu istraživanja.

3.2.2 Sinteza BN nanocjevčica

Sinteza BN nanocjevčica je do sad ostvarena različitim tehnikama, kao što su metoda električnog proboja (eng. arc-discharge), laserska vaporizacija, kemijska parna depozicija ili metoda supstitucije C atoma kod ugljikovih nanocjevčica s atomima bora i dušika [55]. Iako BN nanocjevčice dobivene ovim metodama zadovoljavaju trenutne potrebe u znanstvenom istraživanju, njihova kvaliteta je još uvijek nešto lošija u odnosu na ugljikove nanocjevčice. Nanocjevčice korištene u ovom istraživanju su sintetizirane metodom mljevenja kuglicama (eng. ball milling) i zagrijavanja, koju su 1999. godine razvili Y. Chen *et al.* [56]. Prednost

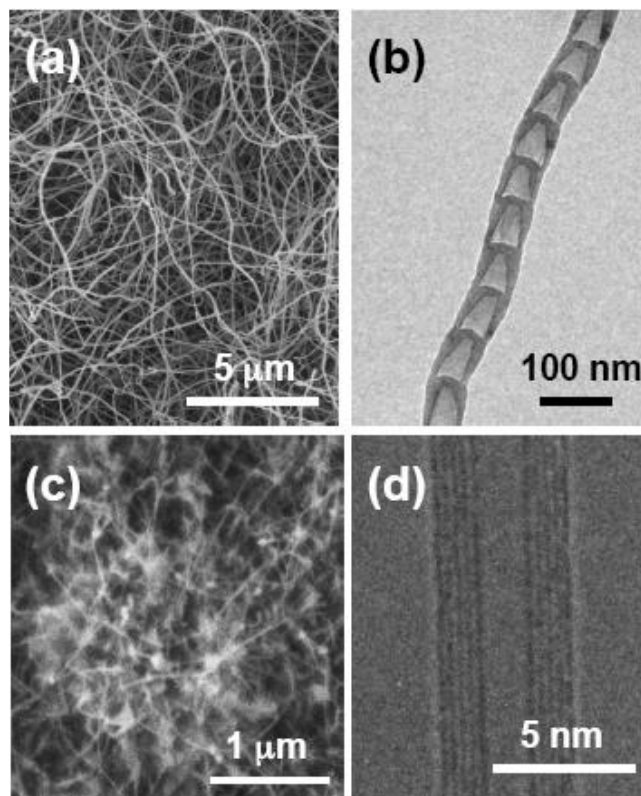
ove metode u odnosu na ostale tehnike narastanja je mogućnost proizvodnje velike količine BN nanocjevčica.

U ovom se procesu proizvodnje nanocjevčica amorfni borov prah stavlja u posudu (mlin) koja je ispunjena amonijakom (NH_3), pri čemu se borov prah melje korištenjem nekoliko kuglica načinjenih od nehrđajućeg čelika. Taj proces mljevenja, odnosno izlaganja borovog praha snažnim udarima kuglica, pospješuje kemijsku reakciju između B atoma u prahu i plina NH_3 , pri čemu nastaje metastabilni materijal koji se sastoji od neuređenog BN i nanokristala bora. Ovakav mljeveni prah se zatim stavlja u otopinu metalnog nitrida (pri čemu se najčešće koristi željezov nitrid) i etanola, te se tako načinjeni premaz nanosi na odgovarajući supstrat. Supstrat s premazom se zatim grije na temperaturi od $900\text{ }^\circ\text{C} - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi amonijaka ili u miješanoj atmosferi $\text{N}_2 + \text{H}_2$, pri čemu koncentracija plina H_2 iznosi oko 5% [55]. Shematski prikaz narastanja BN nanocjevčica metodom mljevenja kuglom i borovog premazivanja je prikazan na slici 3.3.



Slika 3.3: Shematska reprezentacija pojedinih koraka u metodi borovog premazivanja: (a) proces mljevenja kuglicama B praha u atmosferi NH_3 kojim se proizvode B nanočestice, (b) B premaz kojeg čine B čestice dobivene mljevenjem, metalni nitrid i etanol, (c) nanošenje B premaza na podlogu, (d) grijanje tako načinjenog supstrata u atmosferi koja sadrži dušik čime se potiče rast BN nanocjevčica [55].

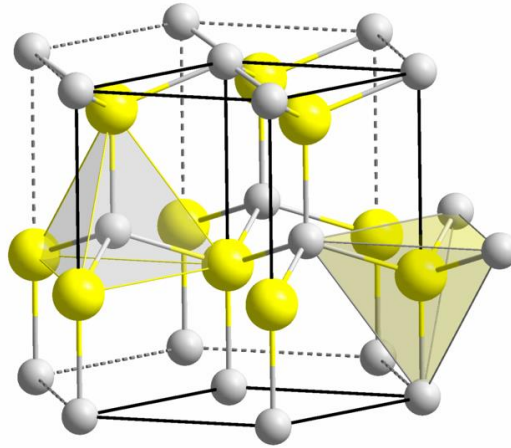
U ovom istraživanju koristili smo više-zidne nanocjevčice (na podlozi od silicija) i bambusne nanocjevčice (na podlozi od nehrđajućeg čelika) sintetizirane opisanom metodom mljevenja kuglicama i zagrijavanjem. Na slici 3.4 prikazane su slike tako dobivenih nanocjevčica snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM).



Slika 3.4 : Snimka bambusnih BN nanocjevčica dobivena (a) pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i (b) transmisijским elektronskim mikroskopom (TEM). (c) SEM i (d) TEM slike više-zidnih BN nanocjevčica.

3.3 Galijev nitrid

Kao i ostali III-V materijali, galijev nitrid (GaN) je poluvodič široke zabranjene vrpce (širine oko 3.4 eV) [45], kojem se vrh valentne vrpce nalazi ispod dna vodljive vrpce. GaN je veoma čvrst i mehanički stabilan materijal, velikog toplinskog kapaciteta i termičke vodljivosti, koji se najčešće kristalizira u heksagonalnoj wurtzitnoj strukturi (slika 3.5) [45]. Navedena svojstva ga čine veoma pogodnim materijalom za primjenu u optoelektronskim i fotoničkim uređajima. Kao što je navedeno u poglavlju 2, u kristalima GaN se nakon narastanja pojavljuje višak vodljivih elektrona, tako da se *n*-tip GaN može relativno lako proizvesti i pospješiti dopiranjem s atomima kisika ili silicija [57]. S druge strane, dopiranje GaN s akceptorskim primjesama je tehnološki nešto zahtjevnije. Kristali *p*-tipa galijevog nitrida dobre kvalitete su prvi put proizvedeni 1989. godine dopiranjem kristala GaN narastanih metodom kemijske parne depozicije s magnezijem [22]. Od tada se uzorci GaN *p*-tipa vodljivosti dosta uspješno proizvode, što je omogućilo veliku primjenu ovog materijala poluvodičkoj industriji.



Slika 3.5: Kristalna struktura galijeveg nitrída. Galijevi atomi su označeni s žutim kuglicama, a dušikovi sa sivim.

Danas GaN ima široku primjenu kod LED dioda i detektora koji rade u UV (ultraljubičastom) ili vidljivoj optičkom području, uređaja za optičko pohranjivanje podataka i raznih elektroničkih aparata koji rade pri visokim frekvencijama i temperaturama [11]. Tako se, na primjer, laserske diode galijeveg nitrída koriste za zapis podataka na „blue-ray“ diskove. U legurama u kojima je GaN pomiješan s In (InGaN) i Al (AlGaN), širina zabranjene vrpce se može efikasno podešavati pomoću promjena koncentracije atoma In ili Al u odnosu na GaN, što omogućava proizvodnju LED dioda širokog optičkog područja od crvenog do UV elektromagnetskog zračenja [58]. Također, MOSFET i MESFET tranzistori bazirani na GaN imaju veliku primjenu u elektroničkim uređajima velike snage i frekvencije, koji se koriste, primjerice, u električnim automobilima. S druge strane, istraživanja pokazuju da se dopiranjem GaN s atomima prijelaznih metala (npr. mangana) može inducirati feromagnetizam u materijalu [59], što otvara široke mogućnosti za potencijalne primjene GaN u spintronici.

Kao što je navedeno u poglavlju 2, u tehnološkim procesima narastanja uzoraka GaN ili pripreme odgovarajućih površina za rast tih kristala, bombardiranje energijskim ionima može imati ključnu ulogu. Također, dopiranje GaN se često provodi metodom ionske implantacije, kojoj je glavna prednost mogućnost dobre kontrole koncentracije i dubine prodiranja dopanata u uzorak [60]. Zbog svega navedenog, veoma je važno znati koji oblik defekata nastaje u uzorcima GaN izloženim ionskom bombardiranju. U ovom istraživanju mjerenja su načinjena na nedopiranim kristalima galijeveg nitrída, naraslim na podlozi od safira metodom metalorganske kemijske parne depozicije (MOCVD).

3.4 Cinkov oksid

3.4.1 Svojstva cinkovog oksida

Kao i galijev nitrid, cinkov oksid (ZnO) se preferencijalno kristalizira u heksagonalnoj wurtzitnoj strukturi. Zbog te strukturne sličnosti, ZnO ima brojna fizička i kemijska svojstva slična GaN. Tako je ZnO poluvodič s direktnom zabranjenom vrpcom, pri čemu širina zabranjenog pojasa iznosi ~ 3.4 eV [61]. S druge strane, kao kod i većine materijala iz II-VI grupe, vezanje ZnO je velikim dijelom ionsko (u obliku $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$), što ima za posljedicu neka zanimljiva svojstva ovog materijala, kao što je npr. snažna piezoelektričnost. Zbog svojstava sličnih GaN, ZnO je dobar kandidat za korištenje u optoelektroničkim i elektroničkim uređajima umjesto galijevog nitrida. Naime, za razliku od GaN, veliki kristali ZnO se mogu relativno lako narastati [62], pri čemu značajnu prednost korištenju ZnO predstavlja njegova manja toksičnost, tj. ekološki je značajno prihvatljiviji materijal za industrijsku upotrebu u odnosu na ostale poluvodičke materijale [63]. Danas se ZnO u poluvodičkoj industriji prvenstveno koristi u solarnim ćelijama, kao materijal koji je optički transparentan i električki vodljiv, te za proizvodnju optički transparentnih tranzistora koji se koriste u LCD uređajima [64]. Također, neki teorijski radovi predviđaju pojavu feromagnetizma u ZnO dopiranim manganom [64], što otvara mogućnosti za njegovu potencijalnu upotrebu u spintroničkim uređajima.

Za razliku od drugih poluvodičkih materijala, većina industrijske primjene ZnO nije vezana za poluvodičku tehnologiju. Cinkov oksid se najviše koristi u industriji gume (za vulkanizaciju gume) i keramike (pri glazuri ili pečenju keramičkih posuda) [65]. Fine, mikro ili nano, čestice ZnO imaju antibakterijska svojstva, te se koriste kao dodatak medicinskim materijalima ili proizvodima te u pakiranju hrane. Zbog svojstva refleksije UV zračenja fine čestice ZnO imaju široku primjenu u raznim preparatima za kožu, i to prvenstveno u sunčanim kremama [66].

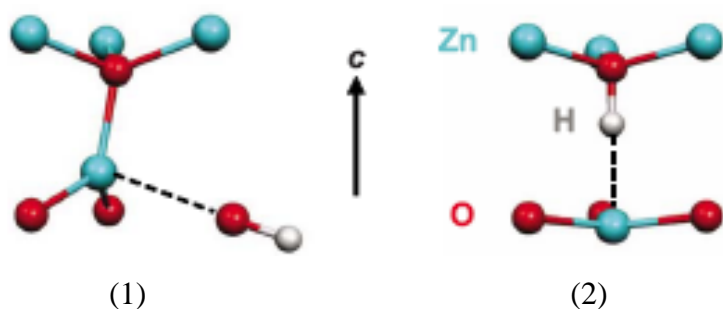
Iako ZnO ima brojna svojstva koja su potencijalno iskoristiva u proizvodnji poluvodičkih uređaja, glavna prepreka praktičnoj primjeni ZnO je nemogućnost dobre kontrole dopiranja tog materijala. Kao što je navedeno u poglavlju 2, kristali ZnO uvijek pokazuju *n*-tip vodljivosti, što se pripisuje nastanku točkastih defekata u matrici ZnO nastalih tijekom narastanja kristala. Prema tome, potencijalno dopiranje materijala akceptorskim primjesama mora, prije svega, nadvladati ovu izvornu *n*-vodljivost ZnO, što još uvijek predstavlja veliki problem. Najbolji način *p*-dopiranja je zamjena O atoma s dušikovim atomima, budući da su N i O atomi slične veličine, dok N ima najmanju ionizacijsku energiju

od svih elemenata iz V-grupe [35]. Međutim, pri unošenju N atoma u ZnO matricu, uočeni su određeni kompenzacijski mehanizmi koji poništavaju akceptorsko ponašanje dušika u ZnO i time sprječavaju stabilno *p*-dopiranje materijala [67].

3.4.2 Ugradnja vodika u ZnO matricu

Teorijski rad Van de Wallea [12] zasnovan na proračunima osnovnih načela ukupne energije je pokazao kako se vodik u ZnO ponaša kao donor, što je potaklo daljnja istraživanja koja se bave električnim i strukturnim svojstvima H atoma u ZnO. Naime, budući da se prilikom narastanja ili modifikacije ZnO kristala vodik može teško ili nikako izbjeći (tj. H se može ugraditi u ZnO matricu prilikom samog narastanja kristala), donorsko ponašanje vodika u ZnO vodi na zaključak kako bi H mogao biti kandidat za objašnjenje *n*-vodljivosti ZnO kristala. Eksperimentalni rezultati na ZnO implantiranim s muonijem [68] i mjerenja elektronske paramagnetske rezonancije na *n*-tipu ZnO [69] pokazuju da se H u cinkovom oksidu uistinu ponaša kao donor. Pritom, energijske razine koje stvara vodik leže unutar vodljive vrpce poluvodiča. Mjerenja električne vodljivosti na uzorcima ZnO izlaganim vodikom također upućuju na mogućnost da H atomi uzrokuju *n*-tip vodljivosti u materijalu. Na primjer, pokazalo se da tanki filmovi ZnO narastani metodom kemijske parne depozicije imaju nekoliko puta veću koncentraciju slobodnih elektrona nakon njihovog izlaganja vodikovoj plazmi [70]. Filmovi dobiveni metodom pulsne laserske depozicije, također pokazuju veću koncentraciju elektrona ukoliko je njihovo narastanje rađeno u H₂ atmosferi, za razliku od narastanja u O₂ atmosferi [71].

Teorijska istraživanja pokazuju kako bi se vodik u ZnO kristalu trebao nalaziti na intersticijskim mjestima, pri čemu H atomi preferencijalno stvaraju veze s O atomima u ZnO matrici. Zbog toga su eksperimentalna istraživanja, koja su usmjerena na način ugradnje H atoma u ZnO matricu, uglavnom bila usmjerena na mjerenja O-H vibracijskih modova korištenjem infracrvene (IR) spektroskopije. Međutim, ovakva eksperimentalna mjerenja za sada ne daju nedvojbene rezultate. Tako je radu Jokela i McCluskeya [72] usporedbom polarizacijske ovisnosti O-H vibracijskih modova s teorijskim predviđanjima baziranim na proračunima osnovnih načela ukupne energije dobiveno da se H atom nalazi u anti-vezujućoj (AB_⊥) intersticijskoj konfiguraciji, tj. da je vezan s O atomom u ZnO matrici u smjeru duž pravca Zn – O veze (slika 3.6 (1)). S druge strane, istraživanje Lavrova *et al.* [73], također baziranog na usporedbi rezultata IR spektroskopije s proračunima osnovnih načela ukupne energije, ukazuje da se intersticijski H atomi nalaze u konfiguraciji centrirane veze (BC_∥) u kojoj leže između Zn i O atoma (slika 3.6 (2)).



Slika 3.6: Modeli intersticijskog vodika u ZnO strukturi: anti-vezujuća konfiguracija, AB_{\perp} , (1) i konfiguracija centrirane veze, BC_{\parallel} , (2). Isprekidana crta označava prekinutu Zn-O vezu [10].

Osim intersticijskog vodika, predloženi su i neki drugi načini ugradnje H atoma u ZnO rešetku. Na primjer, neka teorijska istraživanja predlažu da donorski H atomi mogu formirati molekule H_2 , koje su električki neutralne, ali se zagrijavanjem uzorka molekule ponovno disociraju i formiraju H donore [74]. Eksperimentalno opažanje H_2 molekula u nekim uzorcima ZnO je nađeno korištenjem nisko-temperaturne Raman spektroskopije ili apsorpcijske IR spektroskopije [73]. Proračuni osnovnih načela ukupne energije Janottia i Van de Wallea [75] pokazuju da H atomi mogu zauzeti supstitucijska O mjesta i također se ponašati kao donori u ZnO. Ovakav H_O defekt je, prema proračunu, stabilniji od intersticijskog vodika i u toj konfiguraciji H atom stvara veze sa sva četiri susjedna Zn atoma u rešetki.

U našim istraživanjima koristili smo O-polarne kristale ZnO, debljine 350 μm , narastane hidrotermalnom sintezom i s površinama poliranim poput ogledala. Termin O-polarni ZnO kristal označava da je smjer rasta kristala bio duž osi c , pri čemu posljednji sloj kristala završava s kisikovim atomima. Mjerenja Hallovog efekta načinjena na ovim uzorcima pokazuju n -tip vodljivosti materijala, pri čemu otpornost iznosi 13 Ωm , koncentracija nositelja naboja je $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a njihova pokretljivost 120 cm^2/Vs . U ovakve uzorke ZnO smo nastojali ugraditi vodikove atome pomoću ionskog bombardiranja, tj. izlaganjem materijala ionima H_2^+ energije 0.5 – 2 keV.

4. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE I FEFF PROGRAM

Za opažanje i karakterizaciju točkastih defekata u poluvodičkim spojevima koristili smo spektroskopsku metodu fine strukture apsorpcije x-zraka blizu rubova ljuski (NEXAFS), koristeći sinkrotronska postrojenja, a dodatnu karakterizaciju smo napravili pomoću spektroskopije fotoelektrona rentgenskim zrakama, koristeći sinkrotronska postrojenja i uređaj u našem laboratoriju. U ovom poglavlju objašnjavamo fizikalnu pozadinu ovih tehnika i rad samih uređaja. Eksperimentalne apsorpcijske spektre smo uspoređivali s teorijskim proračunima koristeći računalni program FEFF. U ovom poglavlju dajemo također teorijsku podlogu ovog programa i naznačavamo njegove mogućnosti u proračunima apsorpcijskih spektara.

4.1 Spektroskopija fotoelektrona rentgenskim zrakama (XPS)

4.1.1 Fotoemisija i osnovne značajke XPS spektra

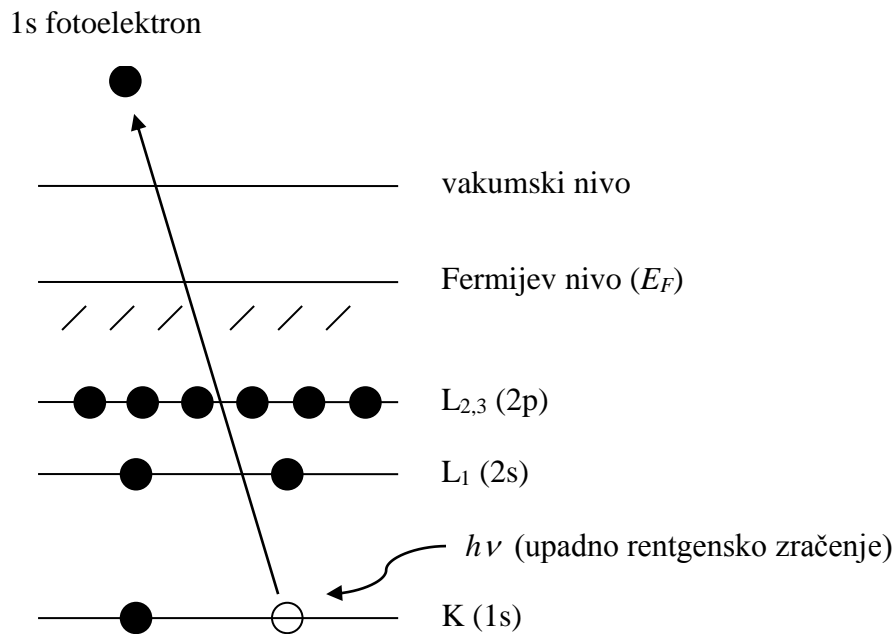
Spektroskopija fotoelektrona rentgenskim zrakama (XPS, kratica dolazi od engleskog naziva X-ray Photoelectron Spectroscopy) je analitička tehnika za proučavanje elementne strukture i kemijskih stanja na površinskim slojevima uzoraka. XPS se temelji na međudjelovanju rentgenskih zraka s elektronima atoma na površini uzoraka, koje uzrokuje emisiju fotoelektrona iz atoma. U procesu fotoemisije foton biva apsorbiran u materijalu i predaje svoju energiju elektronu, koji prelazi iz početnog stanja energije E_V u pobuđeno stanje. Ukoliko foton ima dovoljno veliku energiju, konačno stanje u koje elektron prelazi se nalazi iznad vakumske razine materijala i tako nastali fotoelektron može izaći iz materijala. Kinetička energija fotoelektrona, E_K , se može odrediti iz zakona očuvanja energije:

$$E_K = h\nu - E_V - \phi, \quad (1)$$

gdje je $h\nu$ energija fotona, a ϕ je izlazni rad materijala (u većini slučajeva 1-10 eV), tj. razlika energija Fermijeve razine (E_F) i vakumske razine. U relaciji (1) uzeta je pozitivna vrijednost za E_V , pri čemu se sve energije mjere u odnosu na Fermijevu razinu.

Kinetička energija fotoelektrona je veličina koja se eksperimentalno mjeri u spektrometru, međutim ona ovisi o energiji rentgenskoga zračenja i nije intrinzično svojstvo materijala. S druge strane, E_V , energija vezanja elektrona u materijalu, daje informaciju o specifičnom elementu i atomskom stanju iz kojeg potječe fotoelektron. Prilikom mjerenja, uzorak i spektrometar su u električnom kontaktu, tj. njihovi Fermijevi nivoi se energijski poklapaju, tako da u relaciji (1) izlazni rad materijala ϕ možemo zamijeniti s izlaznim radom

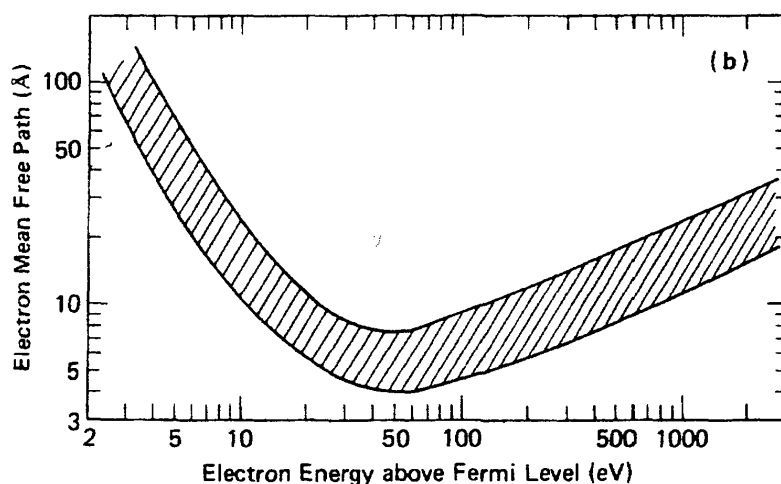
spektrometra ϕ_s . Prema tome, uz poznavanje energije fotona i izlaznog rada spektrometra, te mjerenjem energije fotoelektrona, iz relacije (1) slijedi energija vezanja elektrona.



Slika 4.1: Shematski prikaz fotoionizacije atoma u kojem upadna rentgenska zraka izbacuje 1s elektron.

Proces fotoemisije je shematski prikazan na slici 4.1, gdje je pokazana ionizacija atoma izbacivanjem elektrona iz K ljuske (1s elektron) inducirana elektromagnetskim zračenjem. Fotoelektrični spektar će dobro reproducirati elektronsku strukturu popunjenih stanja elemenata u materijalu, budući da će se svi elektroni kojima je energija vezanja manja od energije rentgenskoga zračenja pojavljivati u spektru [76]. Međutim, ovo vrijedi samo za atome na površini materijala. Naime, vjerojatnost interakcije elektrona s materijalom je mnogo veća od pripadne vjerojatnosti za fotone, tako da, dok je srednji slobodni put fotona u materijalu reda veličine mikrometra, srednji slobodni put fotoelektrona je reda veličine nekoliko nanometara. Prema tome, iako rentgensko zračenje uzrokuje fotoemisiju na udaljenosti od nekoliko μm od površine, samo elektroni koji su udaljeni nekoliko nm od površine izlaze iz materijala bez gubitka energije. Upravo ti elektroni stvaraju karakteristične linije koje se pojavljuju u XPS spektru i daju korisne informacije o elektronskoj strukturi dubokoležećih elektrona u materijalu. S druge strane, elektroni koji se pri procesu fotoemisije neelastično raspršuju (s drugim elektronima, fononima ili nečistoćama u materijalu) doprinose pozadinskom signalu u spektru. Srednji slobodni put elektrona ovisi o njihovoj energiji, pri

čemu za tipične vrijednosti kinetičkih energija elektrona koje pri XPS mjerenjima imaju vrijednost 5 – 2000 eV, on iznosi ~ 5 – 40 Å (slika 4.2) [77].

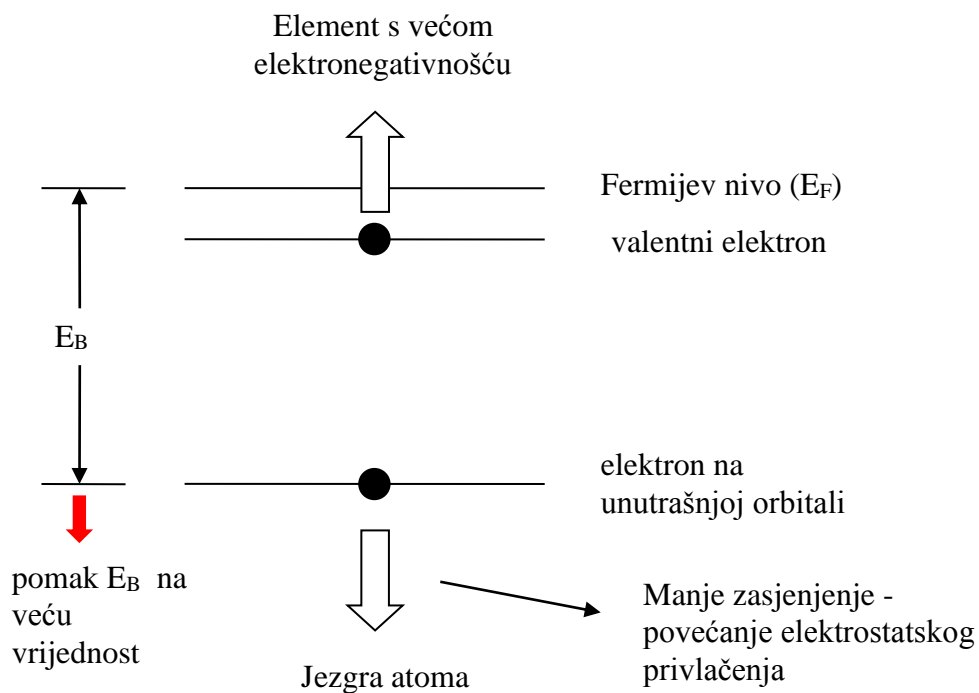


Slika 4.2: Srednji slobodni put elektrona u materijalu kao funkcija kinetičke energije elektrona. Zasjenjeno područje predstavlja distribuciju tipičnu za različite vrste materijala [30].

Kao što je navedeno, karakteristične linije u fotoemisijском spektru odgovaraju elektronskim stanjima atoma prisutnim u uzorku. Zbog toga je XPS spektroskopija osjetljiva na elementnu strukturu površine materijala. S druge strane, energija elektrona u danom atomskom stanju pokazuje male promjene ovisno o kemijskom okruženju i vezanju atoma koji emitira fotoelektron. Ta se pojava naziva kemijski pomak i predstavlja osnovu analitičke primjene XPS spektroskopije, budući da se na osnovu kemijskog pomaka može odrediti kemijsko stanje atoma u materijalu. Gotovo svi elementi u periodnom sustavu pokazuju kemijski pomak, koji može iznositi od nekoliko milielektrovolta do nekoliko eV [76].

Energijski pomak linije u fotoemisijском spektru može imati uzrok u početnom stanju elektrona ili u efektima koji nastaju nakon fotoemisije. Naime, energija vezanja elektrona određena je, prije svega, s elektrostatskom interakcijom elektrona i jezgre. Elektrostatsko privlačenje jezgre i elektrona, osim o samom naboju jezgre, ovisi i o položaju ostalih elektrona u atomu, koji zasjenjuju jezgru promatranom elektronu. Kemijsko vezanje atoma prvenstveno mijenja položaj valentnih elektrona u odnosu na jezgru atoma. Ukoliko promatrani atom ostvaruje vezu s elementom veće elektronegativnosti, njegovi valentni elektroni će imati prosječnu udaljenost od jezgre veću nego kod nevezanog atoma, odnosno manje će zasjenjivati jezgru ostalim elektronima, te će elektrostatsko privlačenje elektrona na

unutrašnjim orbitalama biti veće. Prema tome, što su atomi s kojima se pobuđeni atom kemijski veže elektronegativniji, ili što je veći broj elektronegativnijih atoma u njegovom okruženju, energija vezanja njegovih elektrona na unutrašnjim orbitalama će biti veća. Prema relaciji (1), kinetička energija fotoelektrona će u tom slučaju biti manja (kemijski pomak prema većim energijama vezanja, odnosno manjim kinetičkim energijama izlaznih elektrona). Osim početnog stanja fotoelektrona, i efekti koji nastaju nakon fotoemisije, kao što su relaksacija elektronskih orbitala ili polarizacija susjednih atoma, također mogu utjecati na iznos kemijskog pomaka [76].



Slika 4.3: Shematski prikaz promjene energije vezanja elektrona na unutrašnjoj orbitali zbog kemijskog vezanja atoma.

Osim fotoemisijskih linija, u XPS spektru se mogu pojaviti i dodatni vrhovi koji nastaju kao posljedica popunjavanja nastale šupljine na unutrašnjim orbitalama atoma ili složenijih procesa do kojih dolazi pri fotoemisiji :

a) Augerove linije

Do emisije Augerovih elektrona dolazi prilikom relaksacije atoma kojem je pri fotoemisijom procesu pobuđen elektron s unutrašnje orbitale. U ovom procesu elektron s više orbitale popunjava šupljinu na unutrašnjoj orbitali, pri čemu se višak energije predaju drugom (Augerovom) elektronu koji izlazi iz materijala. Energija

Augerovog elektrona jednaka je razlici energija dviju promatranih atomskih razina i ne ovisi o energiji rentgenskoga zračenja koje izaziva fotoemisiju (za razliku od fotoelektrona) [76]. O Augerovoj emisiji će biti više riječi u odjeljku 4.2.

b) Satelitske linije

Ion, koji pri procesu fotoemisije gubi elektron, se može naći u pobuđenom stanju, koje ima za nekoliko eV veću energiju od njegovog osnovnog stanja. U tom slučaju, kinetička energija emitiranog fotoelektrona će biti manja, za iznos jednak razlici energija između pobuđenog i osnovnog stanja iona [77].

c) Plazmonske linije

Kod određenih materijala dolazi do gubitka dobro definiranog iznosa energije fotoelektrona zbog njegove interakcije s elektronima iz vodljive ili valentne vrpce. Zbog toga dolazi do nastanka plazmotskih linija u spektru koje su za red veličine 1 eV pomaknute na niže kinetičke energije (veće energije vezanja) u odnosu na glavnu fotoemisijsku liniju. Plazmonske linije su najizraženije kod metala, gdje se gubitak energije fotoelektrona dešava pri dobro definiranim kvantima energije ovisno o plazmotskoj frekvenciji vodljivih elektrona u metalu. Kod izolatora ili poluvodiča, plazmonske linije su nešto manjeg intenziteta i javljaju se kao posljedica međudjelovanja s valentnim elektronima materijala [77].

4.1.2 Eksperimentalni postav fotoemisijske spektroskopije

Fotoelektronska spektroskopija je visokovakumska tehnika te XPS spektrometri rade u području ultra-visokog vakuuma (UHV), tj. u području tlaka 10^{-8} - 10^{-10} mbar. Dva su glavna razloga zašto se eksperimenti moraju provoditi pri ovako niskim tlakovima [76] :

1. Fotoelektroni niskih energija (kao što je navedeno ranije tipične energije elektrona pri XPS mjerenjima iznose 5 – 2000 eV) se veoma lako mogu raspršiti na molekulama zraka, tako da ukoliko koncentracija molekula u spektrometru nije veoma niska, intenzitet XPS spektra će padati, dok će šum u spektru rasti.
2. UHV režim je nužan zbog površinske osjetljivosti same tehnike. Naime, već i pri relativno niskim tlakovima, kao npr. 10^{-6} mbar, molekule plina se adsorbiraju veoma brzo na površinu čvrstog materijala, u vremenu mnogo kraćem nego što traje tipičano mjerenje. Prema tome, u slučaju da tlak nije UHV režimu u spektrometru XPS spektar ne bi reproducirao dobro elektronsku strukturu površine materijala.

UHV režim u XPS spektrometru se postiže korištenjem vakumskih pumpi, a u današnje vrijeme obično turbomolekularnih pumpi..

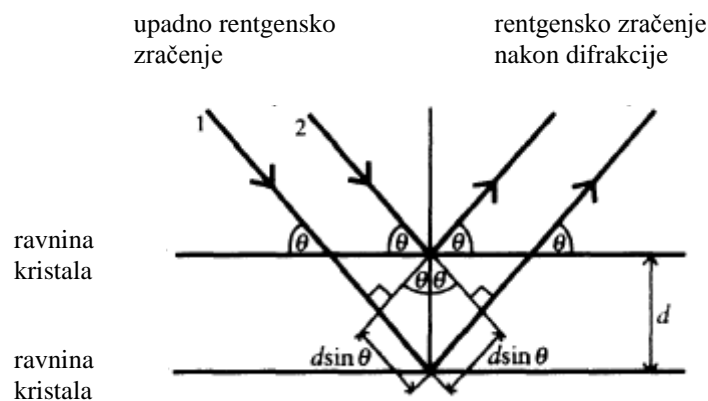
Fotoemisijski spektri prikazani u ovom radu su mjereni na XPS spektrometru SPECS smještenom u Laboratoriju za fiziku površina i materijala, na Sveučilištu u Rijeci. Glavni dijelovi tog XPS spektrometra su:

i. Izvor monokromatskog rentgenskoga zračenja

Rentgensko zračenje se dobivena bombardiranjem anode načinjene od aluminija elektronima visoke energije. Elektroni se emitiraju iz termalnog izvora (zagrijavanjem filamnta) i ubrzavaju u visokom naponu prema anodi. Za danu energiju elektrona, tj. napon između filamnta i anode, tok zračenja sa anode je razmjeran struji elektrona koja udara o anodu. Za mjerenje XPS spektara se koristilo rentgensko zračenje karakteristične $K\alpha$ linije alumija, energije 1486.74 eV.

ii. Monokromator

Uloga monokromatora rentgenskoga zračenja je dobivanje uske rentgenske zrake dobro definirane energije. U navedenom spektrometru to je dobiveno difrakcijom rentgenskoga zračenja na kristalu od kvarca (slika 4.4). Pomoću monokromatora značajno se smanjuje energijska širina rentgenske zrake (što rezultira užim linijama u spektru, tj. boljom rezolucijom, čime se dobiva bolja informacija o kemijskom stanju elemenata), uklanjaju se neželjeni dijelovi rentgenskoga zračenja (satelitski vrhovi i bremsstrahlung zračenje) i dobiva se mogućnost dobrog fokusiranja rentgenskoga zračenja [76].



Slika 4.4: Difrakcija rentgenskih zraka na kristalu. Pri difrakciji će doći do konstruktivne interferencije rentgenskih zraka ukoliko je zadovoljen Braggov uvjet: $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$.

iii. Analizator energije elektrona

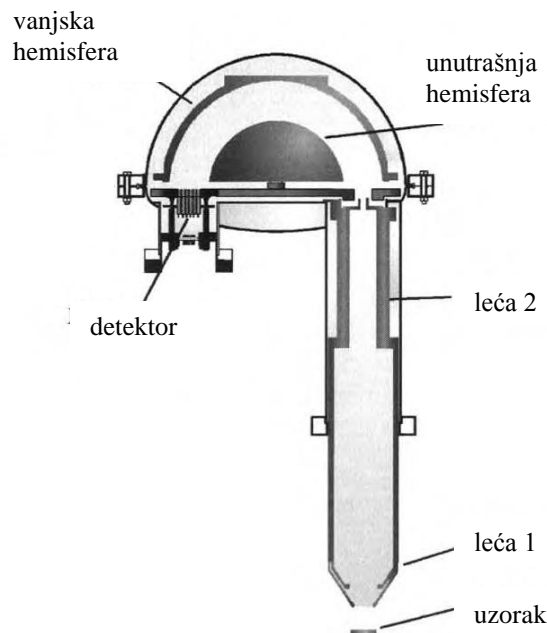
Za mjerenje kinetičke energije fotoelektrona koristi se hemisferični sektorski analizator energije (HSA), koji se sastoji od para koncentričnih hemisferičnih elektroda između kojih je prolaz za elektrone, kao što je prikazano na slici 4.5. Mjerenje se izvodi na način da se između dviju hemisfera primjeni napon na način da je vanjska elektroda na negativnijem potencijalu od unutrašnje elektrode. Elektroni, koje sustav leća tangencijalno usmjerava na ulaz analizatora, će doći do detektora na drugom kraju analizatora samo ukoliko je njihova energija dana s:

$$E_K = e\Delta V \left(\frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \right) \quad (2)$$

gdje je E_K kinetička energija elektrona, e naboj elektrona, ΔV je razlika potencijala između anoda, a R_1 i R_2 su radijusi unutrašnje, odnosno vanjske, hemisferične elektrode. Budući da su radijusi hemisferičnih analizatora konstantni, gornja se jednadžba može napisati u obliku :

$$E_K = k \cdot e\Delta V \quad (3)$$

gdje se k naziva spektrometarskom konstantom, koja ovisi samo o karakteristikama analizatora [76].



Slika 4.5: Shematski prikaz hemisferičnog sektorskog analizatora energije elektrona.

4.2 Spektroskopska metoda fine strukture apsorpcije rentgenskih zraka blizu rubova ljuski (NEXAFS)

4.2.1 Apsorpcijski udarni presjek rentgenskoga zračenja

NEXAFS spektroskopija se bazira na apsorpciji upadnog rentgenskoga zračenja u atomima (molekulama) materijala. Apsorpcijski udarni presjek za rentgensko zračenje (σ), atoma ili molekule, se definira kao broj elektrona pobuđenih u jedinici vremena podijeljen s brojem upadnih fotona po jedinici vremena i jedinici površine. Udarni presjek se može izračunati korištenjem kvantomehaničke perturbacijske teorije za vjerojatnost prijelaza sistema iz početnog u konačno stanje pod djelovanjem vremenski ovisne smetnje [30]:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H_p | \psi_i \rangle \right|^2 \rho_f(E), \quad (4)$$

gdje je : $|\psi_i\rangle$ - početno stanje sistema

$|\psi_f\rangle$ - konačno stanje sistema

H_p - perturbacijski Hamiltonijan koji uzrokuje prijelaz

$\rho_f(E)$ - gustoća konačnih stanja

U ovom slučaju, mora biti zadovoljen uvjet:

$$\hbar\omega = E_f - E_i, \quad (5)$$

pri čemu je $\hbar\omega$ energija rentgenskoga zračenja, dok su E_i i E_f energije početnog, odnosno konačnog, stanja.

Hamiltonijan H_p opisuje interakciju rentgenskoga zračenja s atomom koji apsorpira zračenje, tj. interakciju elektrona (čestice naboja e i mase m) s elektromagnetskim poljem:

$$H_p = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (6)$$

gdje je : \vec{A} - vektorski potencijal elektromagnetskog zračenja

\vec{p} - operator impulsa elektrona.

Ovo je, u principu, više-čestični problem, tj. svi elektroni u pobuđenom atomu bi se trebali uzeti u obzir prilikom razmatranja početnog i konačnog stanja sistema. Međutim, u praktičnim slučajevima, se najčešće uzima da samo jedan elektron sudjeluje u prijelazu (kvazi-čestični model), pri čemu se više-čestični efekti razmatraju kao korekcije na tako dobiveni rezultat [78]. To znači da $|\psi_i\rangle$ i $|\psi_f\rangle$ u izrazu (4) možemo razmatrati kao jednoelektronska stanja elektrona u atomu (molekuli).

Vektorski potencijal ravnog elektromagnetskog vala valnog vektora \vec{k} , frekvencije ω i jediničnog vektora \vec{e} , je dan s [30]:

$$\vec{A} = \vec{e} A_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t) = \vec{e} \frac{A_0}{2} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + C.C., \quad (7)$$

pri čemu je u izrazu (7) zadržan samo eksponencijalni član koji opisuje apsorpciju zračenja. Uvršavanjem (6) i (7) u (4) dobivamo:

$$W_{fi} = \frac{\pi e^2}{2\hbar m^2 c^2} A_0^2 \left| \langle \psi_f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho_f(E), \quad (8)$$

Ovaj izraz se može pojednostaviti ukoliko se zadržimo samo na prvom članu u razvoju eksponencijalne funkcije, tj. koristeći dipolnu aproksimaciju koja pretpostavlja $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ ili $|\vec{r}| \ll \frac{\lambda}{2\pi}$. U području mekog rentgenskoga zračenja ($\hbar\omega < 5$ keV), koje se koristi u NEXAFS spektroskopiji, te za vrijednosti $|\vec{r}|$ koje su reda veličine dimenzija atoma ovaj uvjet je zadovoljen [30]. Izraz (8) se tada reducira na:

$$W_{fi} = \frac{\pi e^2}{2\hbar m^2 c^2} A_0^2 \left| \langle \psi_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho_f(E) \quad (9)$$

Po definiciji je apsorpcijski udarni presjek dan s :

$$\sigma = \frac{W_{fi}}{\Phi_{ph}}, \quad (10)$$

gdje je Φ_{ph} tok elektromagnetskog zračenja (broj upadnih fotona u jedinici vremena i po jedinici površine):

$$\Phi_{ph} = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi \cdot \hbar c} \quad (11)$$

Ukupni udarni presjek, za danu energiju rentgenskoga zračenja, dobivamo kao sumaciju po svim konačnim stanjima takvim da je $E_f = \hbar\omega - E_i$:

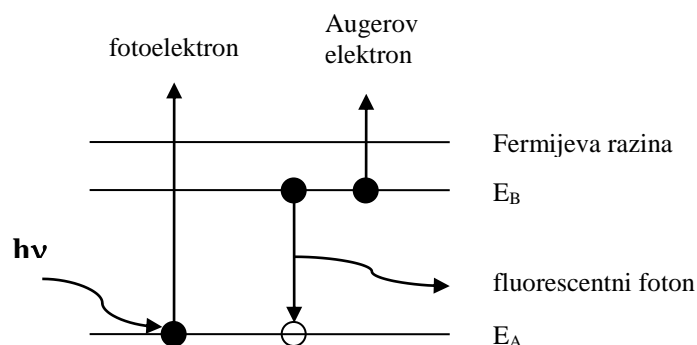
$$\sigma = \frac{4\pi^2 e^2 \omega}{c} \sum_f \left| \langle \psi_f | \vec{e} \cdot \vec{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho_f(E), \quad (12)$$

pri čemu je u ovom izrazu operator elektronskog impulsa, \vec{p} , zamijenjen s operatorom položaja, \vec{r} , korištenjem komutacijske relacije [79]:

$$\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H] \quad (13)$$

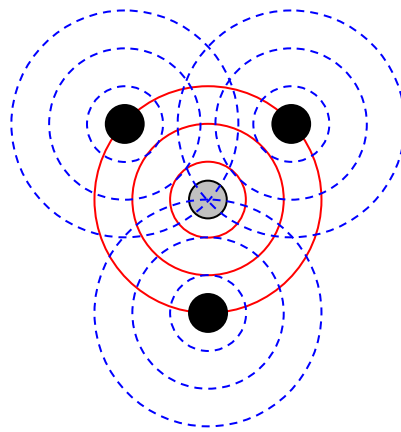
4.2.2 Karakteristike NEXAFS spektara

Mjerenje apsorpcije rentgenskoga zračenja se bazira na činjenici da je vjerojatnost pobuđenja elektrona iz vezanog stanja u atomu ovisna o energiji upadnih fotona. Prema tome, mjerenje u NEXAFS spektroskopiji se može vršiti na način da se energija rentgenskoga zračenja mijenja u određenom intervalu vrijednosti i te da se istovremeno mjeri intenzitet apsorbiranog rentgenskoga zračenja. Direktno mjerenje transmitiranog rentgenskoga zračenja zahtjeva transparentne, odnosno veoma tanke, uzorke koji propuštaju neapsorbirani dio zračenja. Takve je uzorke teško, a nerijetko i nemoguće pripremiti. Zbog toga se u ovoj tehnici apsorpcija rentgenskoga zračenja najčešće mjeri posredno, korištenjem procesa koji nastaju pri relaksaciji pobuđenog atoma. Apsorpcijom elektromagnetskog (EM) zračenja se elektron u vezanom stanju u atomu pobudi u prazno stanje iznad Fermijeve ili vakumske razine. Nakon kratkog vremena ($\sim 10^{-15}$ s) tako nastala šupljina na atomskoj orbitali se popunjava s elektronom iz višeg energijskog stanja. Energija oslobođena ovim procesom manifestira se emisijom Augerovog elektrona ili fluorescentnog fotona (slika 4.6). Pritom, u području mekog rentgenskoga zračenja (rentgenskoga zračenja energije manje od 5 keV) dominantan proces relaksacije atoma je putem emisije Augerovih elektrona. Intenzitet Augerovih elektrona (ili fluorescentnih fotona), na taj način, predstavlja mjeru apsorbiranog rentgenskoga zračenja. Pritom mora biti zadovoljen uvjet da je intenzitet emitiranih Augerovih elektrona, ili fluorescentnih fotona, proporcionalan apsorpcijskom udarnom presjeku rentgenskoga zračenja, što je zadovoljeno kod većine elemenata [79]. Prema tome, NEXAFS spektri se dobivaju mjerenjem intenziteta elektrona (elektronski doprinos) ili fluorescentnih fotona (fotonski doprinos) emitiranih s uzorka koji apsorbira rentgensko zračenje.



Slika 4.6 Shematski prikaz apsorpcije fotona u atomu, što rezultira nastankom fotoelektrona i šupljine na atomskoj orbitali. Elektron iz višeg stanja popunjava šupljinu, pri čemu dolazi do emisije Augerovog elektrona ili fluorescentnog fotona.

kružnog vala napušta pobuđeni atom i raspršuje se na susjednim atomima, kao što je shematski prikazano na slici 4.8. Odlazeći val i raspršeni valovi interferiraju na način koji ovisi o valnoj duljini fotoelektrona (koja je obrnuto razmjerna impulsu fotoelektrona, tj. ovisi o fotonskoj energiji) i rasporedu susjednih atoma oko apsorbera (atoma koji apsorbira zračenje). Prema tome, konačno stanje fotoelektrona je superpozicija odlazećeg elektronskog vala i raspršenih valova, koja ovisi o fotonskoj energiji. Budući da je početno stanje fotoelektrona lokalizirano na apsorberu, matrični element u izrazu (10) ovisi o magnitudi valne funkcije konačnog stanja na mjestu apsorbera. Konstruktivna ili destruktivna interferencija odlazećeg i raspršenih valova povećava ili smanjuje vjerojatnost apsorpcije i na taj način se stvara fina struktura u spektru ovisna o energiji fotona [78].



Slika 4.8: Shematski prikaz apsorbera (označen sivom bojom) i njegovih prvih susjeda (označenih crnom bojom). Interferencija odlazećeg vala (označen punom crvenom linijom) i raspršenih valova (označeni isprekidanim plavim linijama) određuje strukturu apsorpcijskog spektra.

Matrični element u izrazu za apsorpcijski udarni presjek rentgenskoga zračenja, dan uzrazom (12) pokazuje da je pripadni NEXAFS spektar određen s izbornim pravilima za prijelaze inducirane elektromagnetskim zračenjem u dipolnoj aproksimaciji. Drugim riječima, promjena orbitalnog kvantnog broja (l) i njegove projekcije na danu os kvantizacije (m) između početnog i konačnog elektronskog stanja mora iznositi $\Delta l = \pm 1$, odnosno $\Delta m = 0, \pm 1$ [30,78,80]. Početno stanje elektrona je u ovom slučaju unutrašnja orbitala atoma s dobro definiranim kvantnim brojevima l i m . S druge strane, konačno stanje je najčešće superpozicija atomskih valnih funkcija s različitim vrijednostima za l i m , te da bi prijelaz bio zadovoljen, valna funkcija konačnog stanja mora sadržavati dio atomskih stanja s kvantnim

brojevima l i m koji zadovoljavaju dipolno izborno pravilo. Tako na primjer, za prijelaze s K i L_1 ljuske u atomu (s stanja kod kojih je $l = 0$) konačno stanje mora biti izgrađeno od atomskih stanja p simetrije, dok je su prijelazi s L_2 i L_3 orbitala (p stanja s $l = 1$) dozvoljeni samo za konačna stanja koja sadrže s ili d doprinose.

Sinkrotrosko zračenje, koje se koristi za NEXAFS mjerenja, je linearano polarizirano tako da je jedinični vektor polarizacije elektromagnestkog zračenja \vec{e} u izrazu (12) dobro definiran za dani eksperiment. Prema tome, dipolni matrični element u relaciji (12) će ovisiti o prostornoj orijentaciji konačnog i početnog elektronskog stanja u odnosu na polarizaciju rentgenskoga zračenja [30,80]. Za uzorke s naizmjeničnom orijentacijom ili materijale s kubičnom simetrijom ova kutna ovisnost neće imati utjecaja, međutim, NEXAFS spektri kristala ili praškastih (zrnatih) uzoraka kod kojih orbitale imaju izaženu prostornu orijentaciju struktura NEXAFS spektara će značajno ovisiti o kutu upada rentgenskoga zračenja na uzorak. U ovom istraživanju su se razmatrali prijelazi elektrona s K ljuske tako da ćemo u nastavku razmatrati kutnu ovisnost apsorpcijskih spektar uzimajući za početno stanje $1s$ orbitalu.

Atomska $1s$ orbitala je sferosimetrična te će na vrijednost dipolnog matričnog elementa u relaciji (12) utjecati eventualna prostorna orijentacija konačnog elektronskog stanja. Također, ovom slučaju konačno stanje mora sadržavati doprinos p atomske orbitale. Može se pokazati da će za $1s$ početno stanje matrični element prijelaza ovisiti o kutu δ između jediničnog vektora polarizacije \vec{e} (jediničnog vektora električnog polja elektromagnetskog zračenja) i vektora \vec{M} , koji opisuje prostornu orijentaciju konačnog stanja [30]:

$$\left| \langle \psi_f | \vec{e} \cdot \vec{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \propto \left| \vec{e} \cdot \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \propto \left| \vec{e} \cdot \vec{M} \right|^2 \propto \cos^2 \delta \quad (14)$$

Kod materijala korištenih u ovom istraživanju (h -BN, GaN i ZnO) molekularne orbitale, tj. zajednička stanja nastala superpozicijom atomskim orbitala, zaista pokazuju snažnu prostornu orijentaciju. U ovim uzorcima, prazna stanja u vodljivoj vrpici koja posjeduju p simetriju sadržavaju $p_x + p_y$ doprinose (σ^* stanja), odnosno $s + p_z$ doprinose (π^* stanja) [32,81,82] (zvjezdica u izrazima označava nepopunjena stanja). Stanja koja posjeduju σ simetriju leže unutar ab ravnine kristala, dok su stanja π simetrije usmjerena paralelo s c -osi kristala (okomito na ab ravninu). Za ove materijale će rezonancije u NEXAFS spektru povezane s prijelazima u σ^* i π^* konačna stanja pokazivati značajne promjene ovisno o kutu upada rentgenskoga zračenja na uzorak. Tako će intenzitet σ^* rezonancije biti najveći ukoliko elektromagnetsko zračenje upada okomito na ab ravninu uzorka, budući da iz izraza (14) slijedi da će tada matrični element prijelaza imati maksimalnu vrijednost. S druge strane, kada

je rentgensko zračenje paralelno s ab ravninom, σ^* rezonancije iščezavaju. Za π^* rezonancije će situacija biti suprotna: njihov intenzitet će biti maksimalan kada elektromagnetsko zračenje upada paralelno s ab ravninom, a iščezat će kada je okomito na nju. Ovaj zaključak možemo formulirati i na način da će intenzitet rezonancije biti maksimalan ukoliko je električno polje elektromagnetnog zračenja (tj. vektor \vec{e}) paralelno s vektorom \vec{M} (vektorom koji opisuje prostornu orijentaciju konačnog stanja), dok će u slučaju kada je električno polje okomito na \vec{M} rezonancija iščezavati [30,83].

Na osnovu gornjeg razmatranja se može zaključiti da se korištenjem NEXAFS spektroskopije mogu dobiti direktne informacije o:

- elektronskoj strukturi praznih (nepopunjenih) stanja materijala (NEXAFS spektar reproducira gustoću praznih stanja projiciranu na pripadne simetrije dozvoljene dipolnim izbornim pravilom)
- lokalnom okruženju atoma koji apsorbira zračenje
- orijentaciji veza atoma i molekula na površini krutih uzorka

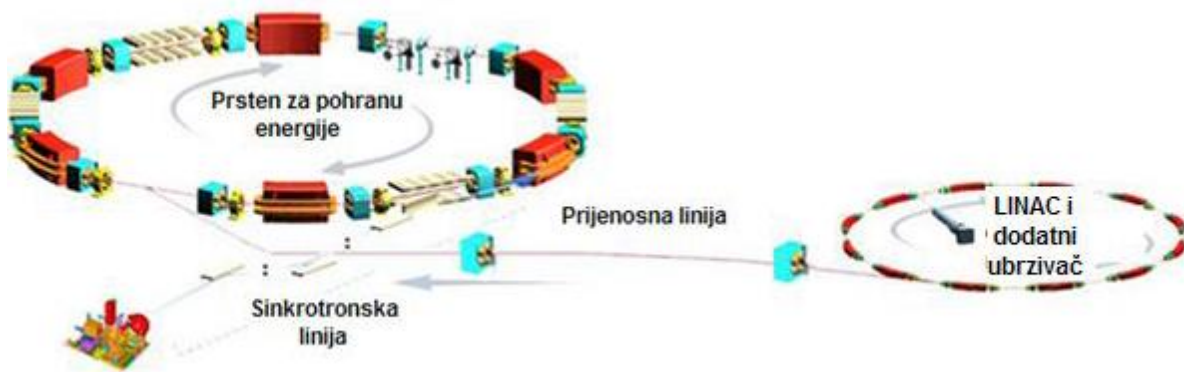
4.2.3 Eksperimentalni postav NEXAFS spektroskopije

Mjerenje NEXAFS spektara zahtijeva rentgensko zračenje velikog intenziteta i kontinuiran energijski spektar zračenja, zbog čega se ovakvi eksperimenti provode na sinkrotronskim postojenjima, korištenjem sinkrotronskog zračenja koje zadovoljava te uvjete. Na slici 4.9 je dan shematski prikaz modernog sinkrotrona. Elektroni, proizvedeni u elektronskom toku, se najprije ubzavaju u linearnom akceleratoru do energija od nekoliko stotina MeV, nakon čega se njihova energija dodatno povećava u dodatnom ubrzivaču (boosteru). Riječ je o prstenu čiji je opseg manji od opsega glavnog prstena sinkrotrona (prsten za pohranu energije) i u kojem se nekoliko puta u sekundi ubrzava određena količina elektrona. Dodatni ubrzivač periodički ubacuje elektrone u prsten za pohranu i tako održava struju elektrona konstantnom. Na kraju procesa u prsten za pohranu energije se ubacuju elektroni energije od nekoliko GeV i ta se energija održava u prstenu.

Kada se nabijena čestica giba u magnetskom polju, smjer njene putanje se mijenja, tj. čestica posjeduje centripetalno ubrzanje, i emitira elektromagnetsko zračenje u tangencijalnom smjeru na njenu zakrivljenu putanju. Pri relativističkim brzinama (bliskim brzini svjetlosti) nastat će sinkrotronsko zračenje koje je velikog intenziteta, dobro polarizirano i kontinuiranog energijskog spektra u širokom rasponu valnih duljina (od infracrvenog do rentgenskoga zračenja). U sinkrotronu se elektroni drže na konstantnoj

kružnoj putanji u prstenu za pohranu korištenjem niza zakretnih magneta. Prilikom emitiranja elektromagnetskog zračenja elektron gubi energiju, zbog čega se u nekim dijelovima između zakretnih magneta elektron dodatno ubrzava korištenjem sistema radio frekventnih, RF, električnih polja. U ravnim dijelovima prstena za pohranu između zakretnih magneta nalaze se različiti sistemi promjenjivih magnetskih polja koji mogu podešavati određene karakteristike sinkrotronskog zračenja :

- fokusirajući magneti – fokusiraju elektronski snop radi dobivanja što intenzivnijeg zračenja
- vigleri (*eng.* wigglers) – unutar njih elektrona se gibaju oscilatorno što rezultira širokom nekoherentnom zrakom velikog intenziteta i kontinuiranim spektrom uz dobiveno rentgensko zračenje mnogo veće energije nego što daje zakretni magnet
- ondulatori (*eng.* undulators) - sastoje se od serije magnetnih dipola koji neprestano mijenjaju orijentaciju elektrona što omogućava dobivanje uskog koherentnog zračenja (sličnog laserskom zračenju) velikog intenziteta, ali samo na određenim energijama.

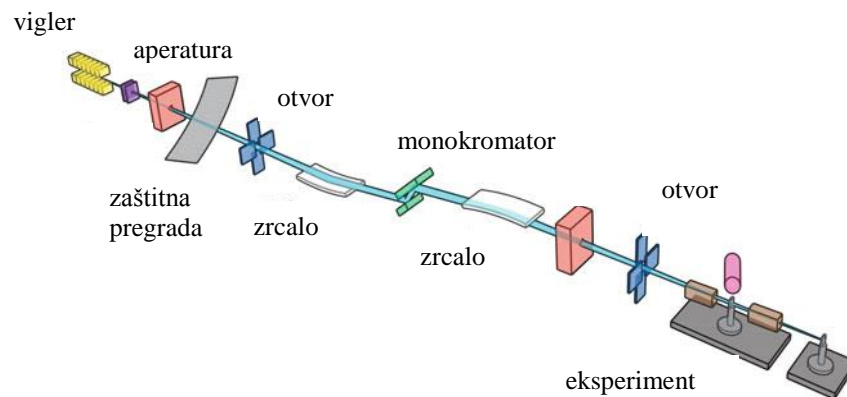


Slika 4.9: Shematski prikaz osnovnih dijelova sinkrotronskog postrojenja.

Na izlazu iz zakretnom magneta, viglera ili ondulatora, tangencijalno na prsten za pohranu, su postavljene sinkrotronske linije (*eng.* beamlines) u kojima se izvodi eksperiment. Osnovni dijelovi tipične sinkrotronske linije su prikazani na slici 4.10. Zrcala služe za kolimaciju i fokusiranje zrake, dok se s aperturama i otvorima regulira širina zrake. Monokromator (načinjen u obliku kristala ili optičke rešetke) se koristi da bi se iz cijelog spektra sinkrotronskog zračenja izdvojio uski dio valnih duljina potreban za dani eksperiment. Monokromator će davati elektromagnetsko zračenje točno definirane energije, koje se onda mijenja u diskretnim koracima, na osnovu Braggovog zakona difrakcije zračenja na kristalu :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (15)$$

gdje je n prirodan broj, λ valna duljina zračenja, d udaljenost susjednih ravnina u kristalu, a θ označava kut pod kojim zračenje upada na kristal. (Za optičku rešetku ova relacija je oblika $n\lambda = d \cdot \sin \theta$, pri čemu d označava udaljenost susjednih proreza na rešetki). Valne duljine koje zadovoljavaju Braggov uvijet za $n \geq 2$ se nazivaju harmonici i oni se moraju ukloniti iz zračenja koje upada na uzorak, što se postiže korištenjem zrcala ili podešavanjem monokromatora na način da se značajno smanji transmisija harmonika [78].



Slika 4.10: Osnovni dijelovi sinkrotronske linije.

Kao što je ranije navedeno, NEXAFS spektri se dobivaju mjerenjem intenziteta Augerovih elektrona ili fluorescentnih fotona emitiranih s uzorka koji apsorbira rentgensko zračenje, kao funkcije energije upadnih fotona. Za mjerenje spektra oko izabrane ljuske nekog elementa, energija rentgenskoga zračenja se kontinuirano mijenja u području vrijednosti od neposredno ispod apsorpcijskog ruba te ljuske do nekoliko desetaka eV iznad ruba. U ovom istraživanju smo koristili tri različite metode smanjanja NEXAFS spektara:

- a) Ukupni elektronski doprinos, TEY (*eng.* total electron yield) je najjednostavnija metoda snimanja spektara koja uključuje prikupljanje svih elektrona koji se emitiraju s uzorka. U području fotonskih energija blizu apsorpcijskog ruba intenzitet Augerovih elektrona je mnogo veći od fotoelektrona koji nastaju pri apsorpciji zračenja. Naime, kinetička energija fotoelektrona je za ove energije rentgenskoga zračenja veoma mala i veoma mali dio fotoelektrona može izaći iz materijala, budući da se većina stvorenih fotoelektrona raspršuje u materijalu i pritom gubi energiju [30]. S druge strane, energija Augerovih elektrona je neovisna o energiji fotona i ovisi samo o razlici energija stanja između kojih se dešava Augerov prijelaz. Upravo zbog mnogo veće kinetičke energije Augerovih elektrona u odnosu na fotoelektrone u NEXAFS signalu

dominiraju Augerovi elektroni, dok intenzitet fotoelektrona veoma malo doprinosi ukupnom spektru. Naravno, i većina Augerovih elektrona stvorenih ovim procesom, osobito oni nastali na većoj udaljenosti od površine uzorka, se neelastično raspršuje u uzorku i izlaze iz uzorka s gubitkom energije, tako da u TEY signalu dominiraju elektroni male kinetičke energije (ispod nekoliko desetaka eV). Udaljenost od površine uzorka iz koje elektroni mogu izaći na površinu, tj. dubina s koje se skuplja TEY signal, ovisi o samom uzorku i energiji elektromagnetskog zračenja. Za metale i poluvodiče u području mekog rentgenskoga zračenja ta udaljenost iznosi 5-10 nm [30]. Uz struju elektrona koja se mjeri na uzorku, pri NEXAFS mjerenjima se mjeri i struja elektrona emitirana s rešetke umetnute u liniju, najčešće načinjene od zlata, na koju rentgensko zračenje upada neposredno prije nego na uzorak. Ovakav signal s rešetke se koristi za normalizaciju mjerenih spektara kako moguće fluktuacije u intenzitetu rentgenskoga zračenja koje emitira prsten za pohranu ne bi utjecale na intenzitet NEXAFS spektara.

- b) Parcijalni elektronski doprinos, PEY (eng. partial electron yield) je metoda u kojoj se detektiraju samo elektroni određene energije, tj. oni elektroni emitirani s uzorka koji imaju energiju veću od zadane energije praga, E_p . Uz pogodno odabranu vrijednost za E_p za dani eksperiment, iz NEXAFS signala se može izbaciti doprinos elektrona malene kinetičke energije, tj. fotoelektrona i Augerovih elektrona koji se neelastično raspršuju u uzorku. Na ovaj način mjerenom signalu doprinose samo Augerovi elektroni stvoreni veoma blizu površine uzorka, tako da je ova metoda osjetljivija na površinsku strukturu uzorka u odnosu na TEY signal [30]. PEY mjerenja se mogu raditi korištenjem pločastog mikrokanalnog, MCP, detektora (eng. micro-channel plate) kojem se na ulaznu rešetku primjeni negativni potencijal, $-E_p$, koji spriječava da elektroni kinetičke energije manje od E_p stignu do detektora. Drugi način mjerenja je korištenjem HSA analizatora energije elektrona opisanog u odjeljku 4.1.2.
- c) Ukupni fluorescentni doprinos, TFY (eng. total fluorescence yield) je metoda koja mjeri ukupni intenzitet fluorescentnih fotona emitiranih iz uzorka koji apsorbira rentgensko zračenje. Spektri mjereni ovom metodom su puno manjeg intenziteta nego spektari mjereni u elektronskom doprinosu, budući da u području mekog rentgenskoga zračenja dominira emisija Augerovih elektrona u odnosu na fluorescentne fotone [79]. Također, TFY signal može sadržavati i doprinos upadnog rentgenskoga zračenja koje se elastično rasprši na uzorku. S druge strane, fotoni fluorescencije mnogo slabije interagiraju sa samim uzorkom nego Augerovi elektroni, odnosno fotoni

fluorescencije se prikupljaju s mnogo većih dubina od površine uzorka. Prema tome, TFY spektar mnogo bolje odražava dubinsku strukturu uzorka u odnosu na spektre mjerene u elektronskom doprinosu. TFY spektar se, također, najčešće mjeri korištenjem MCP detektora.

4.3 Teorija višestrukoga raspršenja i simulacija NEXAFS spektara

Teorijski proračuni NEXAFS spektara oko dane atomske ljuske zahtijevaju računanje apsorpcijskog udarnog presjeka za rentgensko zračenje danog s izrazom (12). *Ab initio* računarni kod FEFF koristi teoriju višestrukog raspršenja u realnom prostoru za računanje relacije (12). Za prijelaze elektrona u NEXAFS spektroskopiji početno stanje, ψ_i , je unutrašnja orbitala s dobro definiranom valnom funkcijom, dok je konačno stanje, ψ_f , pobuđeno stanje fotoelektrona karakterizirano prisustvom šupljine na danoj unutrašnjoj orbitali [78]. Teorija višestrukoga raspršenja služi upravo za računanje valne funkcije konačnog stanja fotoelektrona, čija vrijednost će ovisiti o položajima i potencijalima atoma koji okružuju pobuđeni atom (apsorber). Naime, ukoliko kinetička energija pobuđenog elektrona nije prevelika, kao što je slučaj kod NEXAFS spektroskopije, valna funkcija konačnog stanja fotoelektrona neće naprosto biti linearna kombinacija ravnih valova, već će na njen oblik znatno utjecati potencijali atoma koji okružuju pobuđeni atom, čak i onih koji su na većoj udaljenosti od apsorbera [79]. Zbog toga u proračunima baziranim na teoriji višestrukoga raspršenja jedan od ključnih koraka pretstavlja računanje potencijala atoma na kojima se raspršuje fotoelektron.

U kvazi-čestičnom modelu konačna stanja, Ψ_f , su predstavljena vlastitim stanjima Dysonove jednadžbe [78,84] :

$$h' \psi_f = \left(\frac{p^2}{2m} + V' + \Sigma(E_f) \right) \psi_f = E_f \psi_f, \quad (16)$$

pri čemu E_f označava energiju fotoelektrona u konačnom stanju. Nehermitski Hamiltonijan h' sadrži kulonski potencijal V' , čija vrijednost mora uključivati šupljinu na unutrašnjoj orbitali pobuđenog atoma, i kompleksni član $\Sigma(E_f)$ ovisan o energiji konačnog stanja, koji se naziva vlastita energija. Vlastita energija uključuje višečestične efekte koji se javljaju pri apsorpciji zračenja i gubitke energije koji mogu nastati pri propagaciji fotoelektrona, kao što su plazmonska pobuđenja ili pobuđenja parova elektron-šupljina, te neelastična raspršenja pri kojima fotoelektron gubi energiju [78].

Teorija višestrukoga raspršenja razdvaja potencijal na doprinose $v_{\vec{R}}$ lokalizirane na pojedinim atomskim mjestima \vec{R} [78,85] :

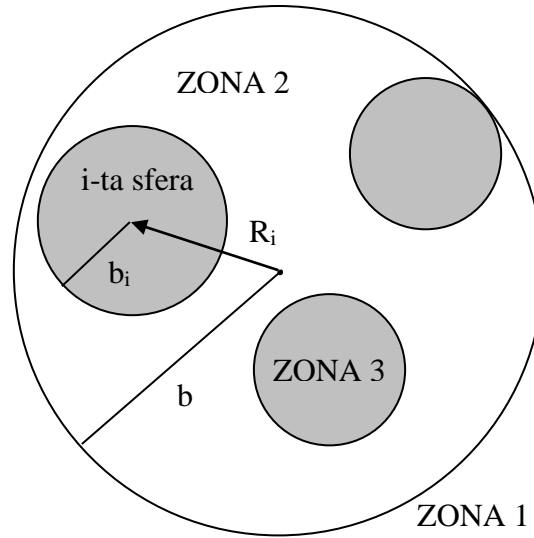
$$V' = \sum_{\vec{R}} v_{\vec{R}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (17)$$

U FEFF programu potencijal se računa metodom samosuglasnog polja u kojoj se potencijal reprezentira u tzv. „muffin-tin“ aproksimaciji. Konačni klaster atoma, za koji se želi računati potencijal na kojem se raspršuje fotoelektron, se dijeli na zone, kao što je prikazano na slici 4.11. Oko svakog atoma u klasteru se opiše sfera radijusa b_i i zatim se oko cijelog klastera, odnosno apsorbera, opiše najmanja sfera koja sadrži sve atomske sfere [30,79]. Na taj način se potencijal podijeli na tri zone:

- Zona 1 – područje izvan klastera atoma za kojeg se računa potencijal raspršenja. U ovom području se uzima da je potencijal sferosimetričan i teži prema nuli kako udaljenost od apsorbera teži u beskonačnost.
- Zona 2 – intersticijsko područje između atomskih sfera. U ovom području se uzima konstantna vrijednost za iznos potencijala.
- Zona 3 – uključuje atomske sfere. U pojedinoj sferi se nalazi samo jedan atom. Potencijal u ovom području se prikazuje preko razvoja u red sfernih harmonika, pri čemu se zadržava samo prvi član u razvoju, tako da pojedini atomski potencijali budu sferosimetrični (tj. „muffin-tin“ tipa). Radijusi sfera oko pojedinih atoma su proporcionalni veličini atoma (tj. broju elektrona u atomu) uz uvjet da minimiziraju zonu 2 između atomskih sfera u kojoj je potencijal aproksimiran konstantnom vrijednošću. Ovisno o proračunu, može se uzeti da su pojedine atomske sfere posve odvojene, da se dotiču ili čak da se malo preklapaju (najčešće ne više od 10% njihovog volumena) [30].

Dva su načina na koja se može koristiti teorija višestrukoga raspršenja : metoda raspršenih valova i metoda Greenove funkcije. U metodi raspršenih valova valna funkcija konačnog stanja se računa tako da se prikaže kao zbroj dvaju doprinosa: odlazećeg vala s pobuđenog atoma i raspršenih valova. S druge strane, FEFF program koristi formalizam Greenove funkcije, odnosno propagatora G , gdje se apsorpcijski udarni presjek σ prikazuje u obliku fotoelektronske gustoće konačnih stanja, odnosno kao imaginarni dio jedno-čestične Greenove funkcije:

$$G = (E - h' - i \cdot \Gamma)^{-1} \quad (18)$$



Slika 4.11: Shematski prikaz pojedinih zona u „muffin-tin“ aproksimaciji potencijala.

Formalizam Greenove funkcije je pogodan za opisivanje apsorpcije rentgenskoga zračenja, budući da su u njemu već sadržani neelastični gubici energije i kvazičestična pobuđenja do kojih dolazi pri propagiranju fotoelektronskog vala. Također, u ovom pristupu se ne mora eksplicitno računati valna funkcija konačnog stanja, budući da je G propagator konačnog stanja. Greenova funkcija neintegrirajućeg elektrona $G^0(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ u realnom prostoru ima oblik [85]:

$$G^0(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_f \frac{\psi_f(\vec{r}') \psi_f^*(\vec{r})}{E - E_f - i \cdot \Gamma}, \quad (19)$$

pri čemu kompleksan član Γ uključuje efekte gubitka energije i odgovoran je za konačno vrijeme života pobuđenog stanja, tj. opisuje prirodno širenje rezonancija u proračunatim apsorpcijskim spektrima. Apsorpcijski udarni presjek σ za prijelaz elektrona s početnog stanja ψ_i izražen pomoću Greenove funkcije je dan s:

$$\sigma \propto -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \psi_i | \vec{e} \cdot \vec{r} G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \vec{e} \cdot \vec{r}' | \psi_i \rangle \quad (20)$$

Propagator G je separabilan [84] :

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{LL'} R_L(\vec{r}) G_{LL'}(E) R_{L'}(\vec{r}'), \quad (21)$$

gdje je $R_L(\vec{r})$ regularno rješenje Schrodingerove jednadžbe bez efekata raspršenja:

$$R_L(\vec{r}) = i^l R_l(r) Y_L(\hat{r}) ; L = (l, m) \quad (22)$$

Izraz za σ se tada može reducirati na računanje atomskih matričnih dipolnih elemenata M_L i matrice propagatora $G_{LL'}(E)$ [84,86]:

$$\sigma(E) = -\frac{4\pi \cdot e^2 \omega}{c} \text{Im} \sum_{LL'} M_L(E) G_{LL'}(E) M_{L'}(E) \quad (23)$$

$$M_L = \langle \psi_i | \vec{e} \cdot \vec{r} | R_L \rangle \quad (24)$$

U daljnjem računu je pogodno razdvojiti problem, tj. propagator G , na G^C doprinos kojeg daje apsorber (centralni atom u klasteru) i doprinose ostalih atoma na kojima se raspršuje fotoelektron, G^{SC} a koji se tretiraju perturbacijski [78,84]:

$$G = G^C + G^{SC} \quad (25)$$

Posljedica ovakvog pristupa je da se σ može rastaviti na dio koji opisuje raspršenje na apsorberu (koja ovisi o atomima u njegovom okruženju), σ_0 , i dio koji predstavlja finu strukturu, χ_l , do koje dolazi zbog višestrukoga raspršenja fotoelektrona na susjednim atomima [85]:

$$\sigma = \sigma_0 (1 + \chi_l) \quad (26)$$

$$\sigma_0 = \left| \langle \psi_i | \vec{e} \cdot \vec{r} | R_L \rangle \right|^2 \quad (27)$$

$$\chi_l = \text{Im} e^{i\delta_l} (1 - G^0 T)^{-1} G^0 \quad (28)$$

U gornjim relacijama G^0 označava propagator slobodne čestice, tj. fotoelektrona koji se giba u potencijalu $V(\vec{r})=0$, i koji je po definiciji jednak nuli za $\vec{R} = \vec{R}'$, dok T označava matricu raspršenja. T je dijagonalna matrica koja ovisi samo o potencijalu, čiji koeficijenti su dani s:

$$t_l^j = i \frac{W[j_l(kb_j), R_l^j(b_j)]}{W[h_l^+(kb_j), R_l^j(b_j)]} \quad (29)$$

Brojnik, odnosno nazivnik, u relaciji (26) označava Wronskian funkcija j_l i R_l , odnosno funkcija h_l^+ i R_l . Funkcija $R_l^j(r)$ je radijalni dio valne funkcije koja predstavlja rješenje Schrodingerove jednadžbe za dani potencijal u j -toj sferi (na j -tom atomu) radijusa b_j , dok su $j_l(kr)$ i $h_l^+(kr)$ Besselova, odnosno Hankelova, funkcija, čija linearna kombinacija predstavlja rješenje Schrodingerove za konstantni potencijal (zona 2) [79].

S druge strane, δ_l označava razliku u fazi između radijalnih dijelova valne funkcije za dani potencijal $V(\vec{r})$ i područje bez potencijala (funkcija $R_l(r)$ i $j_l(kr)$); pri čemu vrijedi

$$t_l = \sin(\delta_l) e^{i\delta_l} \quad (30)$$

Matrični član u izrazu (25) se može razviti u red na način [78,84]:

$$(1 - G^0 T)^{-1} G^0 = G^0 T G^0 + G^0 T G^0 T G^0 + \dots, \quad (31)$$

pri čemu se prvi član može izostaviti zbog načina na koji je G^0 definiran. Doprinos fine strukture se onda može predstaviti kao zbroj pojedinačnih doprinosa raspršenja koji nastaju od svih mogućih puteva kojima se fotoelektron može kretati od apsorbera. Prvi član u izrazu (28) predstavlja jednostruko raspršenje na susjednim atomima, drugi član dvostruko raspršenje itd.

Kao što je navedeno, vlastita energija $\Sigma(E)$ se mora dodati Hamiltonijanu \hbar' radi proračuna pobuđenih konačnih stanja. Vlastita energija je analogna potencijalu izmjene-korelacije koji se javlja u funkcionalnoj teoriji gustoće, koji uzima u obzir više-elektronske efekte nastale zbog Paulijevog principa isključenja [79]. Međutim, potencijal izmjene ne uzima u obzir ovisnost o kinetičkoj energiji fotoelektrona i ne uključuje neelastične gubitke energije pri propagaciji fotoelektrona. Pokazalo se da se za proračune apsorpcijskih udarnih presjeka kod kristala $\Sigma(E)$ može veoma dobro predstaviti s Hedin-Lundquistov modelom vlastite energije [79,86]. U ovom pristupu vlastita energija sadrži sve interakcije fotoelektrona s ostalim elektronima u materijalu. $\Sigma(E)$ je tada kompleksna funkcija čiji je realni dio zbroj energije izmjene i korelacije, dok je imaginarni dio tzv. član gušenja koji predstavlja neelastične interakcije fotoelektrona s materijalom. U Hedin-Lundquistovom modelu sredstvo kroz koje se giba fotoelektron je predstavljeno s dielektričnom funkcijom, definiranom pomoću plazmanskog modela elektronskog plina, te je interakcija fotoelektrona s materijalom predstavljena kao niz zasjenjenih interakcija. S druge strane, za molekule se pokazalo da je vlastitu energiju pogodnije predstaviti Dirac-Hariniim modelom koji se bazira na potencijalu izmjene elektrona u Fermijevoj tekućini [79].

Širenje rezonancija u eksperimentalnom spektru nastaje zbog konačnog vremena života pobuđenog stanja fotoelektrona (prirodno, odnosno Lorentzovo, širenje) i konačne rezolucije samog instrumenta kojim se mjeri (instrumentalno, odnosno Gaussovo, širenje). Dok je prirodno širenje rezonancija sadržano u samom formalizmu Greenove funkcije, instrumentalno širenje se mora „umjetno“ uvesti u proračune, radi što bolje konvergencije mjerenih i simuliranih spektara. U tu svrhu FEFf u imaginarni potencijal Greenove funkcije uvodi dodatni član V_i , tj. član Γ prelazi u $\Gamma+V_i$. Na taj način se u simulirani spektar uvodi dodatno Lorentzovo širenje čija poluširina na polovici maksimuma (FWHM) iznosi V_i [86].

Praktična primjena FEFf programa za simulaciju NEXAFS spektara uključuje konstrukciju ulaznog dokumenta za program, koji sadrži niz parametara čijom iteracijom se nastoji postići što bolja konvergencija proračunatog spektra u odnosu na eksperimentalna mjerenja. Glavni dijelovi i parametri ulazne funkcije FEFf programa uključuju:

- konačan klaster atoma koji predstavlja odgovarajuću kristalnu strukturu materijala,
- radijus klastera unutar kojeg će se računati višestruko raspršenje,

- radijus klastera i veličina sfera za proračun potencijala metodom samosuglasnog polja,
- orbitalne momente atoma koji se koriste pri računu matrice raspršenja,
- izbor modela za proračun vlastite energije,
- vrijednost dodatnog člana V_i u potencijalu Greenove funkcije.

Glavne prednosti metode višestrukoga raspršenja i FEF programata za proračun apsorpcijskih spektara su sljedeće:

- fina struktura apsorpcijskog spektra se izravno može povezati s kemijskom i geometrijskom strukturom materijala,
- proračuni eksperimentalnih spektara su vremenski brzi,
- metoda je primjenjiva i za neperiodične strukture, što je iznimna prednost teorije višestrukoga raspršenja za proučavanje defekata u kristalnoj strukturi i površina materijala u odnosu na metode energijskih vrpci, koje se formuliraju u recipročnom prostoru i za koje je ključna simetrija sistema [86].

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Rezultate istraživanja koje predstavljamo u ovom poglavlju, podijelili smo na pet dijelova. U prvom dijelu bavimo se stvaranjem praznina u heksagonalnom borovom nitridu (prškastim uzorcima i nanocjevčicama) i interakcijom kisika s tim prazninama. U drugom dijelu karakteriziramo na istim uzorcima dušikove intersticijske atome i stvaranje dušikovih kompleksnih defekata (molekula N₂ ili NO). Treći dio ovog poglavlja posvećen je promjeni faza u BN strukturama uslijed ionskog bombardiranja. U četvrtom dijelu okrećemo se točkastim defektima u galijevom nitridu. Poglavlje završavamo proučavanjem strukturnih promjena u ZnO povezanih s unošenjem vodika u kristalnu rešetku.

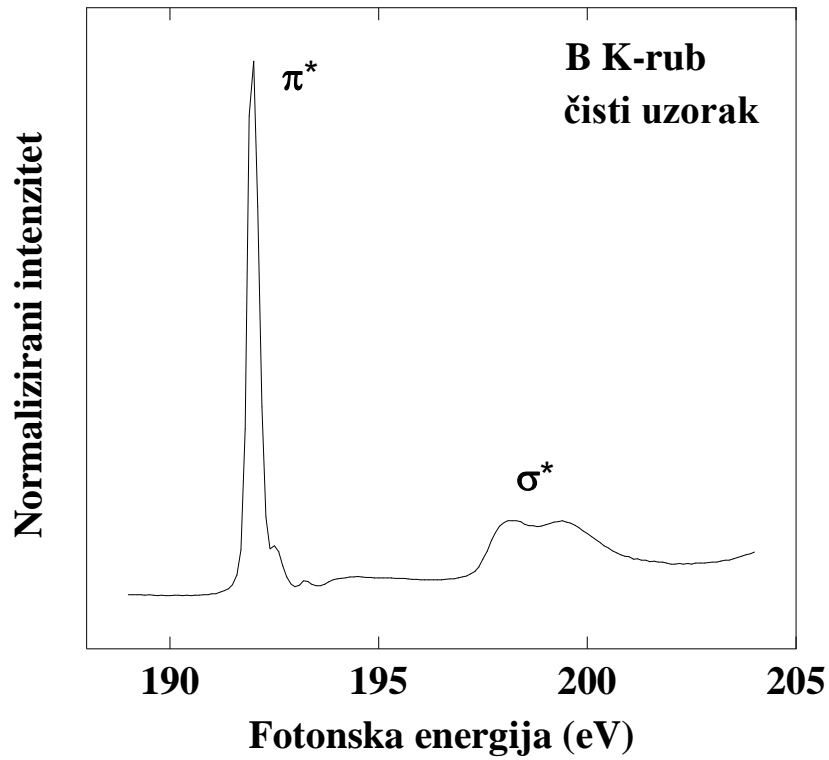
5.1 Oksidacija dušikovih praznina u heksagonalnim strukturama borovog nitrida

5.1.1 Uvod

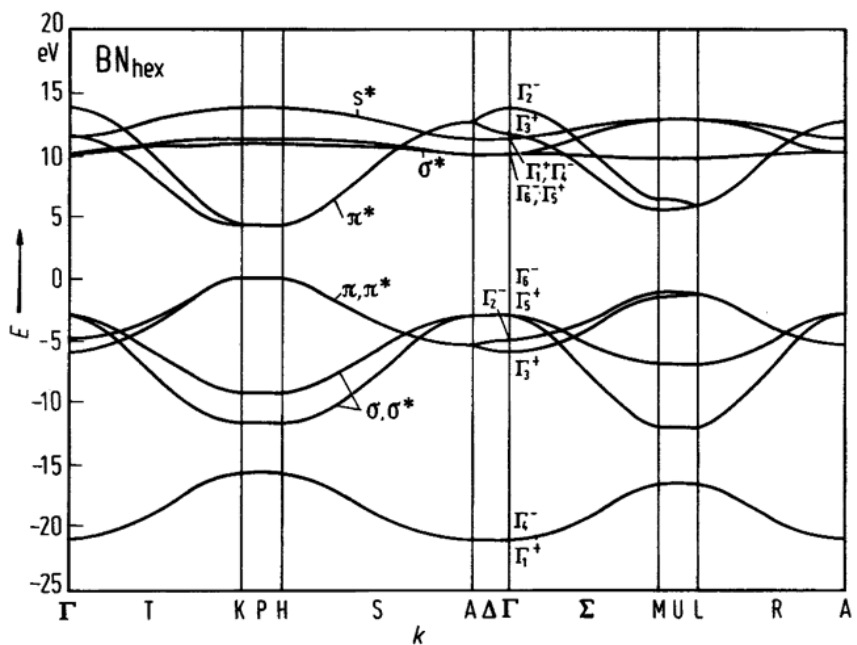
U ovom odjeljku ćemo obraditi mjerenja na praškastom *h*-BN i BN nanocjevčicama, čiji je cilj pokazati oksidacijska svojstva dušikovih praznina koja nastaju izlaganjem materijala ionskom ozračivanju. NEXAFS spektri mjereni oko B K-ruba, poduprijeti s fotoemisijским mjerenjima, pokazuju da se dušikove praznine, stvorene bombardiranjem materijala niskoenergijskim ionima argona i dušika, efikasno popunjavaju kisikovim atomima prisutnim u površinskoj strukturi mjerenih uzoraka.

5.1.2 BN prah

Na slici 5.1(a) je prikazan apsorpcijski spektar čistog uzorka heksagonalnog borovog nitrida (*h*-BN) oko borovog K-ruba. Iz NEXAFS mjerenja se može uočiti jasna razlika između prijelaza elektrona iz unutrašnjih ljuski u konačna stanja σ ili π simetrije [30,32]. Tako je spektar *h*-BN karakteriziran snažnom π^* rezonancijom na energiji 192.0 eV i dvostrukom σ^* rezonancijom na 198.0 eV, što odgovara vrijednostima navedenim u literaturi [81,87]. Naime, kod *h*-BN, snažno kovalentno sp² vezanje B i N atoma unutar jednog sloja *h*-BN je odgovorno za nastanak σ stanja opaženih u NEXAFS mjerenjima. S druge strane, različite elektronegativnosti B i N atoma stvaraju ionsku komponentu u B-N vezi, što uzrokuje nastanak slabog vezanja *p*-tipa između slojeva *h*-BN, što ima za posljedicu nastanak π^* linije u NEXAFS spektrima [81].



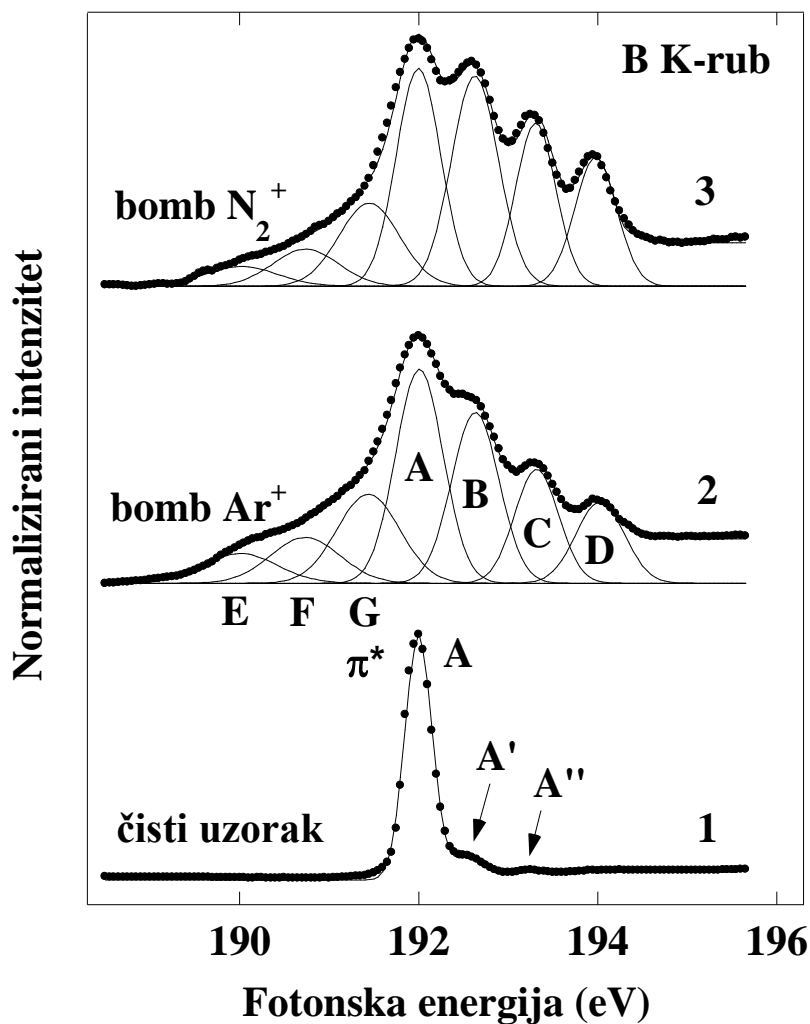
Slika 5.1(a): NEXAFS spektar heksagonalnog BN oko borovog K-ruba.



Slika 5.1(b): Energetske vrpce h -BN izračunate korištenjem metode čvrste veze [88].

Da bismo uočili promjene koje izlaganje niskoenergijskim ionima unosi u površinsku strukturu *h*-BN, načinili smo detaljniju analizu NEXAFS spektara oko π^* rezonancija za čisti uzorak, kao i za uzorke bombardirane s ionima Ar^+ i N_2^+ energije 2 keV (slika 5.2). Kao što je navedeno, dominantni vrh A na energiji 192.0 eV je tipičan za sve *h*-BN strukture i posljedica je prijelaza elektrona iz početnog $1s$ stanja u konačno stanje koje ima valnu funkciju π simetrije [89]. Dva dodatna vrha manjeg intenziteta u spektru čistog uzorka, A' i A'' na slici 5.2 (1), na energijama 192.5 eV, odnosno 193.0 eV, su također opažena kod većine uzoraka *h*-BN. Smatra se da su ta dva vrha posljedica određenih lokalnih defekata ili lokalnih deformacija kristalne rešetke koji se pojavljuju oko pobuđenog borovog atoma. Na primjer, struktura *h*-BN u kojoj je središnji borov atom vezan s tri dušikova atoma, ali u piramidalnoj strukturi, a ne u uobičajenoj konfiguraciji gdje ti atomi leže u ravnini, može djelovati kao polaron malog radijusa te stvarati dodatni satelitski vrh uz glavnu π^* liniju, kao npr. vrh A'' na slici 5.2 (1) [90]. S druge strane, u dosadašnjim istraživanjima se nastanak dodatnih vrhova oko B K-ruba, kao što je npr. vrh A' na slici 5.2 (1) pripisivao dušikovim prazninama, tj. nedostatku dušikovitih atoma koji su bili vezani s B atomom u planarnoj sp^2 strukturi *h*-BN [34].

Kao što je navedeno u poglavlja 2, energija stvaranja točkastih defekata u dušikovim poluvodičima je relativno velika (>2 eV) [14], što znači da je koncentracija defekata veoma mala u svim uzorcima koji narastaju blizu termodinamičke ravnoteže. To je u skladu s rezultatima prikazanim na slikama 5.1 i 5.2 (1), iz kojih se može vidjeti da je veoma mala količina defekata ili dislokacija u kristalnoj rešetki prisutna u čistim uzorcima oko B K-ruba (vrhovi A' i A'' na slici 5.2 (1)). Uzorke BN smo stoga izložili djelovanju iona Ar^+ i N_2^+ energije nekoliko keV, kako bismo proizveli točkaste defekte u njegovoj kristalnoj strukturi. Naime, ranija istraživanja su pokazala da bombardiranje materijala visokoenergijskim elektronima ili niskoenergijskim ionima predstavlja efikasan način stvaranja točkastih defekata u poluvodičima s dušikom, kao što su GaN ili InN [16,17].



Slika 5.2 : NEXAFS spektri oko B ($1s$) π^* rezonancija čistog uzorka h -BN (1) i uzorka h -BN bombardiranog 5 minuta ionima Ar^+ (2), odnosno N_2^+ (3), energije 2 keV. Eksperimentalni spektri su prikazani točkama, dok puna linija prikazuje numerički fit načinjen s nekoliko Gaussovih funkcija.

Kao što je navedeno u poglavlju 2, teorijski radovi pokazuju kako kod heksagonalnog i kubičnog BN točkasti defekti, poput borovih i dušikovih intersticija ili praznina, stvaraju nepopunjena stanja unutar zabranjene vrpce [14,25]. Zbog toga bi se nastankom točkastih defekata u tim materijalima trebale pojaviti i neke nove rezonancije u pripadnim NEXAFS spektrima, koje odgovaraju prijelazima elektrona iz unutrašnjih ljuski u nepopunjena stanja koja uzrokuju točkasti defekti.

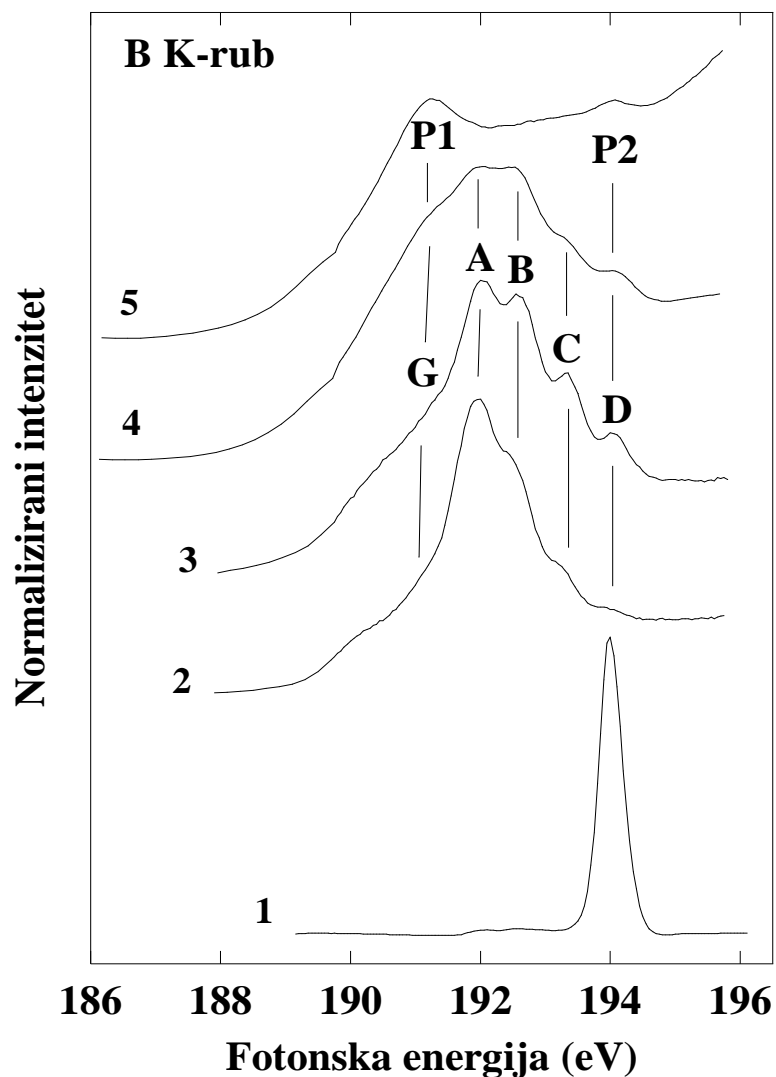
Sa slike 5.2 je vidljivo da se u NEXAFS spektrima uzorka h -BN bombardiranim ionima Ar^+ i N_2^+ uistinu pojavljuju novi vrhovi oko karakteristične π^* rezonancije. U ovom istraživanju je kod svih bombardiranih uzorka h -BN opažena slična struktura u spektrima oko B K-ruba kao na slici 5.2. Spektri bombardiranih uzorka su prilagođeni sa skupom od

sedam Gaussovih krivulja, A-G, radi utvrđivanja energijskog položaja i širine pojedine rezonancije. Daljnji zadatak je utvrditi koji točkasti defekti mogu uzrokovati nastanak tih rezonancija. Energijski položaji Gaussovih krivulja A-G su navedeni u tablici 5.1.

Tablica 5.1: *Energijski položaji rezonancija A-G dobivenih prilagodbom bombardiranih uzoraka h-BN (slika 3.2)*

vrh	E	F	G	A	B	C	D
energija (eV)	190.0	190.7	191.4	192.0	192.6	193.3	194.0

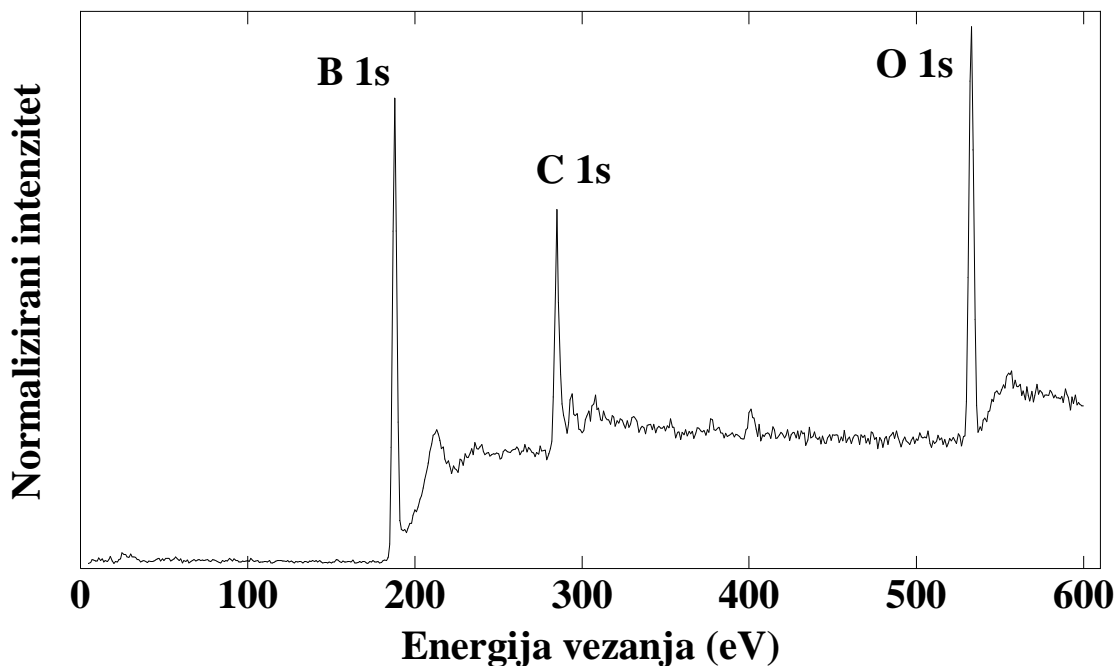
Započet ćemo s analizom novih rezonancija koje se pojavljuju na višim energijama od glavnog vrha A. Vrhovi na sličnim energijama kao rezonancije B, C i D su već ranije opaženi u NEXAFS spektrima as-grown uzoraka BN i BCN te u spektrima pripadnih uzoraka izloženih ionskom bombardiranju [34,91,92]. Budući da je NEXAFS spektroskopija osjetljiva na lokalno okruženje pobuđenog atoma (atoma koji apsorbira zračenje) [30], razumno je pretpostaviti da vrhovi B, C i D odražavaju promjene koje u lokalnom okruženju B atoma uzrokuje ionsko bombardiranje. U ranijim publikacijama [34], nastanak novih rezonancija u NEXAFS spektrima je pripisan nastanku dušikovih praznina (V_N) u materijalu. Ovakva interpretacija se temelji na pridruživanju vrha D, na energiji 194.0 eV, B-B vezama u elementarnom boru, tj. rezonancija D se pripisuje borovom $1s \rightarrow \pi^*$ prijelazu u čistom boru [34]. Prema tome, ukoliko rezonancija D odgovara elementarnom boru koji nije vezan s N atomima (konfiguracija [B]) [34], a rezonancija A odgovara karakterističnom borovom $1s \rightarrow \pi^*$ prijelazu u *h*-BN strukturi bez defekata, tj. rezonancija A odgovara boru vezanom s tri N atoma u jednom sloju *h*-BN (konfiguracija [BN₃]), može se pretpostaviti da rezonancije B i C odgovaraju konfiguracijama između tih dviju krajnosti. Prema tome, vrh B je u literaturi [34] pripisan konfiguraciji gdje je B vezan s dva N atoma (konfiguracija [BN₂]), tj. nastanku jednog V_N defekta u *h*-BN strukturi. Vrh C se može pripisati konfiguraciji gdje je B vezan s jednim N atomom (konfiguracija [BN]), tj. nastanku dva V_N defekta.



Slika 5.3: NEXAFS spektri oko borove ($1s$) π^* rezonancije za: borov trioksid, B_2O_3 (1), uzorke h-BN bombardirane 15 min ionima N_2^+ (2), odnosno ionima Ar^+ (3), energije 2 keV (4), borov prah bombardiran 25 min ionima N_2^+ energije 1 keV (4) i čisti uzorak borovog praha (5).

Međutim, neka istraživanja provedena na uzorcima borovog trioksida (B_2O_3) [91,92] i različitih vrsta minerala koji sadržavaju borove okside [94], pokazuju da vrh koji se javlja na energiji 194.0 eV u NEXAFS spektrima potječe od B-O, a ne B-B veza. To je u skladu i s našim istraživanjem; naime vidljivo je da je NEXAFS spektar borovog trioksida oko B K-ruba prikazan na slici 5.3 (1) karakteriziran upravo sa snažnom rezonancijom koja se javlja na energiji 194.0 eV. S druge strane, B-B vezanje u elementarnom boru je u NEXAFS spektrima karakterizirano s B $1s \rightarrow \pi^*$ prijelazom na energiji 191.3 eV [93]. Ponovno, to je u sukladnosti s našim NEXAFS mjerenjima načinjenima na borovom prahu, prikazanim na slici 5.3 (5). Osim rezonancije P1 na energiji 191.3 eV, u spektru borovog praha se javlja i vrh P2,

na energiji 194.0 eV, koje pridružujemo signalima iz čistog bora, odnosno borovog oksida. S druge strane, XPS mjerenja provedena na uzorku borovog praha ukazuju na prisustvo relativno velike koncentracije kisika na njegovoj površini (slika 5.4). To i nije neočekivani rezultat, budući da se na površini borovih zrnaca izloženih zraku očekuje nastanak prirodnih oksida. Prema tome, dodatni vrh P2 koji se javlja u NEXAFS spektru borovog praha možemo pripisati borovim atomima iz borovog trioksida, B_2O_3 .



Slika 5.4: XPS spektar čistog uzorka borovog praha.

Vidljivo je da se položaj vrha G (191.4 eV) koji se javlja u NEXAFS spektrima uzoraka *h*-BN bombardiranih s ionima Ar^+ i N_2^+ dobro podudara s položajem rezonancije P1 (191.3 eV) iz spektra borovog praha. Na osnovu ovih razmatranja možemo odrediti podrijetlo novih rezonancija G i D koje se javljaju u spektrima bombardiranih uzoraka *h*-BN. Tako rezonanciju D na energiji 194.0 eV pridjeljujemo B-O vezama iz B_2O_3 , dok vrh G na energiji 191.3 eV pridružujemo B-B vezama iz elementarnog bora. Porijeklo rezonancija B i C možemo sada utvrditi usporedbom NEXAFS spektara borovog praha prije i nakon bombardiranja ionima dušika (spektri (5) i (4) na slici 5.3) sa spektrima uzoraka *h*-BN izloženih ionima N_2^+ i Ar^+ (spektri (2) i (3) na slici 5.3).

Sa slike 5.3 (4) je vidljivo da se u NEXAFS spektru borovog praha bombardiranog s N_2^+ pojavljuju dvije izražene linije, „koljenaste“ rezonancije koje odgovaraju vrhovima P1 i P2 u izvornom borovom prahu, dok rezonanciju P2 vidimo i u čistom B_2O_3 . Prema tome, u

bombardiranom uzorku su još uvijek prisutne metalne B-B veze izvornog borovog praha koje stvaraju „koljenasti“ vrh na energiji 191.3 eV, dok B-O veze iz B_2O_3 stvaraju rezonanciju na 194.0 eV. Bombardiranje ionima dušika uzrokuje razbijanje B-B i B-O veza u uzorku i na taj način se stvaraju praznine u materijalu čime neke veze koje stvaraju atomi u kristalnoj rešetki ostaju nepopunjene (nezasićene). Ujedno se u uzorku stvaraju slobodni B i O atomi koji ostaju nevezani s atomima u kristalnoj rešetki, i koji bivaju pomiješani s N atomima kojima bombardiramo uzorak.

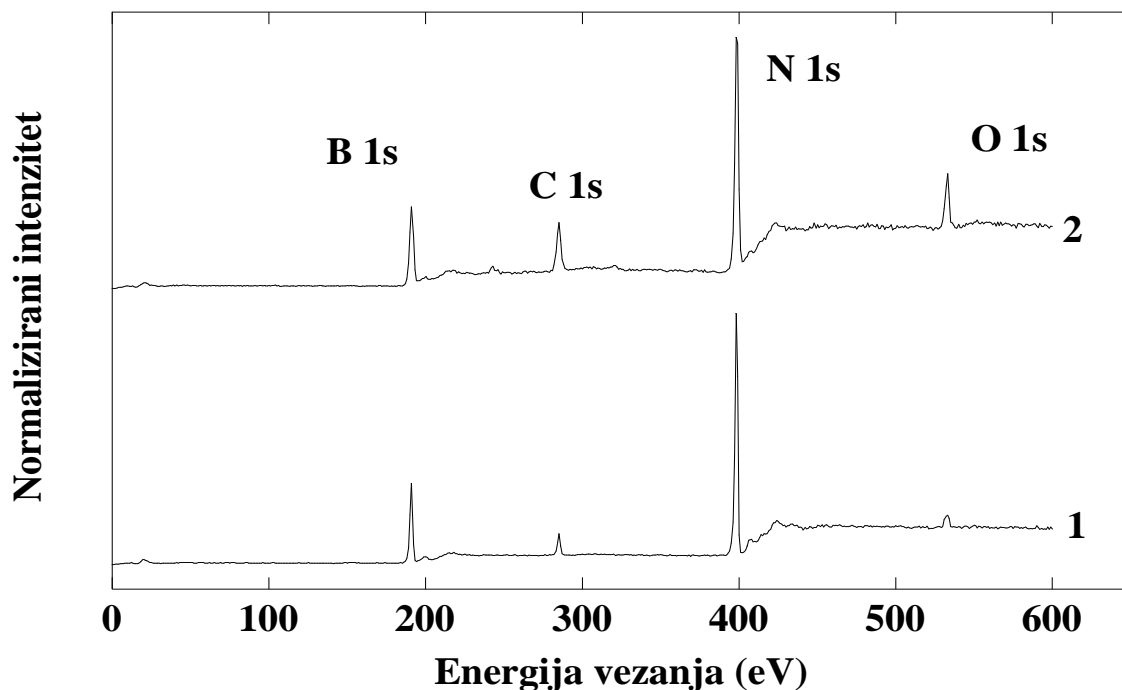
Naše tumačenje [95] je da se tako nastale nezasićene veze borovih atoma u kristalu, koje su energijski nepovoljne, popunjavaju s atomima kisika i dušika te se na taj način stvaraju nove strukture u kojima je:

- i. B atom vezan s tri dušikova atoma ($[BN_3]$ konfiguracija),
- ii. B atom vezan s dva dušikova i jednim kisikovim atomom (O- $[BN_2]$ konfiguracija)
- iii. B atom vezan s dva kisikova i jednim atomom ($[O_2]B-N$ konfiguracija).

Ove konfiguracije mogu biti odgovorne za nastanak novih vrhova na energijama 192.0 eV, 192.7 eV i 193.3 eV, koji se javljaju u spektru borovog praha bombardiranog s N_2^+ . Nakon objave našeg modela [95], naša je interpretacija prihvaćena u široj literaturi [96,97].

Sa slike 5.3 je vidljivo da se položaji svih karakterističnih NEXAFS rezonancija u spektru borovog praha bombardiranog s N_2^+ podudaraju s vrhovima koji se javljaju u bombardiranim uzorcima *h*-BN. Prema tome, podrijetlo rezonancija koje se javljaju u bombardiranim uzorcima *h*-BN možemo objasniti na isti način kao i u slučaju borovog praha bombardiranog dušikom. Ovaj argument dodatno smo osnažili XPS mjerenjima načinjenim na uzorku *h*-BN i prikazanim na slici 5.5. Naime, sa slike je vidljivo da nakon bombardiranja *h*-BN ionima Ar^+ , dolazi do povećanja koncentracije kisika na površini uzorka (sličan trend je opažen i prilikom bombardiranja ionima dušika). Pretpostavljamo da je u čistim uzorcima BN prisutna određena koncentracija atoma kisika na površini zrnaca ili zarobljenih između zrnaca BN praha, a koji se bombardiranjem energijskim ionima mogu osloboditi i stvarati veze s atomima uzoraka. Kao što je navedeno ranije, vrh D u NEXAFS spektrima bombardiranih uzoraka *h*-BN možemo pripisati borovim atomima iz B_2O_3 . Rezonancija A odgovara borovom atomu vezanom s tri dušikova atoma u uobičajenoj heksagonalnoj konfiguraciji BN, tj. *h*-BN strukturi bez defekata (slika 5.6 (1)). Nadalje, vrh B odgovara borovom atomu vezanom s dva atoma dušika i jednim atomom kisika, odnosno jedna dušikova praznina nastala ionskim bombardiranjem biva popunjena s jednim atomom kisika (slika 5.6 (2)). Naposljetku, vrh C odgovara borovom atomu vezanom s jednim atomom dušika i dva atoma kisika; tj. dvije dušikove praznine su popunjene s dva atoma kisika (slika

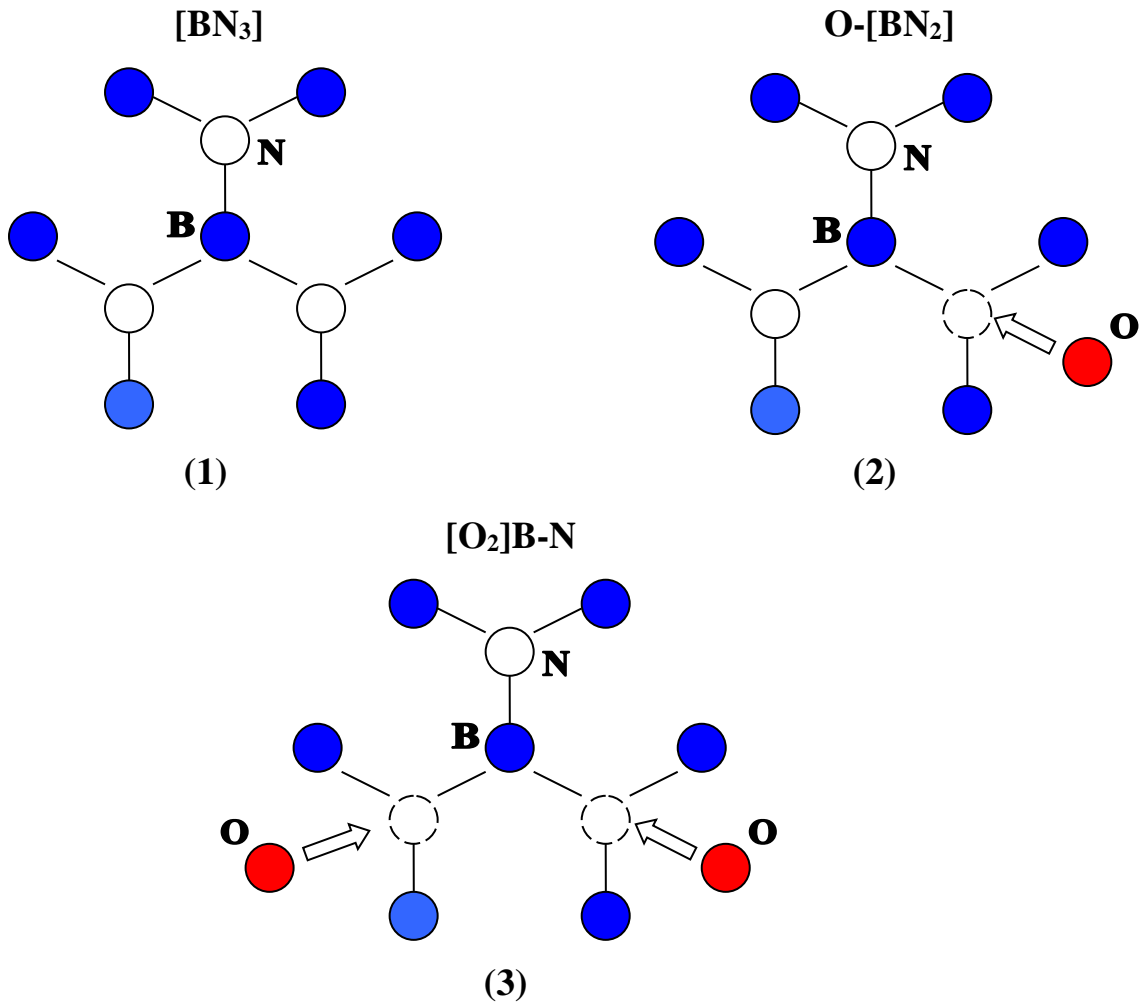
5.6 (3)). Drugim riječima, jedna, dvije ili tri dušikove praznine nastale prilikom ionskog bombardiranja *h*-BN bivaju efikasno popunjene atomima kisika. Također, neki borovi atomi koji bombardiranjem bivaju pomaknuti sa svojih položaja u kristalnoj rešetki na intersticijska mjesta ili između slojeva uzorka mogu stvarati veze sa susjednim atomima bora slične metalnim vezama u elementarnom boru [14]. Na taj se način mogu formirati klasteri borovih atoma odgovorni za pojavljivanje rezonancije G na slici 5.2.



Slika 5.5: XPS spektri čistog uzorka *h*-BN (1) i uzorka *h*-BN bombardiranog 5 min ionima Ar^+ energije 2 keV (2).

Ukoliko se vratimo na prilagođene NEXAFS spektre bombardiranih uzoraka *h*-BN sa slike 5.2, vidimo da je još preostalo objasniti porijeklo rezonancija E i F, koji se pojavljuju na nižoj energiji od glavne π^* rezonancije A. Energijska stanja koja odgovaraju prijelazima E i F su očito smještena ispod borovog apsorpcijskog praga, tj. ona se nalaze unutar zabranjene vrpce *h*-BN. Prema teorijskim predviđanjima, energijski najpovoljniji defekti u *h*-BN i *c*-BN povezani s borovim atomima su borovi intersticijski atomi (B_i) [14]. Teorijski proračuni pokazuju da borovi intersticijski atomi ili ioni mogu stvoriti prazna ili nepopunjena stanja unutar zabranjene vrpce *h*-BN i *c*-BN, kao što je već navedeno u poglavlju 2 [14]. Na primjer, neutralni B_i defekti stvaraju dva prazna stanja na energijama 2.64 eV i 2.98 eV iznad vrha valentne vrpce u *h*-BN. Ukoliko vrhu valentne vrpce pridijelimo energiju od 187.4 eV u odnosu na 1s stanje B atoma, što je ustanovljeno u nizu XES (spektroskopska metoda emisije

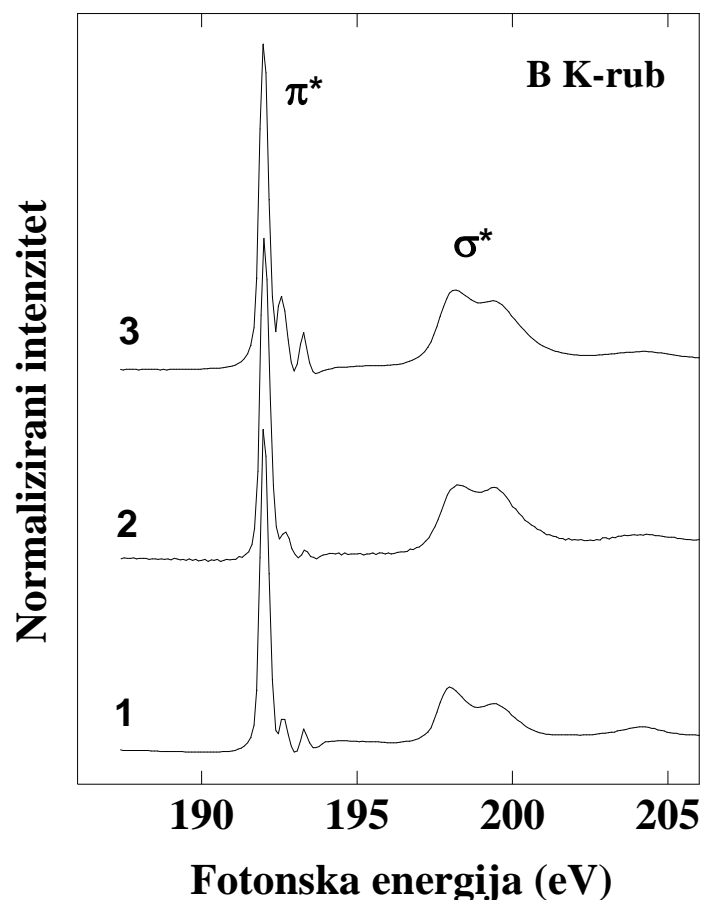
rentgenskoga zračenja) mjerenja [87,98], energijski položaji tih dvaju praznih stanja koje stvaraju B_i defekti odgovaraju energijama 190.0 eV i 190.4 eV. Prema tome, ova teorijska predviđanja su veoma bliska položajima vrhova E (na energiji 190.0 eV) i F (na 190.7 eV).



Slika 5.6: Struktura *h*-BN bez defekata (1), jedna dušikova praznina popunjena atomom kisika (2), dvije dušikove praznine popunjene kisikovim atomima (3). Plavi kružići označavaju B atome, plavi N atome, dok su O atomi prikazani crvenim kružićima.

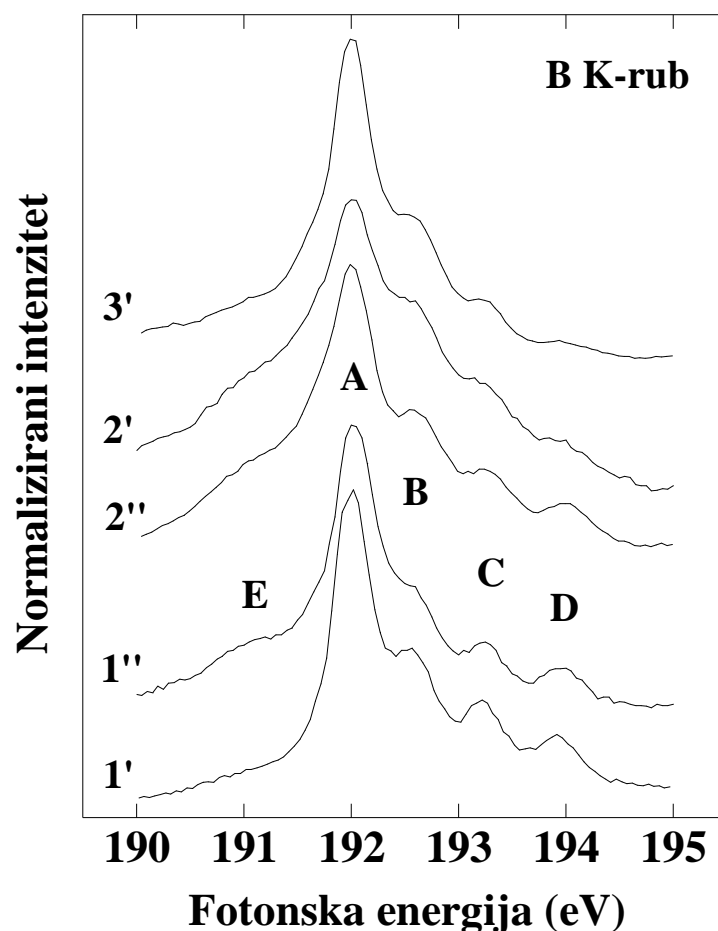
Također, iz gornjih razmatranja se može vidjeti da bombardiranje s obje vrste iona, i Ar^+ i N_2^+ , stvara sličnu strukturu NEXAFS spektara oko B K-ruba kod uzoraka *h*-BN. Drugim riječima, prilikom bombardiranja ionima Ar^+ ili N_2^+ u uzorcima *h*-BN nastaju istovrsni točkasti defekti. Prema tome, možemo zaključiti da na nastanak točkastih defekata ne utječe tip iona kojim bombardiramo uzorak već sam proces interakcije ionskog snopa s kristalnom rešetkom uzorka.

5.1.3 BN nanocjevčice



Slika 5.7: NEXAFS spektri oko borovog K-ruba snimljeni na čistim uzorcima više-zidnih (2) i bambusnih (3) BN nanocjevčica i čistom uzorku praškastog *h*-BN (1).

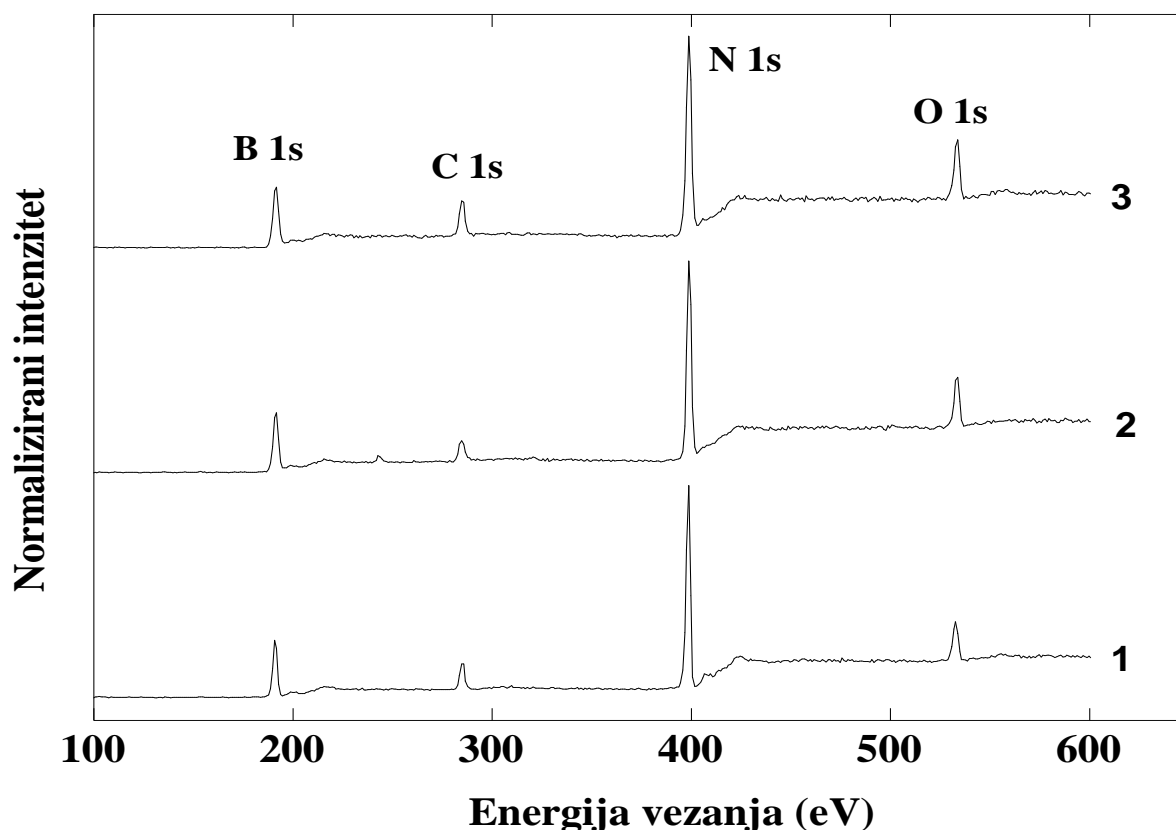
Na slici 5.7 uspoređeni su NEXAFS spektri oko B K-ruba snimljeni na više-zidnim (5.7 (2)) i bambusnim (5.7 (3)) nanocjevčicama borovog nitrida s odgovarajućim spektrom snimljenim na uzorku praškastog *h*-BN (5.7 (1)). Vidljivo je da se u spektrima nanocjevčica pojavljuju isti elementi kao i u spektru BN praha : snažna rezonancija na energiji 192.0 eV, koja je povezana s prijelazom elektrona iz $1s$ stanja u prazno stanje π simetrije, i dvostruka rezonancija na energiji 198.0 eV, koja se pripisuje prijelazu u σ^* stanje, koje se cijepa na dva energijska nivoa. Na osnovu ovih spektara možemo zaključiti da su obje vrste BN nanocjevčica strukturno slične i imaju isti kemijski sastav kao *h*-BN, tj. i više-zidne i bambusne nanocjevčice se sastoje od cilindara s heksagonalnim BN vezanjem.



Slika 5.8: NEXAFS spektri snimljeni oko borove π^* rezonancije bombardiranih BN uzoraka : *h*-BN prah bombardiran 15 min ionima N_2^+ energije 2 keV (1'), odnosno 10 min s 2 keV Ar^+ (1'') ; više-zidne BN nanocjevčice bombardirane 15 min ionima N_2^+ energije 2 keV (2'), odnosno 10 min s 2 keV Ar^+ (2'') i bambusne BN nanocjevčice bombardirane 10 min ionima N_2^+ energije 2 keV (3').

Izlaganje BN nanocjevčica niskoenergijskim ionima stvara sličnu strukturu u NEXAFS spektru oko borove K ljuske kao i u slučaju *h*-BN praha, kao što se može vidjeti sa slike 5.8, gdje je prikazano nekoliko BN struktura izloženih bombardiranju ionima argona i dušika. Uz glavnu π^* rezonanciju na energiji 192.0 eV, označenu s A, u spektrima bombardiranih nanocjevčica se javljaju dobro definirani vrhovi na energijama 192.7 eV (B), 193.3 eV (C), 194.0 eV (D) i 191.4 eV (E). Položaji ovih rezonancija su na istim energijama kao i vrhovi A-E dobiveni prilagodbom spektara bombardiranih uzoraka *h*-BN opisanih u odjeljku 5.1.2. Prema tome, nastanak novih rezonancija B-E možemo objasniti na isti način

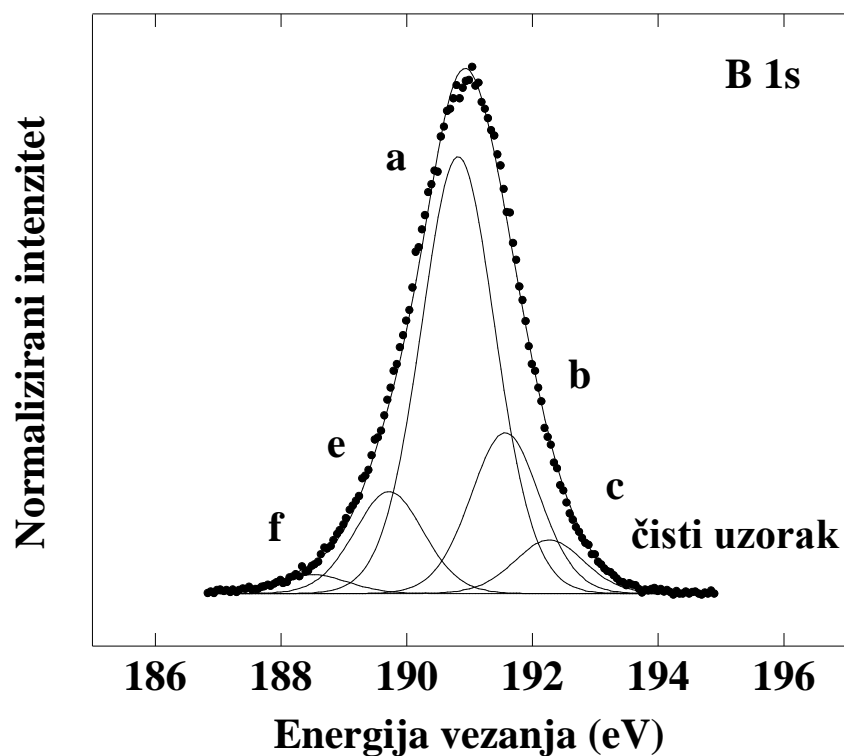
kao i ranije za praškasti *h*-BN, tj. isti tip defekata se javlja u nanocjevčicama izloženim ionskom bombardiranju kao i kod *h*-BN praha. Drugim riječima, vrh D pripisujemo borovim atomima iz B_2O_3 , a rezonanciju E pridružujemo B-B vezama iz elementarnog bora. Vrhovi B i C su posljedica nastanka jedne, odnosno dvije, dušikove prazine u heksagonalnoj BN strukturi, koje su zatim efikasno popunjene atomima kisika, tj. vrh B odgovara O-[BN₂] konfiguraciji, a vrh C [O₂]B-N konfiguraciji.



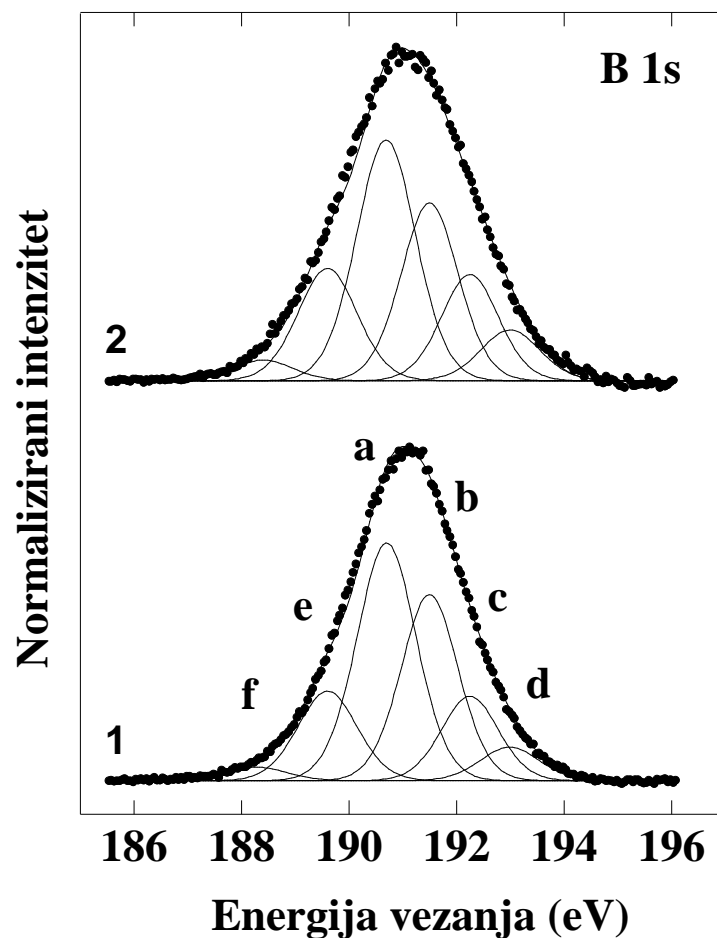
Slika 5.9: XPS spektri snimljeni na bambusnim BN nanocjevčicama : čistom uzorku (1) i uzorcima bombardiranim 6 min ionima Ar^+ energije 2 keV (2) , odnosno 4 min s 2 keV N_2^+ (3).

Ponovno, XPS mjerenja načinjena na BN nanocjevčicama pokazuju prisutnost velike koncentracije kisikovih atoma u površinskoj strukturi čistih uzoraka, koja ostaje stabilna, ili se čak malo povećava, s ionskim bombardiranjem. Tako je na slici 5.9 prikazan primjer za bambusne nanocjevčice bombardirane ionima Ar^+ (5.9 (2)) i N_2^+ (5.9 (3)) energije 2 keV. Kao i kod praškastog *h*-BN, vidljivo je da na nastanak ovih defekata ne utječe tip iona kojima bombardiramo uzorke, već sam balistički proces, tj. sudari energijskih iona s atomima kristalne rešetke.

Prisutnost B-O veza u strukturama BN može se uočiti i korištenjem fotoemisijske spektroskopije, zbog efekta kemijskog pomaka. Naime, ukoliko ionsko bombardiranje uzrokuje razbijanje B-N veza u uzorku i nastajanje miješanih struktura gdje je B vezan s N i O atomima, tj. ukoliko B atom, osim s N atomima, ostvaruje veze i s elektronegativnijim atomima (kao što je kisik), borovi 1s elektroni će biti izloženi manjem zasjenjenju jezgre od strane valentnih elektrona te će imati veće energije vezanja. Prema tome, u XPS spektru oko borovog 1s stanja bi se trebali javiti dodatni vrhovi na energiji vezanja većoj od uobičajene fotoemisijske BN linije.



Slika 5.10(a): Fotoemisijski spektar snimljen oko B 1s atomske razine čistog uzorka bambusnih BN nanocjevčica. Eksperimentalni spektri su prikazani točkama, dok puna linija prikazuje numeričku prilagodbu načinjenu pomoću Voigtovih funkcija.



Slika 5.10(b): Fotoemisijски спекtri oko B 1s stanja bambusnih BN nanocjevčica bombardiranih 6 min s ionima Ar^+ energije 2 keV (1), odnosno 4 min s 2 keV N_2^+ (2). Eksperimentalni spektri su prikazani točkama, dok puna linija prikazuje numerički fit načinjen s Voigtovim funkcijama.

To je u skladu s XPS mjerenjima načinjenim na BN nanocjevčicama za čisti uzorak (slika 5.10(a)) i uzorke bombardiran ionima Ar^+ i N_2^+ slika 5.10(b). Eksperimentalni spektri su prilagođeni korištenjem skupa Voigtovih krivulja **a-f**. Rezonancije **a-e** sa slika 5.10(a) i 5.10(b) možemo dovesti u vezu s rezonancijama A-E koje se javljaju u NEXAFS spektrima prikazanim na slici 5.8. Naime, vrh **a** na energiji vezanja 190.8 eV odgovara uobičajenoj heksagonalnoj strukturi BN ($[\text{BN}_3]$ konfiguracija) [99], dok rezonanciju **d** (na energiji 193.0 eV) dovodimo u vezu s B-O vezama u borovom trioksidu, B_2O_3 [100]. S druge strane, vrhovi **b** i **c**, koji imaju energiju vezanja veću od *h*-BN rezonancije **a**, fotoemisijama koje potječu od miješanih O-B-N veza, odnosno strukturama gdje je jedan atom dušika zamijenjen s O atomom ($\text{O}-[\text{BN}_2]$ konfiguracija) te slučaju kada su dva O atoma zamijenila atome dušika

vezane s B ($[\text{O}_2]\text{B-N}$ konfiguracija). Na kraju, vrh **e**, na energiji vezanja 189.5 eV, odgovara B atomima iz elementarnog bora. Vidljivo je da je u spektru čistog uzorka dominantna rezonancija povezana s $[\text{BN}_3]$ konfiguracijom, dok u spektrima bombardiranih uzoraka dolazi do značajnog povećanja pikova **b-d**, povezanih s oksidiranim stanjima u materijalu. Dobra prilagodba eksperimentalnih krivulja se mogla dobiti samo uz dodatnu Voigtovu krivulju **f**, smještenu na nižoj energiji vezanja u odnosu na krivulje **a-e**. Ovaj vrh možemo pripisati B-C vezama koje nastaju na površini bombardiranih nanocjevčica, budući da je mala količina C nečistoća uvijek prisutna u uzorcima (vidljivo na slici 5.9).

5.2 Intersticijski dušikovi atomi i molekularni dušik u heksagonalnim strukturama borovog nitrida

5.2.1 Uvod

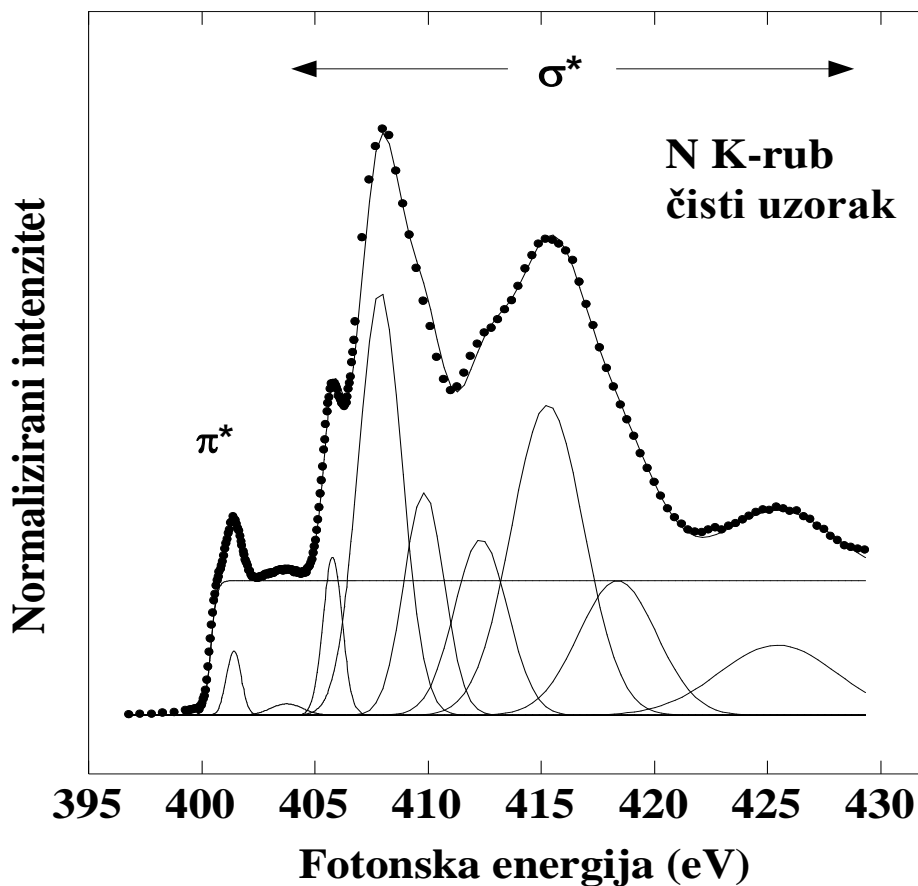
Apsorpcijski spektri mjereni oko dušikovog K-ruba pokazuju nastanak intersticijskih dušikovitih atoma u *h*-BN izloženom niskoenergijskim ionima, pri čemu heksagonalna struktura materijala ostaje očuvana. Također, spektri visoke rezolucije pokazuju finu strukturu koja potječe od elektronskih $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ prijelaza spregnutih s vibracijskim razinama molekule N_2 . Ionsko bombardiranje BN nanocjevčica dovodi do stvaranja NO molekula u površinskom sloju materijala, što se očituje kao karakteristična vibracijska struktura NO molekule u PEY spektrima visoke rezolucije. S druge strane, dubinski osjetljiviji TEY spektri ukazuju na nastanak N_2 molekula na većim dubinama od površine.

5.2.2 BN prah

U odjeljku 5.1 je pokazano kako NEXAFS spektri oko B K-ruba pokazuju da ionsko bombardiranje dovodi do razbijanja B-N veza u uzorcima i nastajanje dušikovitih praznina (V_N) koje se efikasno popunjavaju atomima kisika. Može se postaviti pitanje što se dešava s atomima dušika koji su izbačeni sa svojih položaja u kristalnoj rešetki. Razumno je pretpostaviti da će se N atomi koji više nisu vezani za B atome naći na intersticijskim mjestima u rešetki ili u prostoru između slojeva heksagonalnog BN. Da bismo ustanovili da li s nastajanjem V_N zaista dolazi do stvaranja intersticijskih dušikovitih atoma okrećemo se NEXAFS spektrima mjerjenima oko N K-ruba. Slika 5.11(a) prikazuje odgovarajući spektar čistog uzorka *h*-BN, prilagođen pomoću Gaussovih funkcija. Iz slike se vidi da je heksagonalna struktura čistog *h*-BN uzorka karakterizirana rezonancijom na energiji 401,4 eV, koju povezujemo s $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ prijelazom [81], te s nekoliko σ^* rezonancija s dominantnim vrhovima na energijama 405,9, 408,1, 412,3, 415,4, 418,5 i 425,7 eV, što je suglasno s vrijednostima navedenim u literaturi [34,87,101].

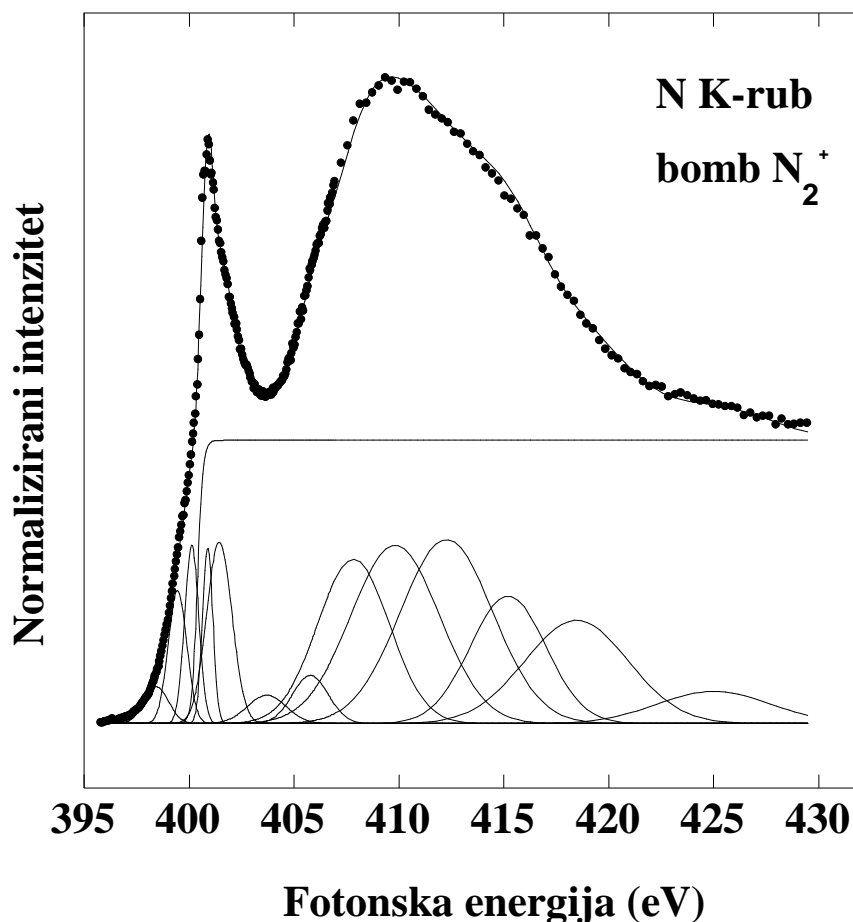
Da bismo uočili promjene koje u spektar *h*-BN oko N K-ruba unosi bombardiranje niskoenergijskim ionima, na slici 5.11(b) prikazujemo spektar uzorka bombardiranog ionima N_2^+ energije 2 keV, u trajanju od 3min. Može se uočiti da bombardiranje uzrokuje širenje σ^* rezonancija u spektru. Ovakvo značajno širenje σ^* rezonancija kod *h*-BN uzrokovano ionskim bombardiranjem može ukazivati na mogući fazni prijelaz prema kubičnoj fazi BN. Međutim, u tom slučaju bi, uz širenje odgovarajućih rezonancija, trebalo doći i do pomaka u energiji dominantnih σ^* vrhova te bi se u spektru trebali pojaviti novi vrhovi, karakteristični za

kubičnu fazu BN, koji se pojavljuju na energijama 405,9, 408,9, 415,8 i 423,2 eV [25,34,87,101] (pogledati sliku 5.32). U ovom slučaju je prilagodba spektra bombardiranog uzorka načinjena s istim skupom Gaussovih funkcija kao i za spektar čistog uzorka, samo uz promjenu intenziteta i širine na polovini maksimuma (FWHM) krivulja, dok su njihovi energijski položaji isti kao i na slici 5.11(a). Drugim riječima, nema značajnog pomaka u energiji σ^* vrhova, niti nastanka novih σ^* rezonancija karakterističnih za *c*-BN. Prema tome, možemo zaključiti da u ovom istraživanju niskoenergijsko ionsko bombardiranje *h*-BN ne uzrokuje fazni prijelaz prema kubičnoj fazi, što je uočeno u ranijim istraživanjima (npr. prilikom bombardiranja *h*-BN ionima dušika energije 180 keV) [48]. Također, iz slike 5.11(b) se može uočiti nastanak nekoliko novih rezonancija blizu apsorpcijskog praga N K- ruba, o čemu će više biti govora u nastavku ovog odijeljka.



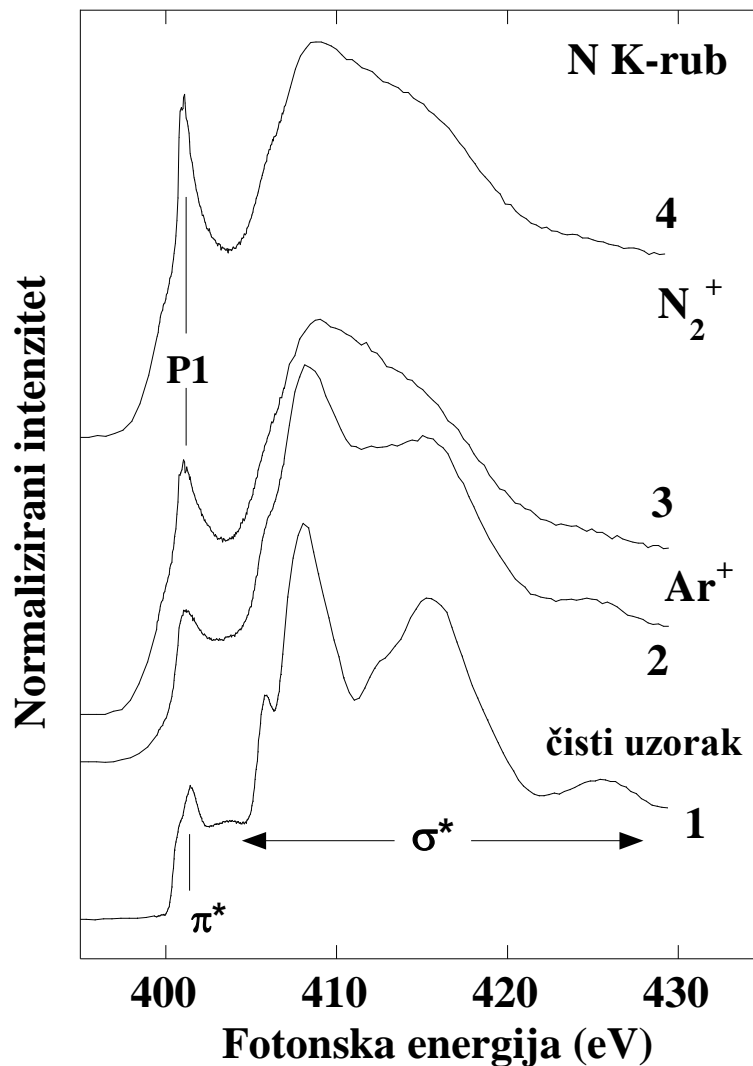
Slika 5.11(a): NEXAFS spektar oko N K-ruba čistog uzorka *h*-BN. Eksperimentalni spektar je prikazan točkama, dok pune linije predstavljaju prilagodbu načinjenu Gaussovima funkcijama.

Na slici 5.12 prikazujemo spektre uzorka bombardiranog ionima Ar^+ energije 1 keV, u trajanju od 1min i 3min, uspoređene sa spektrima čistog uzorka sa slike 5.11(a) i uzorka bombardiranog s ionima N_2^+ sa slike 5.11(b). Ponovno, bombardiranje ionima argona i dušika stvara slične promjene u strukturi NEXAFS spektara, kao i u slučaju spektara mjerenih oko B K-ruba. Također, može se uočiti da se efekti širenja karakterističnih σ^* rezonancija povećavaju s dužinom vremena bombardiranja. Postupno širenje σ^* rezonancija s vremenom trajanja bombardiranja opaženo u spektrima na slikaa 5.11(b) i 5.12 se objašnjava postupnim razaranjem kristalne strukture na površini materijala, koje uzrokuju energijski ioni. Naime, s povećanjem vremena bombardiranja kristalna struktura materijala postupno prelazi u amorfnu strukturu, čime se gube jasno izraženi vrhovi kod NEXAFS spektara [30]. Ovakvo širenje NEXAFS rezonancija je opaženo u nizu III-N poluvodiča, kao što su GaN ili InN, prilikom bombardiranja niskoenergijskim ionima [17,18,31,32].



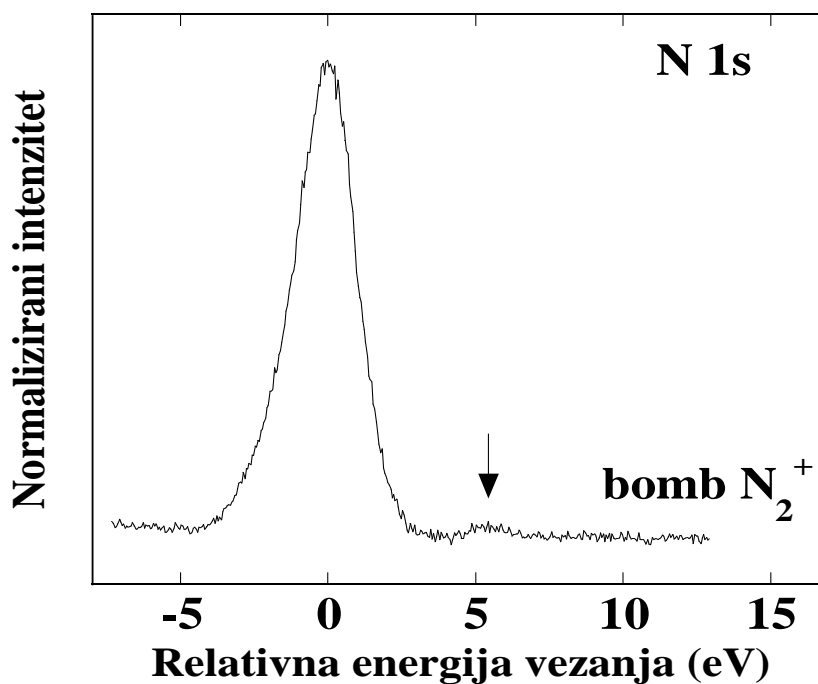
Slika 5.11(b): NEXAFS spektar oko N K-ruba uzorka h-BN i bombardiranog ionima N_2^+ energije 2 keV, u trajanju od 3min. Eksperimentalni spektar je prikazan točkama, dok pune linije predstavljaju prilagodbu načinjenu Gaussovima funkcijama.

Također, sa slika 5.11(b) i 5.12 je vidljivo da se u spektrima bombardiranih uzoraka *h*-BN javlja rezonancija P1 na energiji od 400,8 eV, koja postaje izraženija s dužim vremenom bombardiranja uzorka. Položaj rezonancije P1 je na nižoj energiji od karakteristične π^* rezonancije koja se u heksagonalnoj strukturi BN pojavljuje na energiji 401,4 eV. U prijašnjim istraživanjima dušikovih poluvodiča, kao što su GaN i InN, bombardiranih ionima Ar^+ i N_2^+ , također je opažena rezonancija na energiji bliskoj rezonanciji P1, i taj vrh je bio pripisan $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ prijelazu karakterističnom za molekulu dušika, N_2 [11,17,18,36]. Prema tome, rezonanciju P1 možemo pridijeliti molekularnom dušiku.



Slika 5.12: NEXAFS spektri oko N K-ruba čistog uzorka *h*-BN (1) i uzorka *h*-BN bombardiranih ionima Ar^+ energije 1 keV, u trajanju od 1min (2) i 3min (3) i ionima N_2^+ energije 2 keV, u trajanju od 3min (4).

U našem slučaju ionsko bombardiranje stvara nevezane dušikove atome nastale razbijanjem B-N veza u materijalu, što je opaženo u NEXAFS spektrima oko borovog K-ruba, koji se zatim nakupljaju na intersticijskih mjestima ili između slojeva *h*-BN, gdje se mogu lako vezati s drugim N atomima [17,102]. Tako nastali molekularni dušik je odgovoran za rezonanciju P1. Valja napomenuti da je kod svih uzoraka *h*-BN rezonancija P1 uvijek izraženija prilikom bombardiranja ionima N_2^+ , u odnosu na bombardiranje s Ar^+ , što se može vidjeti na slici 5.12 gdje su prikazani spektri za ista vremena bombardiranja s obje vrste iona. Ta činjenica ukazuje da i dušikovi ioni kojima bombardiramo uzorak također doprinose stvaranju molekularnog dušika u borovom nitridu. Naime, prilikom interakcije s površinom uzorka, N_2^+ se raspada na dva N atoma koji, zajedno s dušikovim atomima iz BN, mogu sudjelovati u stvaranju dodatnih N-N veza u uzorku.

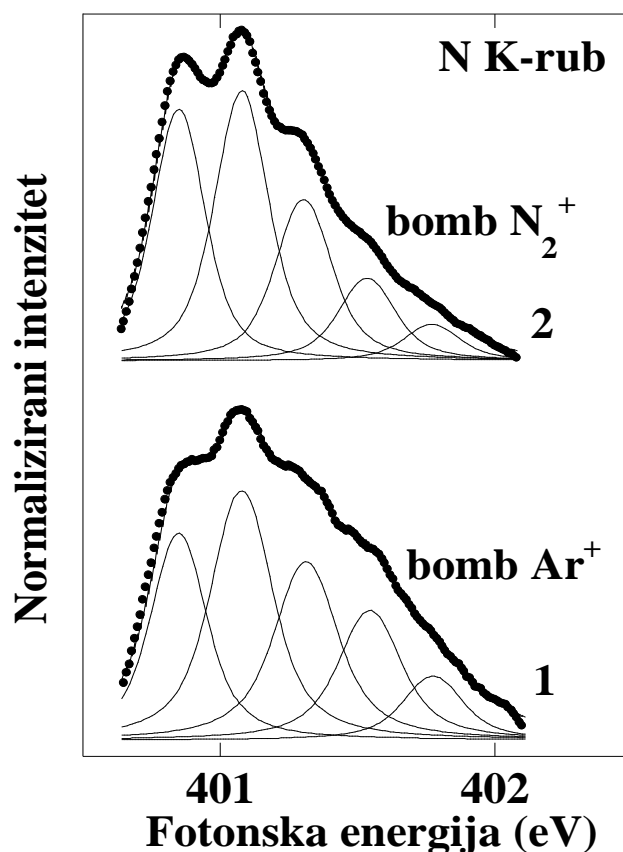


Slika 5.13: Fotoemisijski spektar oko *N 1s* stanja uzorka *h*-BN bombardiranog ionima N_2^+ . Strelica označava vrh povezan s molekulom N_2 .

Naravno, rezonancija P1 u spektrima prikazanim na slici 5.12 predstavlja samo indicaciju da bi u bombardiranim uzorcima mogao nastati molekularni dušik. Prisustvo molekule N_2 u poluvodičkim materijalima se može direktno pokazati pomoću više spektroskopskih tehnika. Jednu od prikladnih metoda predstavlja XPS spektroskopija. Naime, istraživanja na dušikovim poluvodičima pokazuju da molekularni dušik u XPS spektrima oko *N 1s* stanja stvara dodatni vrh, koji je za nekoliko eV pomaknut na višu energiju vezanja u

odnosu na glavnu N 1s liniju [18,36]. Na slici 5.13 je prikazan fotoemisijski spektar mjeren oko N 1s razine za uzorak *h*-BN bombardiran ionima N₂⁺. Spektar je kalibrirani na način da je N 1s vrhu koji odgovara uobičajenoj BN strukturi pridijeljena vrijednost 0 eV. Vidljivo je da se u spektru javlja dodatni vrh (označen strelicom) koji je za oko 5,5 eV pomaknut na višu energiju vezanja u odnosu na glavnu liniju. Taj dodatni vrh povezujemo s nastankom molekularnog dušika u bombardiranim uzorcima BN.

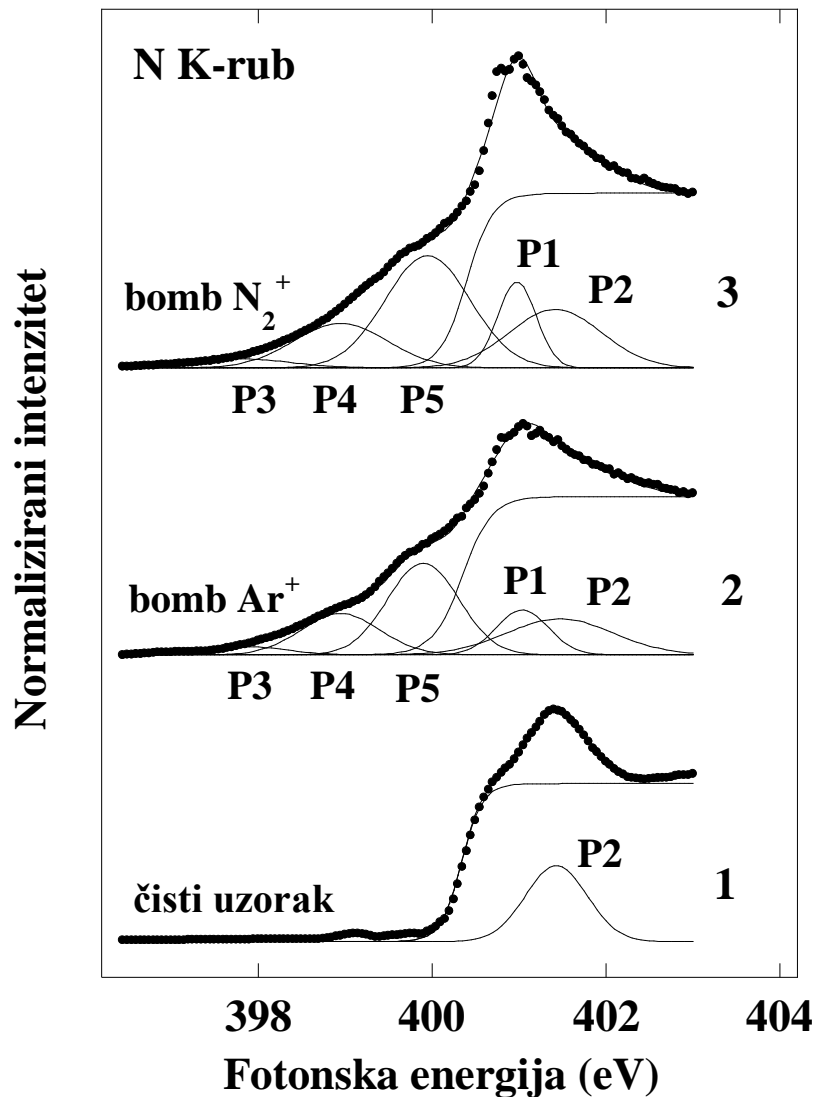
S druge strane, apsorpcijski spektar molekule dušika karakteriziran je finom strukturom koja potječe od elektronskih prijelaza s N 1s stanja na π^* molekularnu orbitalu, spregnutih s pobuđenim vibracijskim razinama molekule N₂ [103]. Prema tome, NEXAFS spektri visoke rezolucije mogu direktno identificirati molekularni dušik, ukoliko pokažu vibracijsku strukturu karakterističnu za molekulu N₂. Zbog toga su načinjena NEXAFS mjerenja visoke rezolucije oko rezonancije P1, koji su prikazani na slici 5.14. Spektri načinjeni za uzorke *h*-BN bombardirane ionima Ar⁺ (energije 1 keV) i N₂⁺ (energije 2 keV) u trajanju od 3 minute, prikazani na slici 5.14, uistinu pokazuju finu vibracijsku strukturu sličnu vibracijskoj strukturi N 1s $\rightarrow \pi^*$ prijelaza opaženoj kod slobodne molekule N₂ [103]. Prilagodba oba spektra prikazana na slici 5.14 je načinjena s istim skupom Voigtovih krivulja, funkcijama koje su konvolucija Gaussovih i Lorentzovih funkcija. Gaussov doprinos simulira instrumentalnu rezoluciju koja je korištena pri mjerenju, te širina na polovini maksimuma (FWHM) Gaussovog dijela odgovara rezoluciji instrumenta (monokromatora i spektrometra). S druge strane, Lorentzov doprinos simulira prirodno širenje rezonancije, te je FWHM Lorentove funkcije, Γ , obrnuto razmjerna vremenu života pobuđenog stanja atoma koji apsorbira zračenje. FWHM Gaussovog doprinosa je u ovoj prilagodbi držana na konstantnoj vrijednosti od 150 meV. Prilagodbom se za položaj prve vibracijske razine dobila vrijednost 400,8 eV, dok je za vibracijsku konstantu ω_e (energijski razmak dvaju susjednih vibracijskih razina) dobiven iznos od 222 meV. Ovi parametri dobiveni prilagodbom se dobro slažu s vibracijskom strukturom slobodne molekule N₂, za koju je prva vibracijska razina na energiji 400,9 eV, dok ω_e iznosi 235 meV [103,104]. Prema tome, na osnovu ovih razmatranja možemo zaključiti da se uz površinu bombardiranih uzoraka BN zaista stvara molekularni dušik, koji je uzrok nastanka rezonancije P1 u spektrima bombardiranih uzoraka prikazanim na slici 5.12 i vibracijske strukture NEXAFS spektara sa slike 5.14.



Slika 5.14: NEXAFS spektri visoke rezolucije mjereni oko rezonancije P1 sa slike 5.12, za uzorke *h*-BN bombardirane 3 min ionima Ar^+ energije 1 keV (1) i ionima N_2^+ energije 2 keV (2). Eksperimentalni spektri su prikazani točkama, dok puna linija prikazuje numeričku prilagodbu.

Da bismo vidjeli koji se dodatni defekti povezani s dušikovim atomima javljaju u uzorcima izloženim ionskom bombardiranju, razmatramo поближе područje oko apsorpcijskog praga dušikove K ljuske. Na slici 5.15 su prikazani NEXAFS spektri oko apsorpcijskog ruba za čisti uzorak *h*-BN i uzorke bombardirane 3 minute ionima Ar^+ energije 1 keV (5.15 (2)) i N_2^+ energije 2 keV (5.15 (3)). Prilagodba spektra čistog uzorka je načinjena Gaussovom krivuljom P2 na energiji 401,4 eV koja simulira elektronski prijelaz na π^* orbitalu i sigmoidalnom funkcijom koja simulira apsorpcijski prag. Točka infleksije sigmoidalne funkcije daje energiju apsorpcijskog praga, za koju je ovom prilagodbom dobivena vrijednost od 400,4 eV. S druge strane, dobru prilagodbu eksperimentalnih krivulja bombardiranih uzoraka je, uz vrh P2 i sigmoidalnu funkciju uvedene u čistom spektru, bilo moguće načiniti jedino s dodavanjem tri nove Gaussove krivulje, P3-P5, te uz vrh P1 koji je povezan s molekulom N_2 . U oba spektra bombardiranih uzoraka koji su prikazani na slici 5.15 Gaussove krivulje P1-P5 i sigmoidalna funkcija se nalaze na istim energijama (vrijednosti pripadnih

energija su navedene u Tablici 5.2), tj. obje vrste iona (Ar^+ i N_2^+) kojima bombardiramo uzorak proizvode istovrsne točkaste defekte. Međutim, može se primijetiti da je intenzitet vrha P1 povezanog s molekularnim dušikom veći kod uzorka bombardiranog s N_2^+ , što ukazuje da dušikovi ioni kojima bombardiramo uzorak također doprinose stvaranju molekularnog dušika u *h*-BN.



Slika 5.15: Područje oko apsorpcijskog praga N K-ruba za čisti uzorak *h*-BN (1) i uzorke *h*-BN bombardirane 3 min ionima Ar^+ energije 1 keV (2) i ionima N_2^+ energije 2 keV (3). Eksperimentalni spektri su prikazani točkama, dok puna linija prikazuje numeričku prilagodbu načinjenu Gausovim funkcijama.

Tablica 5.2: *Energijski položaji rezonancija P1-P5 dobivenih prilagodbom spektara prikazanih na slici 5.15.*

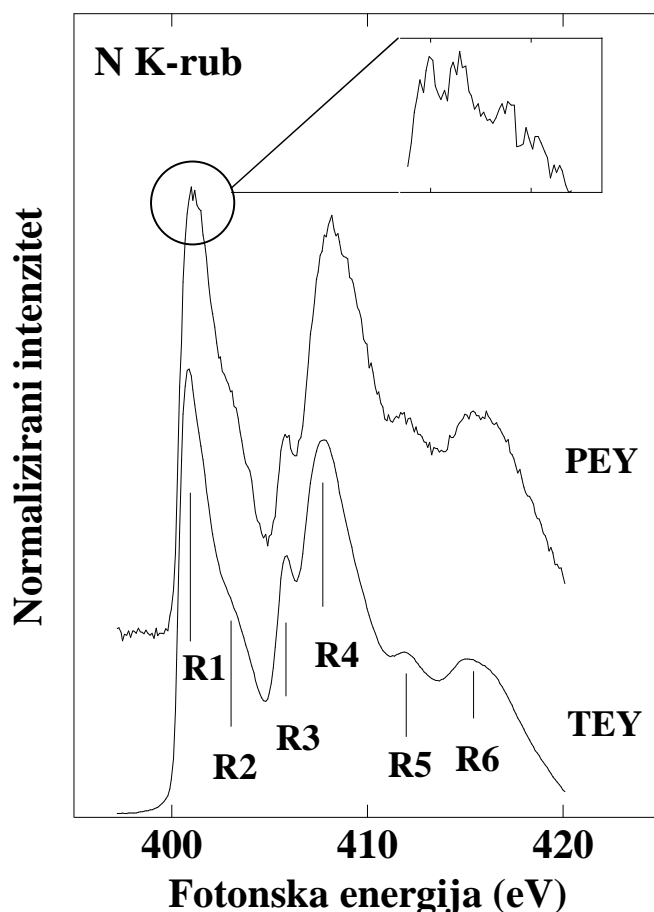
vrh	P3	P4	P5	P1	P2
energija (eV)	397,3	398,9	399,9	400,8	401,4

Potrebno je još utvrditi koji elektronski prijelazi uzrokuju nastanak rezonancija P3-P5, koje se javljaju u spektrima bombardiranih uzoraka BN. Rezonancije P3-P5 se nalaze na energijama nižim od 400,4 eV, tj. smješteni su ispod apsorpcijskog praga N K-ruba. Drugim riječima, prazna stanja u koja se pobuđuju elektroni iz 1s stanja, a koja odgovaraju vrhovima P3-P5, se nalaze ispod dna vodljive vrpce *h*-BN, odnosno smještena su unutar zabranjene vrpce poluvodiča. U poglavlju 2 je navedeno da postojeći teorijski modeli predviđaju postojanje niza energijskih razina smještenih unutar zabranjene vrpce *h*-BN, koji su povezani s različitim oblicima točkastih defekata u materijalu, kao što su neutralni dušikovi i borovi intersticijski atomi (N_i i B_i) ili njihovi ioni te dušikove i borove praznine (V_N i V_B) [14,25]. Također, parovi oblika praznina-intersticijski atom, kao što je $V_N - N_i$, predstavljaju energijski pogodne defekte koji mogu nastati ionskim bombardiranjem *h*-BN [14].

NEXAFS spektri oko borovog K-ruba bombardiranih uzoraka *h*-BN (slika 5.2) ukazuju na nastanak V_N , koji bivaju popunjeni kisikovim atomima. Zbog toga u spektrima oko dušikovog K-ruba bombardiranih uzoraka očekujemo nastanak rezonancija povezanih s dušikovim intersticijskim atomima, N_i . Na primjer, teorijski proračuni predviđaju da neutralni dušikov intersticijski atom stvara praznu energijsku razinu na energiji od približno 0,6 eV iznad vrha valentne vrpce [14], što bi našem slučaju odgovaralo energiji od 397 eV, budući da širina zabranjene vrpce *h*-BN iznosi približno 4 eV [45]. Rezonanciju P3 (na energiji od 397,8 eV) možemo tako povezati s nastankom neutralnog N_i defekta u bombardiranim uzorcima. Analogno, rezonancije P4 (na 398,9 eV) i P5 (na 399,9 eV) možemo pripisati praznim ili nepopunjenim energijskim razinama koji se nalaze unutar zabranjene vrpce *h*-BN, a koje mogu stvoriti neutralni dušikovi intersticijski atomi ili ioni [14].

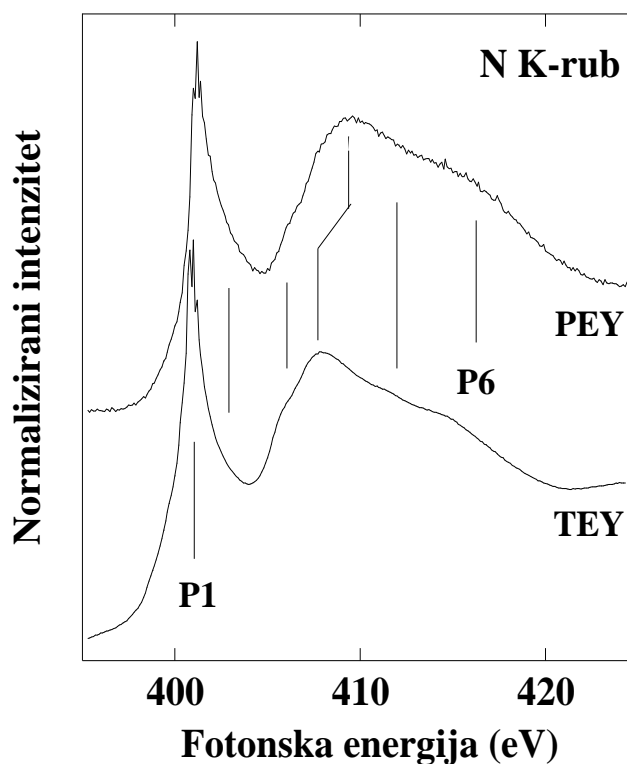
5.2.3 BN nanocjevčice

Prethodni odjeljak vodi na zaključak da se molekularni dušik veoma efikasno može stvoriti na intersticijskim mjestima ili među slojevima *h*-BN praha bombardiranjem materijala niskoenergatskim ionima. Može se postaviti pitanje da li ista pojava nastaje i kod BN nanocjevčica izloženih ionskom zračenju. U ovom odjeljku prikazani su rezultati istraživanja provedeni na bambusnim nanocjevčicama, u kojem se korištenjem NEXAFS spektara visoke rezolucije ispitivalo nastajanje jednostavnih molekula koje sadrže dušik u uzrocima nanocjevčica bombardiranih niskoenergatskim ionima. Započeti ćemo s prikazom NEXAFS spektara oko dušikovog K-ruba BN nanocjevčice, snimljenim u površinski osjetljivom PEY modu i TEY modu, koji je osjetljiviji na energijsku strukturu u unutrašnjosti materijala (slika 5.16). Struktura TEY spektra je slična tipičnoj heksagonalnoj BN strukturi (kao npr. spektar BN praha prikazan na slici 5.12 (1)) te sadrži π^* rezonanciju R1 i nekoliko σ^* rezonancija R2-R6 [34,81,87].



Slika 5.16: Usporedba NEXAFS spektara oko dušikovog K-ruba bambusne BN nanocjevčice, snimljenim u TEY, odnosno PEY modu.

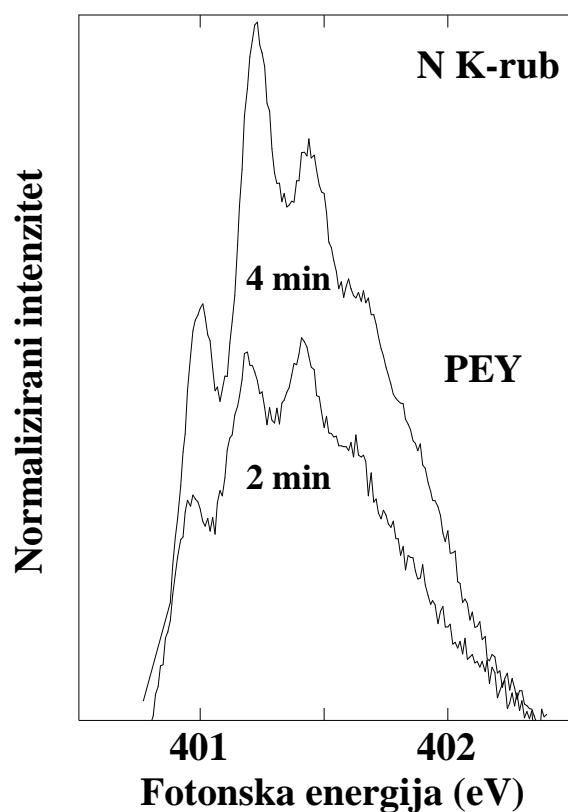
S druge strane, PEY spektar sa slike 5.16 pokazuje neke male razlike u odnosu na pripadni TEY spektar. U prvom redu, položaj rezonancije R1 je pomaknut na višu energiju (za 0,2 eV) u odnosu na TEY mjerenje. Također, u PEY spektru se javlja fina struktura oko maksimuma rezonancije R1, što je prikazano u umetku na slici 5.16, koje nema u TEY spektru. Na kraju, vrh R4 u PEY spektru je također pomaknut prema višoj energiji. Budući da je NEXAFS spektroskopija osjetljiva na lokalno okruženje atoma koji apsorbiraju zračenje, pretpostavljamo da su ove razlike u PEY i TEY spektrima posljedica razlika u okruženju i kemijskom vezanju N atoma uz samu površinu uzorka, u odnosu na atome u unutrašnjosti materijala. Pretpostavljamo da bi prisustvo nečistoća u materijalu moglo objasniti razlike u prikazanim spektrima. Naime, XPS spektar čiste bambusne BN nanocjevčice prikazan na slici 5.9 (1) pokazuje da su atomi kisika i ugljika u značajnoj koncentraciji prisutni u materijalu. U poglavlju 5.1 smo pokazali kako bombardiranje heksagonalnih BN struktura ima za posljedicu da atomi kisika, koji su zarobljeni između zrnaca BN praha ili cilindara BN nanocjevčica, izlaze na površinu materijala i stvaraju veze s atomima rešetke. Prema tome, ionsko bombardiranje bi moglo pospješiti opažene razlike u PEY i TEY spektrima oko N K-ruba.



Slika 5.17: NEXAFS spektara oko dušikovog K-ruba snimljeni u TEY i PEY modovima na uzorku bambusne BN nanocjevčice bombardirane 4 min ionima N_2^+ energije 2 keV.

Slabo izražena fina struktura prisutna u PEY spektru čiste nanocjevčice se značajno poveća u uzorku bombardiranom ionima dušika, kao što se vidi sa slike 5.17. Sve rezonancije R1-R6, prisutne u spektru čistog uzorka, se javljaju i u spektrima bombardiranog uzorka, kao što je naznačeno na slici 5.17. Međutim, može se primijetiti širenje rezonancija kod bombardiranog uzorka, pri čemu ti vrhovi postaju slabije izraženi u spektru. To je, kao i kod praškastog BN, posljedica razaranja kristalne strukture uzorka i nastajanja novih kemijskih veza u materijalu induciranih sudarima energijskih iona s matricom materijala [18]. Također, može se primijetiti i značajan pomak u položaju rezonancije R4 u PEY spektru, koja je sada za 9 eV udaljena od π rezonancije R1. Međutim, najznačajnija promjena u odnosu na čisti uzorak je izražena fina struktura oko glavne π rezonancije, koja je u bombardiranom uzorku prisutna i u PEY i TEY spektru.

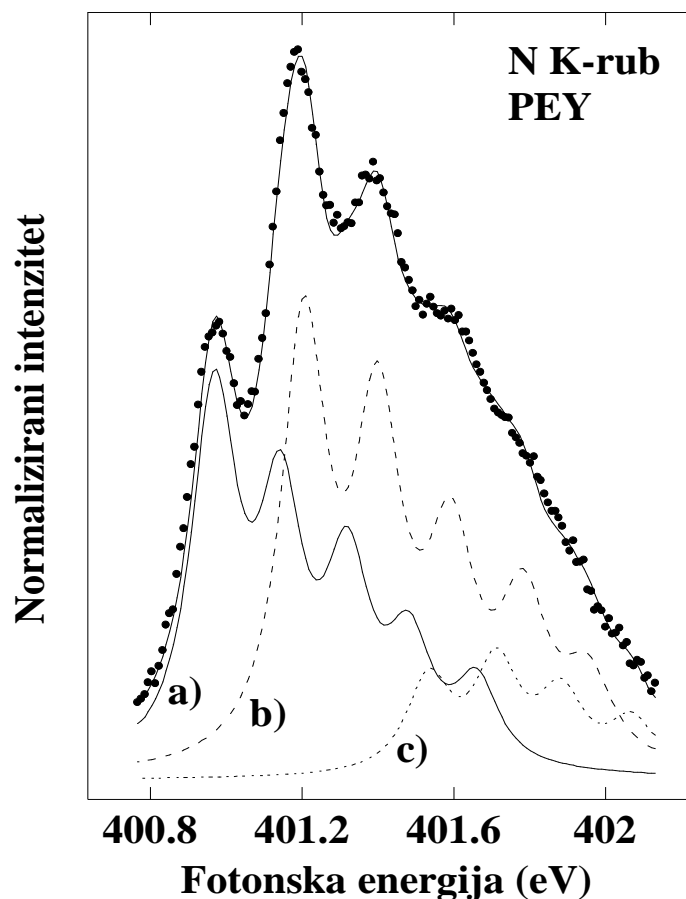
NEXAFS spektar visoke rezolucije, mjereno oko maksimuma rezonancije R1 u PEY spektru, pokazuje finu strukturu koja se sastoji od barem pet jasno izraženih vrhova, pri čemu se prvi vrh nalazi na energiji od oko 401 eV (slika 5.18). Ta fina struktura postaje izraženija s dužim vremenom bombardiranja, kao što se može vidjeti na slici 5.18, gdje su prikazani pripadni spektri izmjereni nakon bombardiranja u trajanju od 2 i 4 minute, pri čemu saturacija nastupa za vremena bombardiranja duža od 4 min. Ovakva fina struktura snimljena u spektru oko N K-ruba navodi na zaključak da ona prikazuje vibracijski spektar određene dušikove molekule. Najočitiiji kandidat je molekula N_2 , koja je opažena u uzorcima *h*-BN praha izloženog ionskom bombardiranju. Međutim, spektri prikazani na slici 5.18 se razlikuju od spektara sa slike 5.14, koji prikazuju vibracijsku strukturu molekule N_2 . Naime, u spektrima prikazanim na slici 5.14 prva vibracijska razina se nalazi na nešto nižoj energiji te je znatno većeg intenziteta u odnosu na početni vrh u spektrima na slici 5.18. S druge strane, fina struktura slična spektrima sa slike 5.18, je opažena u istraživanjima molekule NO korištenjem NEXAFS spektroskopije ili spektroskopije elektronskog gubitka energije, pri čemu je ta struktura pripisana $N 1s \rightarrow 2\pi^*$ prijelazu u dušikovom oksidu, NO [103,105]. S druge strane, vibracijske strukture ostalih molekula koje sadrže dušik i kisik, kao što su NO_2 ili N_2O , koje se mogu naći u literaturi [106,107], se znatno razlikuju od spektara sa slike 5.18. Prema tome, finu strukturu prikazanu na slici 5.18, povezujemo s prijelazima elektrona iz $N 1s$ stanja na $2\pi^*$ molekularnu orbitalu, spregnutih s pobuđenim vibracijskim razinama molekule NO.



Slika 5.18: NEXAFS spektri visoke rezolucije oko $N(1s) \pi^*$ rezonancije za uzorke BN nanocjevčica bombardirane ionima N_2^+ energije 2 keV, u trajanju od 2 i 4 min.

Elektronski prijelazi u plinovitom NO su dosta obimno istraženi. Postoje četiri moguća konačna stanja za prijelaz elektrona iz dušikovog $1s$ stanja na $2\pi^*$ molekularnu orbitalu, od kojih su samo tri dozvoljena dipolnim izbornim pravilom, i to su stanja $^2\Sigma^-$, $^2\Delta^-$ i $^2\Sigma^+$ simetrije [105]. Zbog toga je prilagodba spektra sa slike 5.18 koji prikazuje finu strukturu za vrijeme bombardiranja od 4 min načinjena s tri skupa Voigtovih krivulja (slika 5.19), pri čemu svaki skup odgovara jednom konačnom stanju prijelaza. Na slici 5.19 je, zbog preglednosti, pet zasebnih Voigtovih krivulja koji čine jedan skup zbrojeno, te su na slici prikazane krivulje a, b i c, koje predstavljaju takve sume. Prilikom prilagodbe je FWHM (širina na polovini maksimuma) Gaussovog doprinosa držana na konstantnoj vrijednosti od 30 meV, što odgovara instrumentalnoj rezoluciji korištenoj pri mjerenju, dok su varijable prilagodbe načinjene metodom najmanjih kvadrata bile položaj prve vibracijske razine, intenzitet pojedinog prijelaza, prirodna širina, Γ , i vibracijska konstanta, ω_e . Za sva tri skupa Voigtovih krivulja su dobivene iste vrijednosti za Γ , 145 meV, i ω_e , 190 meV. Prilagodba za energijski razmak prva dva stanja, $E(^2\Delta^-) - E(^2\Sigma^-)$, daje vrijednost od 260 meV, dok je za energijski

razmak trećeg i prvog stanja, $E(^2\Sigma^+) - E(^2\Sigma^-)$, dobivena vrijednost od 600 meV. Ovi rezultati se dobro slažu s vrijednostima iz literature za molekulu plina NO. Na primjer, za slobodnu molekulu NO prirodna širina i vibracijska konstanta iznose 135, odnosno 190 meV [108], dok vrijednosti za $E(^2\Delta^-) - E(^2\Sigma^-)$ i $E(^2\Sigma^+) - E(^2\Sigma^-)$ iznose 289 i 616 meV [105].



Slika 5.19: NEXAFS spektar sa slike 5.18 koji prikazuje vibracijsku strukturu molekule NO, nakon bombardiranja od 4 min. Prilagodba je načinjena s tri skupa Voigtovih funkcija a, b i c, koje simuliraju prijelaze na konačna stanja $^2\Sigma^-$, $^2\Delta^-$ i $^2\Sigma^+$ simetrije.

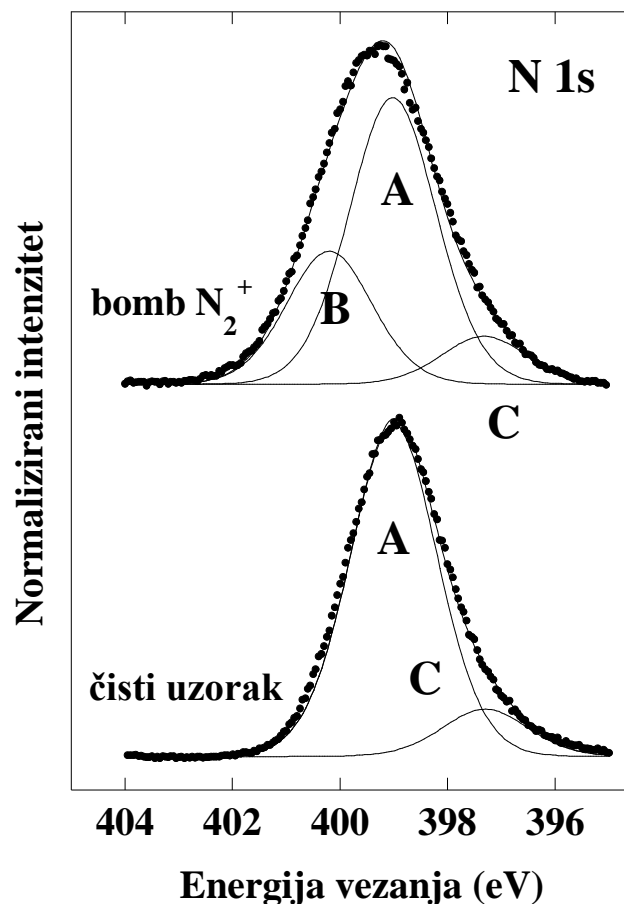
Napoinjemo da iznos vibracijske konstante, ω_e , odražava jakost veza unutar molekule [109]. Vrijednost ω_e dobivena ovim mjerenjem je veoma bliska vrijednosti vibracijske konstante slobodne molekule NO, što znači da nema promjene u jakosti N-O veze u molekulama dušikovog oksida koje su zarobljene ispod površinske strukture BN nanocjevčica. S druge strane iznos za Γ je nešto veći od pripadne vrijednosti za slobodnu molekulu NO, što ukazuje na manje vrijeme života pobuđenih stanja molekule NO u BN nanocjevčicama. Također, širina na polovini maksimuma (FWHM) cijele vibracijske

rezonancije, tj. cijelog vrha prikazanog na slici 5.19, iznosi oko 0,9 eV, što je veoma blisko vrijednosti za slobodnu molekulu NO ($0,85 \pm 0,05$ eV) [108]. Ovo opažanje možemo objasniti na način slabe elektronske interakcije između NO molekula i *s*, odnosno *p*, orbitala atoma B i N u nanocjevčicama. Naime, ukoliko bi pripadna interakcija bila jača, to bi dovelo do hibridizacije orbitala NO molekula s atomima BN matrice, što bi rezultiralo značajnim širenjem 2π rezonancije dušikovog oksida [110]. Za slabu elektronsku interakciju, kakva je opažena u ovom mjerenju, ukupnoj širini 2π rezonancije prvenstveno doprinose prijelazi elektrona u pobuđene vibracijske razine [110]. Međutim, pobuđeni $2\pi^*$ elektroni molekule NO mogu tunelirati u orbitale atoma koji čine matricu BN nanocjevčica što smanjuje vrijeme života pobuđenih stanja i povećava prirodnu širinu vibracijskih linija, Γ , [11,109] što je opaženo u ovom istraživanju. Pomak rezonancije R4 na višu energiju, opažen u PEY spektru na slici 5.18, se, također, može dovesti u vezu s nastankom molekule NO u BN nanocjevčicama izloženim bombardiranju ionima N_2^+ . Naime, za cijeli niz molekula, koje su adsorbirane na različite podloge, je nađena linearna ovisnost između pomaka nekih karakterističnih σ rezonancija na višu energiju u odnosu na ionizacijski potencijal i dužine molekularne veze [111,112]. U slučaju molekule NO, pokazano je da taj pomak u energiji σ linija ovisi o tipu podloge na kojoj se nalazi molekula. Tako se, na primjer, navedeni pomak mijenja od 12,1 eV za molekulu NO na podlozi od Ni, do 13,6 eV za NO na podlozi od Pt [113].

Vrijednost vibracijske konstante za pobuđenu molekulu NO dobivena u ovom istraživanju (190 meV) je veoma bliska frekvenciji titranja molekule O_2 , koja iznosi 1556 cm^{-1} , odnosno 193 meV [114], izraženo u obliku vibracijske konstante ω_e . Naime, svojstva pobuđene molekule kojoj nedostaje jedan elektron u unutrašnjoj ljusci se mogu opisati aproksimacijom ekvivalentne jezgre (ili $Z+1$ aproksimacijom) [115]. U razmatranju valentnih elektrona, ionizacija unutrašnje ljuske atoma se može razumjeti kao stavljanje dodatnog pozitivnog elementarnog naboja u jezgru atoma. U tom slučaju, ionizirani atom dušika u molekuli NO je ekvivalentan slijedećem atomu u periodnom sustavu elemenata (atomu s rednim brojem $Z + 1$), tj. kisiku, što znači da bi vibracijska svojstva molekule NO u kojoj N atomu nedostaje elektron u K ljusci treba biti slična molekuli O_2 , kao što je i dobiveno u ovom slučaju.

Promjene koje ionsko bombardiranje inducira u lokalnom okruženju i vezama N atoma u BN nanocjevčicama su opažene i u fotoemisijским mjerenjima. Na slici 5.20 su uspoređeni XPS spektri dušikovog $1s$ stanja za čistu BN nanocjevčicu i uzorak bombardiran 4 min ionima N_2^+ energije 2 keV. Prilagodba ovih spektara je načinjena Voigtovim funkcijama

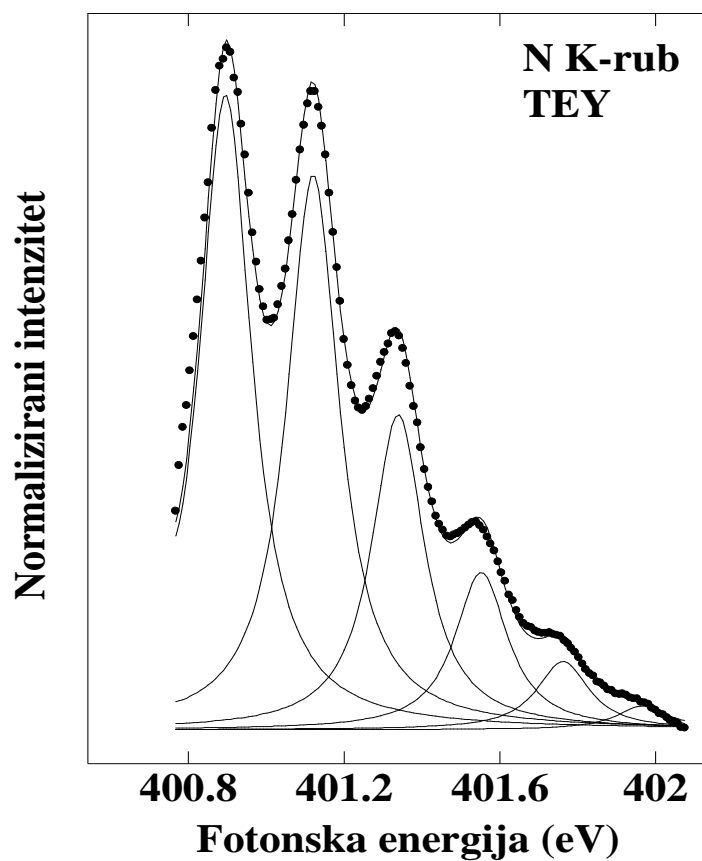
A-C, koje odgovaraju različitim kemijskim stanjima dušikovih atoma u uzorku. Vrh A, na energiji vezanja od 399.0 eV, pridjeljujemo N-B vezama iz heksagonalne strukture BN matrice, dok vrh B, kojeg nema u spektru čiste nanocjevčice, na energiji 400.3 eV pripisujemo nastanku N-O veza u bombardiranom uzorku [116]. Dobru prilagodbu eksperimentalnih krivulja sa slike 5.20 je bilo moguće dobiti samo uz dodatni vrh C, koji je za oko 1.7 eV pomaknut na nižu energiju vezanja u odnosu na vrh A. Ovaj dodatni vrh C povezujemo s pojavom prijenosa naboja s B atoma na N atome, koji je posljedica razlike u elektronegativnosti borovih i dušikovih atoma. Ovakav prijenos naboja uzrokuje ionsku komponentu u B-N vezi (u obliku $B^{\delta+} - N^{\delta-}$) i kemijski pomak u fotoemisijском spektru prema nižim energijama vezanja. Sličan efekt je opažen i u prijašnjim istraživanjima na III-V poluvodičima [117].



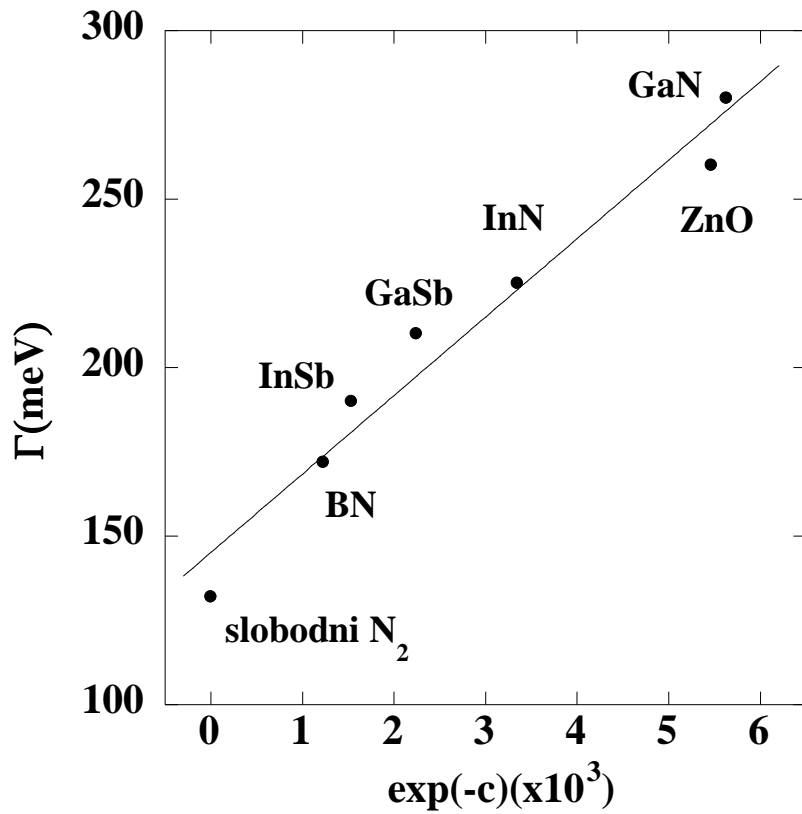
Slika 5.20: Fotoemisijски spekter oko N 1s orbirale mjerен na čistoj BN nanocjevčici i uzorku bombardiranom 4 min ionima N_2^+ energije 2 keV. Numerička prilagodba eksperimentalnih krivulja pomoću Voigtovih funkcija je prikazana punom linijom.

Analizu vibracijskih struktura završavamo NEXAFS spektrom visoke rezolucije izmjerenom oko maksimuma rezonancije R1 u TEY spektru sa slike 5.17. U ovom slučaju prikazanom na slici 5.21, fina struktura pokazuje pet do šest dobro izraženih vrhova. Ova struktura se razlikuje od fine strukture molekule NO, te je veoma slična vibracijskoj strukturi opaženoj za slobodnu molekulu N₂ koja se povezuje s N 1s → π* prijelazom u N₂ [103]. Zbog toga je prilagodba fine strukture sa slike 5.21 načinjena Voigtovim funkcijama koje simuliraju prijelaze elektrona na pobuđene vibracijske razine π* orbitale u molekuli N₂, pri čemu je ponovno zbog instrumentalne rezolucije širina na polovini maksimuma Gaussovog doprinosa držana na konstantnoj vrijednosti 30 meV. Prilagodba daje za prirodnu širinu, Γ, vrijednost od 172 meV, a za vibracijsku konstantu, ω_e, 241 meV, što je u dobrom slaganju s vrijednostima iz literature za vibracijsku strukturu slobodne molekule dušika [103,118]. Npr. u ref. 1 su dane vrijednosti od 132 ± 8 meV i 235,2 ± 0,5 meV za Γ i ω_e. Možemo zaključiti da se pri samoj površini BN nanocjevčica izloženih ionskom bombardiranju stvaraju molekule dušikovog oksida (vidljive iz fine strukture u PEY spektru), dok se molekularni dušik veoma efikasno stvara na nešto većoj udaljenosti ispod površine, što se direktno opaža kao fina struktura u TEY spektrima, u kojoj su N 1s → π* elektronski prijelazi spregnuti s pobuđenim vibracijskim razinama molekule N₂.

Kao i u slučaju molekule NO, prilagodba korištena na slici 5.21 daje veću vrijednost prirodne širine Voigtovih krivulja, Γ, u odnosu na iznos veličine Γ za slobodnu molekulu N₂. Ponovno, to možemo pripisati tuneliranju pobuđenih elektrona s π* orbitale molekule N₂ u okolnu matricu BN nanocjevčice. U ranijem istraživanju [11], pokazano je da ta vjerojatnost tuneliranja za molekulu N₂ zarobljenu u cijelom nizu poluvodiča s heksagonalnom rešetkom, kao što su GaN, InN, GaSb ili InSb, ovisi o konstanti kristalne rešetke *c* materijala, na način da se linearno mijenja s vrijednošću exp(-*c*). U slučaju heksagonalne strukture BN, čija konstanta rešetke iznosi *c* = 6,7 Å [45], ovaj eksperimentalno dobiven zakon za vjerojatnost tuneliranja predviđa za veličinu Γ vrijednost 174 meV, što se dobro slaže s iznosom dobivenim prilagodbom (slika 5.22).



Slika 5.21: NEXAFS spektar visoke rezolucije koji prikazuje vibracijsku strukturu molekule N_2 u BN nanocjevčicama bombardiranim 4 min ionima N_2^+ energije 2 keV. Spektar je mjereno oko rezonancije R1 u TEY spektru prikazanom na slici 5.17. Eksperimentalni spektar je nacrtan točkama, dok je prilagodba, načinjena Voigtovim funkcijama, prikazana punom linijom.



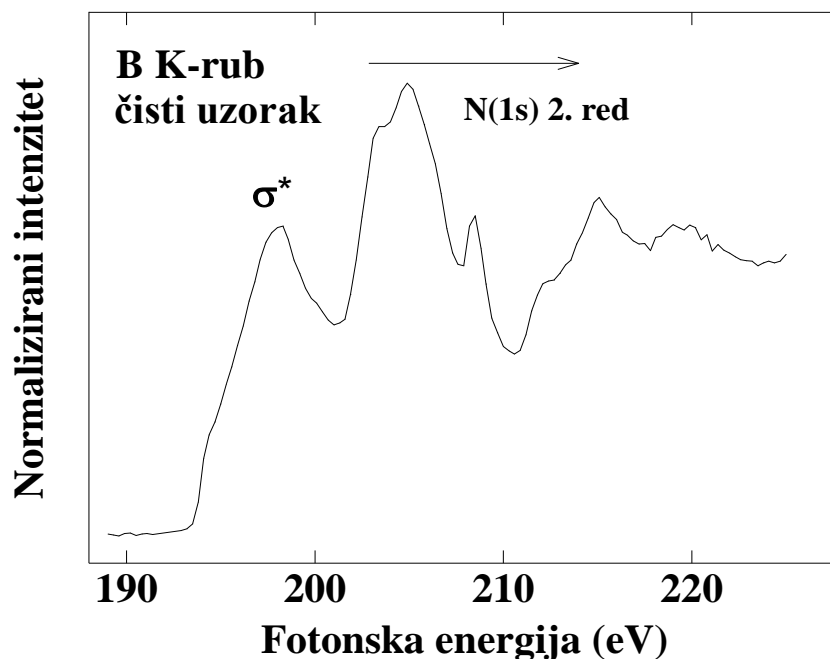
Slika 5.22: Prirodna širina rezonancija u vibracijskom spektru molekule N_2 , Γ , kao funkcija veličine $\exp(-c)$, gdje je c konstanta kristalne rešetke za danu heksagonalnu matricu u kojoj je zarobljena molekula N_2 [11].

5.3 Promjena faze kubičnog borovog nitrida inducirana ionskim bombardiranjem

5.3.1 Uvod

NEXAFS spektri oko borovog i dušikovog K-ruba, mjereni u površinski osjetljivom PEY modu, pokazuju da izlaganje *c*-BN niskoenergijskim ionima dovodi do stvaranja faze slične heksagonalnoj strukturi BN, pri samoj površini materijala. Također, nastaju isti defekti kao i kod bombardiranih uzoraka *h*-BN: borovi i dušikovi intersticijski atomi, te oksidacija dušikovitih praznina. S druge strane, dubinski osjetljiviji TEY spektri pokazuju da u unutrašnjosti uzoraka do koje ne prodiru niskoenergijski ioni kubična struktura ostaje očuvana.

5.3.2 Rezultati mjerenja i diskusija

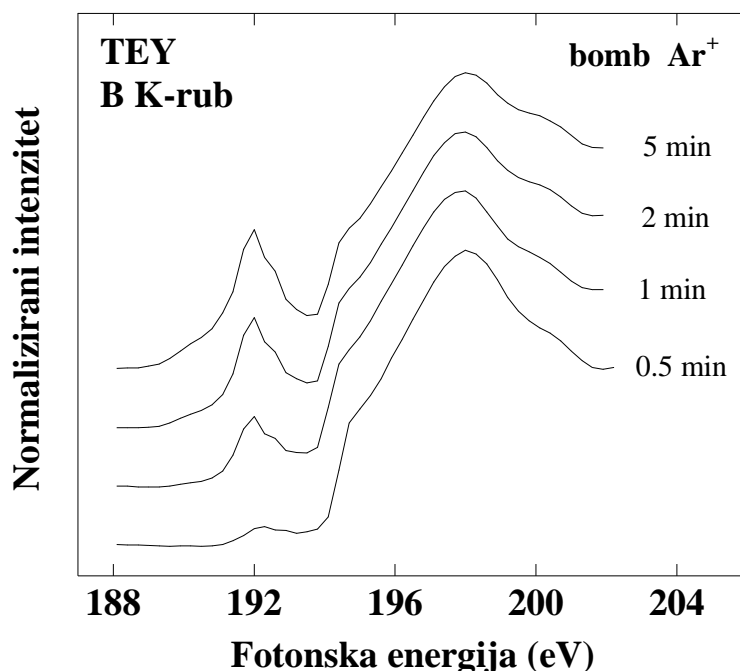


Slika 5.23: NEXAFS spektar kubičnog BN oko borovog K-ruba.

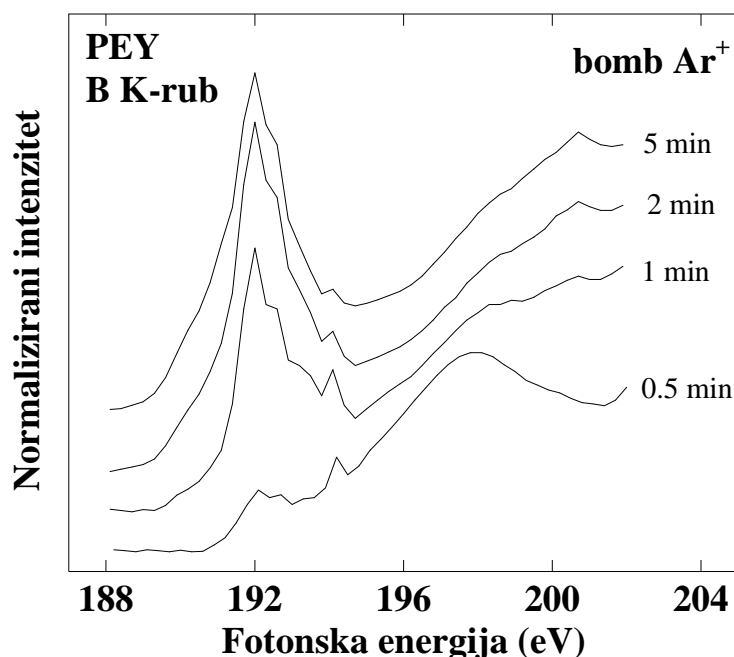
Za razliku od heksagonalnih struktura BN, gdje postoji slaba ionska komponenta u B-N vezi odgovorna za interakciju slojeva *h*-BN, kubični BN posjeduje sp^3 vezanje slično dijamantu. Zbog toga u *c*-BN nema molekularnih orbitala π simetrije, pa su samo σ^* prijelazi prisutni u pripadnim NEXAFS spektrima, kao što je vidljivo sa slike 5.23, gdje je prikazan apsorpcijski spektar snimljen oko borovog K-ruba, karakteriziran širokom rezonantnom linijom na energiji 198 eV i „koljenastom“ strukturom na energiji 194,5 eV [81,87]. Na

energijama iznad 200 eV je prisutan signal 2. reda koji potječe od dušikovog apsorpcijskog praga (vidi sliku 5.32 na kojoj je prikazan 1. red dušikovog spektra između 400-430 eV; ista struktura će se javiti u 2. redu, ali za upola niže energije od 200-215 eV).

Kako bismo uočili promjene koje u površinskoj strukturi *c*-BN nastaju pri bombardiranju niskoenergijskim ionima, načinili smo niz NEXAFS spektara na uzoracima *c*-BN izloženim djelovanju iona Ar^+ i N_2^+ , za različita vremena trajanja bombardiranja. Slike 5.24 i 5.25 prikazuju spektre snimljene u dubinski osjetljivom TEY modu, odnosno površinski osjetljivom PEY modu, za uzorak bombardiran ionima Ar^+ energije 1 keV, za vremena bombardiranja od 0,5, 1, 2 i 5 minuta. Uočavamo da TEY spektri, koji su osjetljiviji na strukturu u unutrašnjosti materijala, i dalje pokazuju strukturu karakterističnu za *c*-BN, tj. široku rezonanciju na 198 eV, te jednu „koljenastu“ strukturu na 194,5 eV. Uz njih, pojavljuje se nova rezonantna linija na energiji od 192 eV, čiji intenzitet raste s vremenom bombardiranja. S druge strane, u PEY spektrima, koji su osjetljiviji na strukturu pri samoj površini uzoraka, dolazi do značajnijih promjena u odnosu na spektar čistog uzorka. S porastom vremena bombardiranja struktura na 198 eV, karakteristična za kubičnu fazu, postaje sve manje izražena. U spektrima koji odgovaraju vremenima bombardiranja od 2 i 5



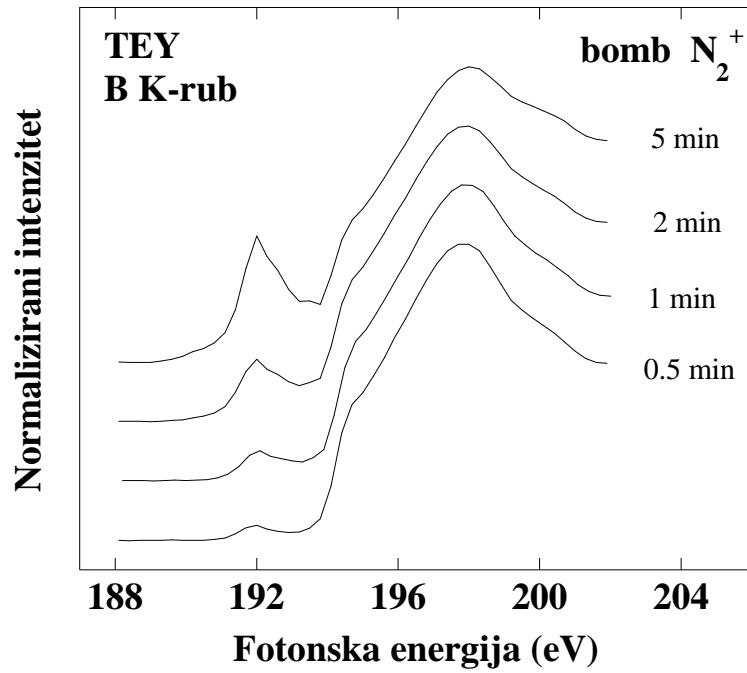
Slika 5.24: NEXAFS spektri snimljeni u TEY modu oko B K-ruba uzorka *c*-BN bombardiranog ionima Ar^+ energije 1 keV, za različita vremena trajanja bombardiranja.



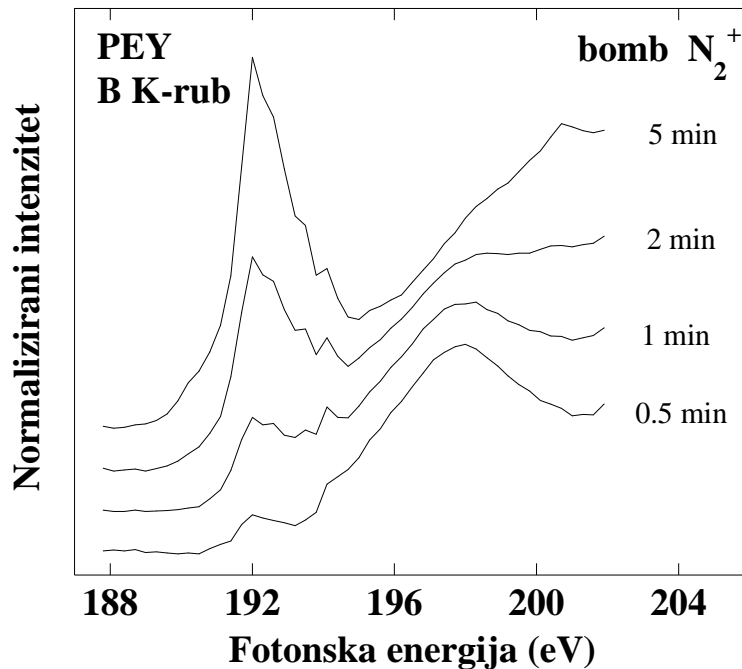
Slika 5.25: NEXAFS spektri snimljeni u PEY modu oko B K-ruba uzorka *c*-BN bombardiranog ionima Ar^+ energije 1 keV, za različita vremena trajanja bombardiranja.

minuta se na energiji od 198 eV više ne može razaznati vrh karakterističan za *c*-BN. Također, i ovdje se pojavljuje nova rezonantna linija na energiji od 192 eV, čiji intenzitet raste s vremenom bombardiranja. Intenzitet te linije je ovdje znatno veći nego kod odgovarajućih TEY spektara te se kod viših vremena bombardiranja može uočiti nastanak više vrhova oko glavne linije na 192 eV.

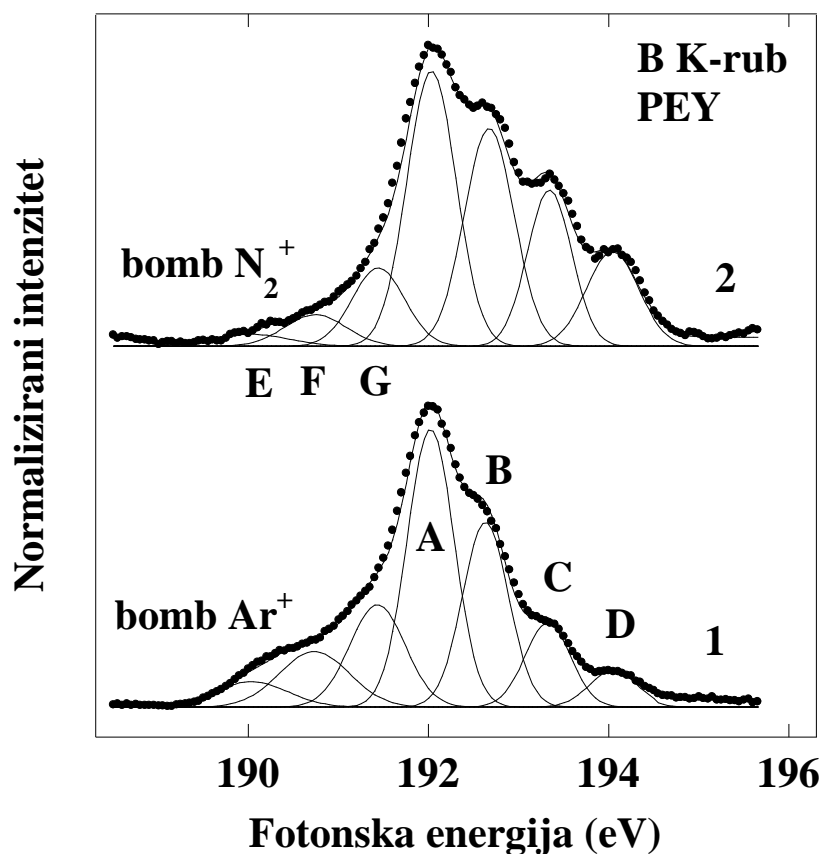
Na slikama 5.26 i 5.27 prikazani su spektri oko B K-ruba snimljeni u TEY, odnosno PEY, modu za uzorak *c*-BN bombardiran ionima N_2^+ energije 2 keV, za vremena trajanja bombardiranja od 0,5, 1, 2 i 5 minuta. Vidljivo je da ti spektri pokazuju jednaku strukturu kao i odgovarajući spektri uzoraka bombardiranih s Ar^+ : nastanak nove rezonantne linije na 192 eV (znatno izraženije u PEY spektrima) i nestanak strukture karakteristične za *c*-BN u PEY spektrima, dok u TEY spektrima ona ostaje prisutna. Prema tome, možemo zaključiti da bombardiranje ionima dušika i argona unosi jednake promjene u strukturu *c*-BN. Budući da je rezonantna linija na 192 eV pokazatelj heksagonalne strukture BN, ovi rezultati ukazuju na moguć nastanak heksagonalne faze BN na površini bombardiranih uzoraka, uz nestanak kubične strukture. Pritom, u unutrašnjosti uzoraka do koje ne prodiru niskoenergijski ioni kubična struktura ostaje očuvana.



Slika 5.26: NEXAFS spektri snimljeni u TEY modu oko B K-ruba uzorka c-BN bombardiranog ionima N_2^+ energije 2 keV, za različita vremena trajanja bombardiranja.



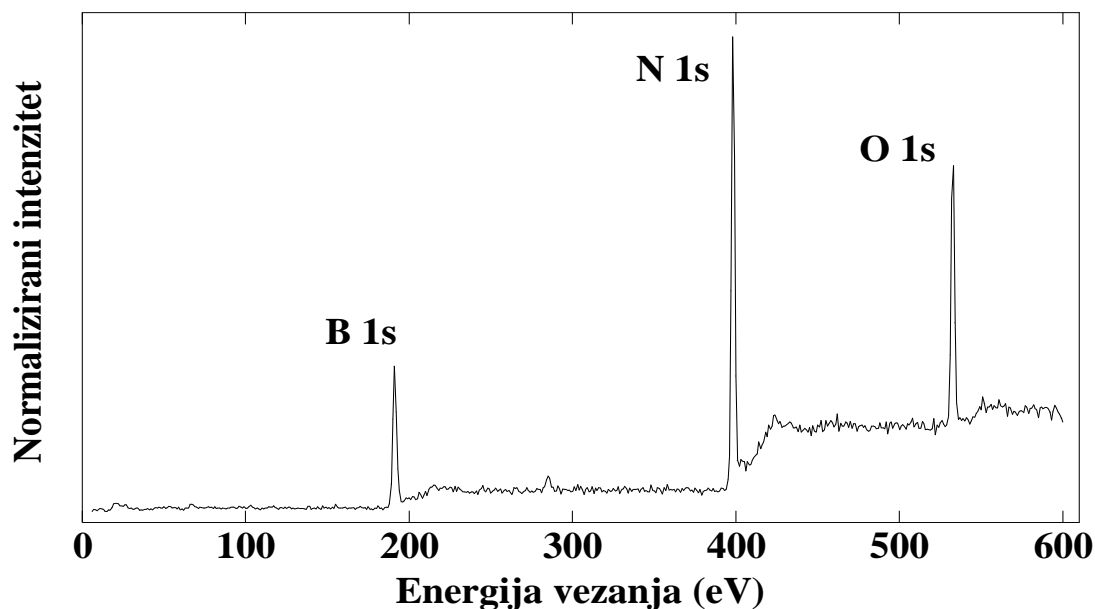
Slika 5.27: NEXAFS spektri snimljeni u PEY modu oko B K-ruba uzorka c-BN bombardiranog ionima N_2^+ energije 2 keV, za različita vremena trajanja bombardiranja.



Slika 5.28: NEXAFS spektri oko B ($1s$) π^* rezonancija uzoraka *c*-BN bombardiranih ionima Ar^+ (1), odnosno N_2^+ (2), energije 2 keV u trajanju od 5 min. Eksperimentalni spektri su prikazani točkama, dok puna linija prikazuje numeričku prilagodbu.

Na slikama 5.25 i 5.27 se može uočiti da struktura spektara snimljenih na bombardiranim uzorcima *c*-BN oko 192 eV pokazuje znatnu sličnost sa spektrima bombardiranih uzoraka *h*-BN (vidi sliku 5.2). Zbog toga je to područje detaljnije snimljeno koristeći kraće korake u porastu fotonske energije, što rezultira boljom rezolucijom spektara, za uzorke bombardirane 5 min, što je prikazano na slici 5.28. Prilagodba tih spektara je načinjena s istim skupom Gaussovih krivulja A-G koje su korištene za prilagodbu spektara bombardiranih uzoraka *h*-BN (prikazanih na slici 5.2), pri čemu je mijenjana samo širina tih krivulja, dok je položaj krivulja držan na istim energijama kao i u slučaju *h*-BN. Zbog toga zaključujemo da u površinskom sloju *c*-BN dolazi do stvaranja heksagonalne strukture BN, slične strukturi *h*-BN izložene ionskom bombardiranju. Budući da se u spektrima bombardiranih uzoraka *c*-BN javljaju iste rezonancije A-G kao i kod bombardiranih uzoraka *h*-BN, možemo zaključiti da se isti točkasti defekti, poput borovih intersticijskih atoma i oksidacije dušikovih praznina nastalih ionskim bombardiranjem, javljaju i u uzorcima *c*-BN. Ponovno, fotoemisijiska mjerenja pokazuju na relativno veliku koncentraciju kisika prisutnu

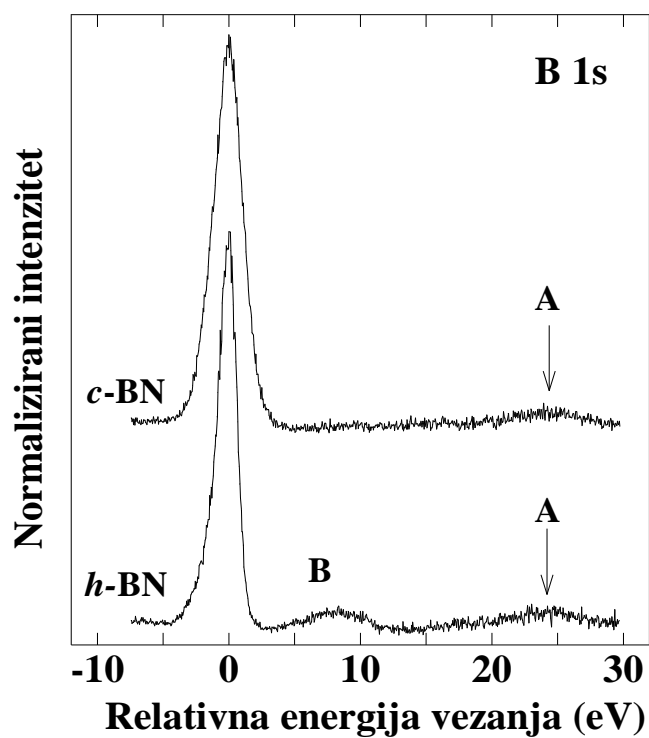
na površini *c*-BN nakon ionskog bombardiranja (na slici 5.29 prikazan je primjer za uzorak *c*-BN bombardiran ionima N_2^+ energije 2 keV u trajanju od 15 minuta), čime se potvrđuje pretpostavka da atomi kisika koji su zarobljeni između zrnaca BN praha, ionskim bombardiranjem izlaze na površinu te mogu stvarati veze s originalnim atomima u uzorku.



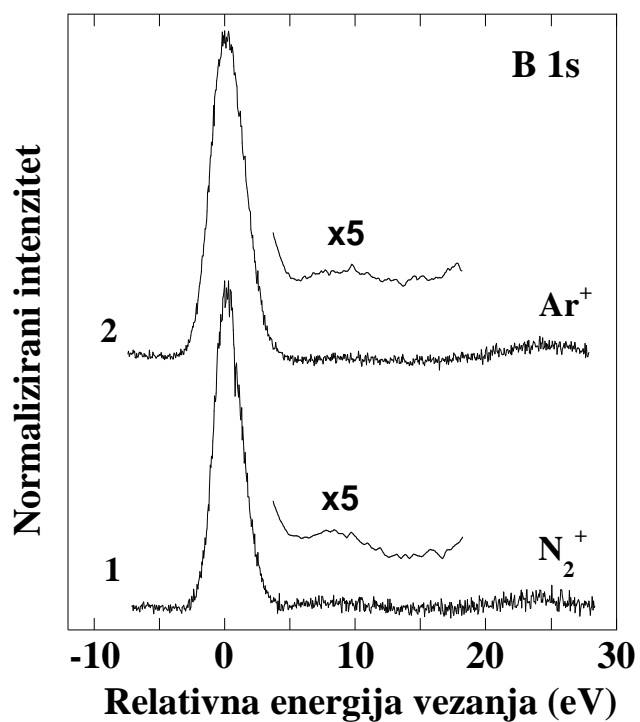
Slika 5.29: XPS spektar *c*-BN bombardiranog ionima N_2^+ energije 2 keV u trajanju od 15 min.

Razlika između heksagonalne i kubične strukture BN se može opaziti i u XPS spektroskopiji kroz pojavu karakterističnih plazmotskih linija. Slika 5.30 prikazuje fotoemisijske spektre oko borove 1s orbitale čistih uzoraka *h*-BN i *c*-BN. Iz prikazanih spektara se može vidjeti da se kod obje faze BN javlja plazmotska linija (označena na slici s A), koja je za 24,5 eV pomaknuta na višu energiju vezanja od glavne fotoemisijske B 1s linije (koja je normalizirana na 0 eV) [119]. Međutim, zbog razlike u načinu kemijskog vezanja *h*-BN (sp^2 struktura) i *c*-BN (sp^3 struktura) samo će se kod *h*-BN-a pojaviti π plazmotska linija (označena na slici s B), koja se nalazi za 8,5 eV na višoj energiji vezanja od glavne B 1s linije [119]. Prema tome, prisustvo te rezonantne plazmotske linije u XPS spektru se može koristiti kao direktan dokaz o postojanju sp^2 strukture u BN uzorku.

Ukoliko izlaganjem *c*-BN energijskim ionima dolazi do stvaranja sp^2 faze u materijalu, slične heksagonalnoj, to bi u XPS spektru oko B1s stanja trebalo rezultirati nastajanjem nove linije, koja je za 8,5 eV pomaknuta prema višoj energiji vezanja u odnosu na glavni

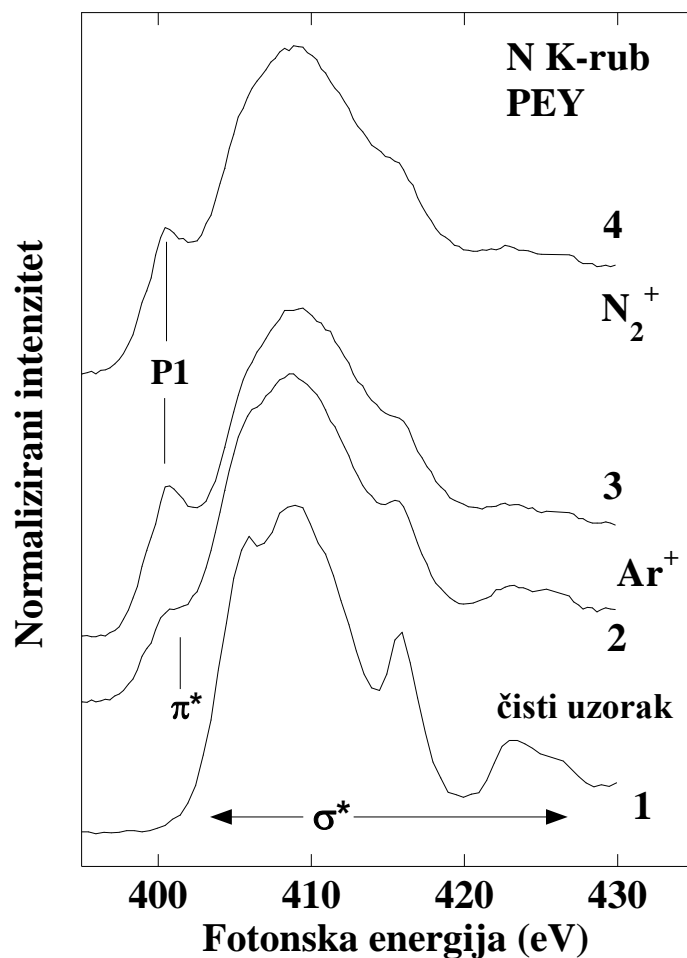


Slika 5.30: Fotoemisijski spektri oko B 1s orbitale čistog heksagonalnog i kubičnog BN.



Slika 5.31: XPS spektri oko B 1s orbitale kubičnog BN bombardiranog 5 minuta ionima N₂⁺ energije 2 keV (1) i ionima Ar⁺ energije 1 keV (2).

fotoemisijijski vrh. Na slici 5.31 prikazani su fotoemisijijski spektri oko B 1s orbitale *c*-BN bombardiranog 5 minuta ionima N_2^+ energije 2 keV (1) i ionima Ar^+ energije 1 keV (2). Vidljivo je da se u bombardiranim uzorcima pojavljuje linija B, koja je za 8,5 eV udaljena od glavnog vrha, a koje nije bilo u spektru čistog uzorka sa slike 5.30. Na ovaj način je potvrđen zaključak da prilikom bombardiranja *c*-BN niskoenergijskim ionima N_2^+ i Ar^+ dolazi do stvaranja sp^2 strukture u materijalu.



Slika 5.32: NEXAFS spektri oko N K-ruba čistog uzorka *c*-BN (1) i uzoraka *c*-BN bombardiranih ionima Ar^+ energije 1 keV, u trajanju od 1min (2) i 3min (3) i ionima N_2^+ energije 2 keV, u trajanju od 3min (4).

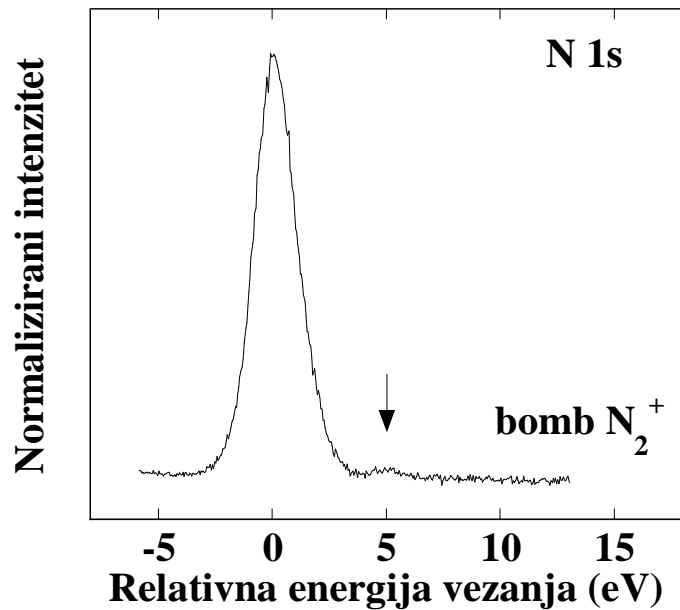
Kao i kod spektra mjerjenog oko B K-ruba, u NEXAFS spektru *c*-BN oko dušikovog K-ruba (slika 5.32 (1)) su prisutni samo σ^* prijelazi, koji se pojavljuju na energijama od 405,9, 408,9, 415,8 i 423,2 eV [101] tj. nema π^* rezonancije na 401,4 eV karakteristične za *h*-BN. Na istoj slici su prikazani i spektri uzoraka *c*-BN bombardiranih ionima Ar^+ i N_2^+ . Kao i u slučaju *h*-BN, izlaganje energijskim ionima dovodi do širenja σ^* rezonancija, koje postaje

izraženije za duža vremena bombardiranja. Ponovno, ovo širenja σ^* linija povezujemo s postupnim razaranjem pravilne kristalne strukture na površini *c*-BN uzrokovano ionskim bombardiranjem. Također, NEXAFS spektri bombardiranih uzoraka pokazuju nastanak nove rezonancije koja se za mala vremena trajanja bombardiranja pojavljuje na energiji oko 401,4 eV (na slici 5.32 (2) je prikazan primjer za 1 minutu bombardiranja s Ar^+). Energija tog novog vrha je bliska položaju π^* rezonancije karakteristične za *h*-BN, što također ukazuje na pretpostavku da ionsko bombardiranje uzrokuje fazni prijelaz iz *c*-BN u fazu sličnu heksagonalnoj, kao što je primijećeno kod spektara oko B K-ruba. Za duža vremena bombardiranja (na slici 5.32 prikazani su spektri za bombardiranja ionima Ar^+ energije 1 keV u trajanju od 5 minuta i za isto vrijeme bombardiranja ionima N_2^+ energije 2 keV) pojavljuje se novi vrh, P1, kao i u spektrima bombardiranih uzoraka *h*-BN (slika 5.11) koji se pomiče na nižu vrijednost energije, na položaj 400,8 eV. Rezonanciju P1 dovodimo u vezu s nastankom molekularnog dušika na intersticijskim mjestima u strukturi uzorka. To potvrđuju fotoemisijnska mjerenja načinjena za uzorak *c*-BN bombardiran ionima N_2^+ . Kao i u XPS spektru uzorka *h*-BN prikazanom na slici 5.13, u spektru oko N 1s stanja prikazanom na slici 5.33 se javlja dodatni vrh (označen strelicom) koji je za oko 5,5 eV pomaknut na višu energiju vezanja u odnosu na glavnu liniju, a kojeg povezujemo s molekulom N_2 prisutnom u uzorku.

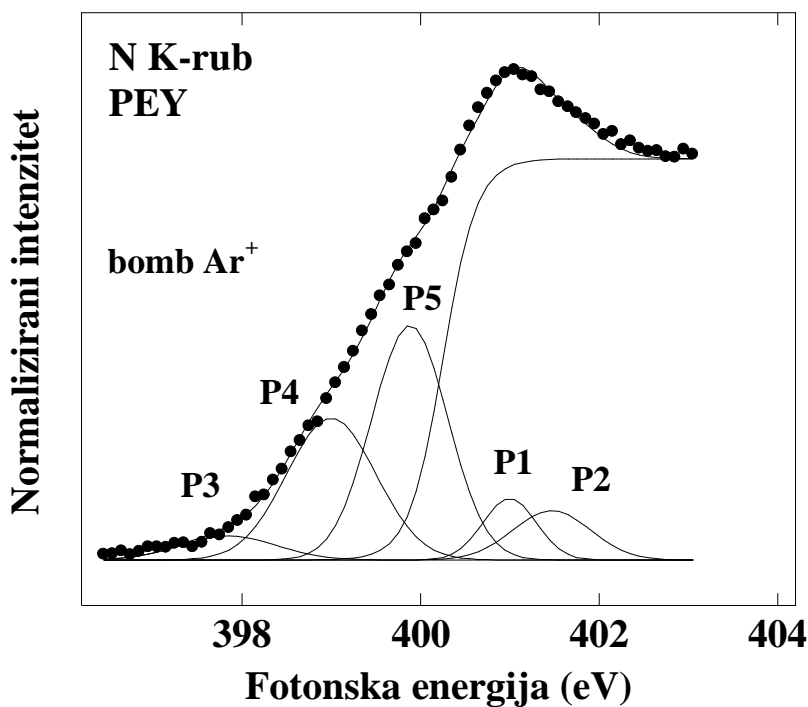
NEXAFS spektri mjereni oko apsorpcijskog praga N K-ruba na bombardiranim uzorcima *c*-BN pokazuju sličnu strukturu kao odgovarajući spektri bombardiranih uzoraka *h*-BN. Na slici 5.34 je prikazan spektar za uzorak *c*-BN bombardiran 5 min ionima Ar^+ energije 1 keV. Prilagodba eksperimentalnog spektra je ponovno načinjena sa skupom Gaussovih krivulja P1-P5 i sigmoidalnom funkcijom, koji se nalaze na istim energijama kao i u prilagodbi spektara bombardiranih uzoraka *h*-BN, prikazanim na slici 5.15. To se poklapa s rezultatima dobivenim kod NEXAFS spektara mjenjenih oko B K-ruba, tj. osnažuje zaključak da bombardiranje *c*-BN niskoenergijskim ionima dovodi do faznog prijelaza, odnosno da u površinskom sloju *c*-BN dolazi do stvaranja heksagonalne strukture BN, slične strukturi bombardiranih uzoraka *h*-BN.

Vrh P1 povezan s nastankom molekularnog dušika je sličnog intenziteta u spektrima uzoraka *c*-BN bombardiranih ionima N_2^+ kao i u odgovarajućim spektrima mjenjenim nakon bombardiranja s Ar^+ . Prema tome, možemo zaključiti da dominantnu ulogu u stvaranju molekula N_2 kod *c*-BN imaju dušikovi atomi iz samog uzorka. Također, u svim spektrima je intenzitet vrha P1 uvijek manji kod *c*-BN u odnosu na *h*-BN. Takav rezultat možemo objasniti činjenicom da u kristalnoj rešetki *c*-BN ima manje prostora za eventualni nastanak molekule

N_2 u odnosu na rešetku *h*-BN. Naime, konstanta kristalne rešetke *c*-BN iznosi 3,615 Å , što je mnogo manje u usporedbi s vrijednošću konstante $c = 6,7$ Å heksagonalne rešetke *h*-BN [45].



Slika 5.33: Fotoemisijski spektar oko *N 1s* stanja uzorka *c*-BN bombardiranog ionima N_2^+ . Strelica označava vrh povezan s molekulom N_2 .



Slika 5.34: Područje oko apsorpcijskog praga *N K*-ruba za uzorak *c*-BN bombardiran 5 min ionima Ar^+ energije 1 keV. Eksperimentalni spektri su prikazani točkama, dok puna linija prikazuje numeričku prilagodbu načinjenu Gaussovima funkcijama.

5.4 Točkasti defekti u galijevom nitridu

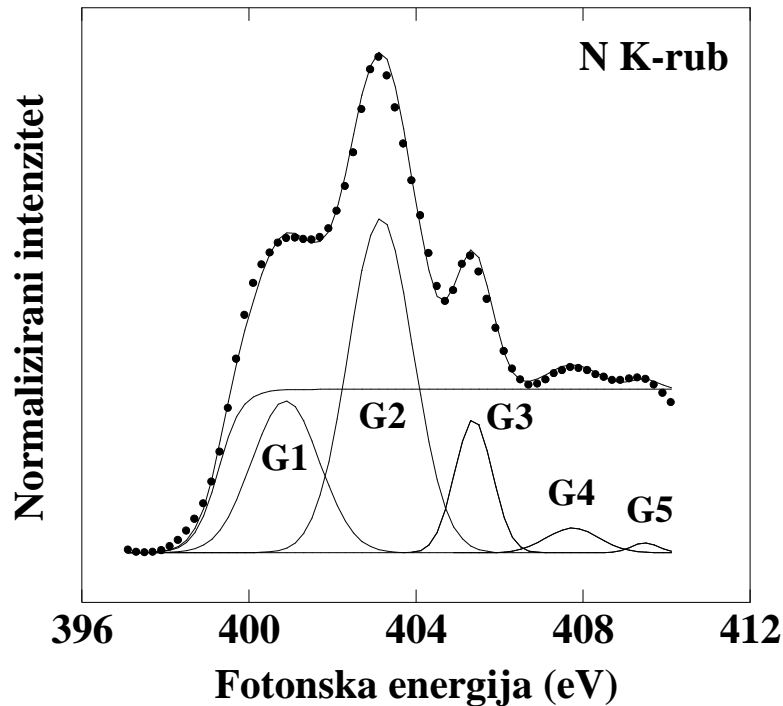
5.4.1 Uvod

U ovom odijeljku razmatrat će se nastanak točkastih defekata u uzorcima galijevog nitrida (GaN) izloženih niskoenergijskom ionskom bombardiranju. NEXAFS spektri mjereni oko N K-ruba pokazuju nastanak novih rezonancija u bombardiranim uzorcima, koje se nalaze ispod dušikovog apsorpcijskog ruba, tj. odgovarajuće energijske razine nastalih defekata se nalaze unutar zabranjene vrpce GaN. FEFF proračuni eksperimentalnih krivulja pokazuju da su nove linije u spektrima bombardiranih uzoraka povezane s nastankom dušikovog protumjesta (N_{Ga}) i dušikovog intersticijskog defetka (N_i).

5.4.2 Rezultati i diskusija

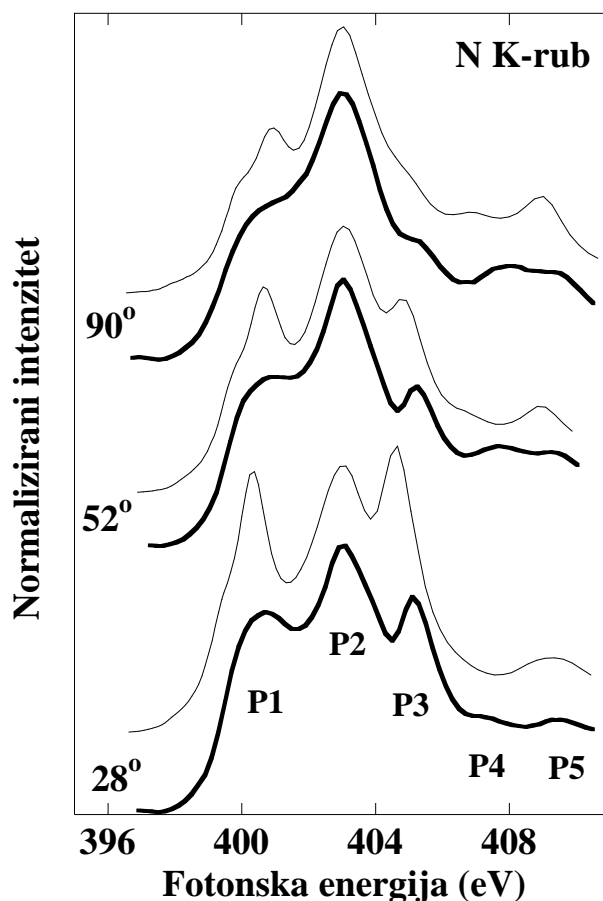
Započet ćemo s analizom NEXAFS spektra čistog uzorka GaN, snimljenom oko N K-ruba. Prilagodba eksperimentalnog spektra (prikazanog točkama na slici 5.35) je načinjena sa sigmoidalnom funkcijom i pet Gaussovih krivulja, G1-G5 (pune linije na slici 5.35), koje simuliraju prijelaze elektrona iz dušikove K ljuske u prazna stanja p -simetrije smještena u vodljivoj vrpci, blizu njenog minimuma. Iz literature je poznato [32,81] da su spektri GaN oko N K-ruba karakterizirani s tri π^* rezonancije, opisane s Gausovim funkcijama G1, G3 i G5, koje odgovaraju prijelazima s $1s$ stanja u konačna $s + p_z$ stanja. Preostale dvije Gaussove krivulje, G2 i G4, opisuju $1s \rightarrow p_x + p_y$ prijelaze, tj. prijelaze u finalna stanja σ simetrije. Energijski položaji vrhova G1-G5 su navedeni u tablici 5.3. Točka infleksije sigmoidalne funkcije određuje položaj apsorpcijskog ruba (prijelaze u stanja kontinuuma iznad dna vodljive vrpce), za koji je prilagodbom na slici 5.35 dobivena vrijednost od 399,2 eV. Eksperimentalni spektar sa slike 5.35 je snimljen za kut 52° između površine uzorka i upadne fotonske zrake.

U ovom smo istraživanju htjeli pokazati da FEFF simulacije mogu dobro opisati promjene koje u NEXAFS spektrima GaN stvaraju točkasti defekti, te na osnovu toga identificirati vrstu točkastih defekata koji nastaju ionskim bombardiranjem GaN. Najprije želimo pokazati kako FEFF program može dobro simulirati karakteristične rezonancije koje se javljaju u spektru čistog uzorka. Zbog toga smo načinili usporedbu NEXAFS spektara oko N K-ruba, snimljenih za tri različita upadna kuta fotonskih zraka i odgovarajućih FEFF simulacija (slika 5.36). Kao što je navedeno u odjeljku 4.2, intenzitet rezonancija koje se javljaju u NEXAFS spektrima ovisi o kutu između vektora \vec{e} , koji daje smjer polarizacije upadnog sinkrotronskog zračenja i vektora \vec{M} , koji opisuje prostornu usmjerenost konačnog



Slika 5.35: NEXAFS spektar oko N K-ruba snimljen na čistom uzorku GaN. Eksperimentalna krivulja je prikazana točkama, dok pune linije prikazuju numeričku prilagodbu.

stanja u koje elektron prelazi u procesu apsorpcije zračenja. Zaključili smo da pripadna rezonancija povezana s prijelazom u to stanje ima najveći intenzitet u slučaju kada su ti vektori paralelni. Ova snažna ovisnost apsorpcijskih spektara o polarizaciji upadnog EM zračenja je vidljiva na slici 5.36, na kojoj su prikazani eksperimentalni spektri (deblje linije na slici) za upadne kutove 90° , 52° i 28° , mjerene između fotonske zrake i površine uzorka. Za upadni kut od 90° , vektor električnog polja sinhrotronskog zračenja je paralelan s površinom uzorka, dok za manje upadne kutove postoji komponenta električnog polja okomita na površinu uzorka. Zbog toga bi, na osnovu razmatranja iz odjeljka 4.2, u NEXAFS spektrima za upadni kut od 90° , rezonancije povezane s finalnim stanjima σ simetrije trebale biti najizraženije, budući da njihov vektor \vec{M} leži u ab ravnini uzorka. S postupnim smanjenjem upadnog kuta, intenzitet rezonancija koje odgovaraju konačnim stanjima π simetrije bi trebao rasti, budući da kod njih vektor \vec{M} usmjeren paralelno s c osi uzorka. Takvo ponašanje se može uočiti na spektrima sa slike 5.36, kod kojih intenzitet vrhova P2 i P4 (σ^* rezonancije) opada kako se upadni kut smanjuje, dok intenzitet vrhova P1, P3 i P5 (π^* rezonancije) raste s kutom upada fotona.



Slika 5.36: Spektre oko N K-ruba za galijev nitrid uz tri različita upadna kuta fotona, dobiveni NEXAFS mjerenjima na čistom uzorku (deblje linije), odnosno FEFF simulacijama strukture GaN bez defekata.

Na slici 5.36 su, uz eksperimentalne spektre, prikazane i FEFF simulacije NEXAFS spektara oko N K-ruba (tanje linije na slici), za pripadne upadne kutove 90° , 52° i 28° . FEFF proračuni za spektre GaN su načinjeni uz parametre rešetke $a = 3,1892 \text{ \AA}$ i $c = 5,185 \text{ \AA}$ te prostornu grupu $P6_3mc$ pripadne kristalne rešetke [45]. Dobro slaganje simulacija s eksperimentalnim rezultatima je dobiveno za samo velike klastere atoma, kao što pokazuju i neka ranija istraživanja GaN korištenjem FEFF proračuna [38]. U svim prikazanim simulacijama korišten je klaster koji sadrži 639 atoma, pri čemu su se proračuni višestrukoga raspršenja i samosuglasnog potencijala radili za klaster od 207 atoma, odnosno unutar radijusa veličine $8,25 \text{ \AA}$ (21 susjedna ljuska) od središnjeg N apsorbera. Korišten je Hedin-Lundqvistov potencijal korelacije izmjene, kao što je preporučeno kod proračuna za čvrste, periodične strukture [37]. Da bi se uspješno simuliralo širenje eksperimentalnih spektara koje potječe od instrumentalne rezolucije (rezolucije monokromatora i analizatora energije

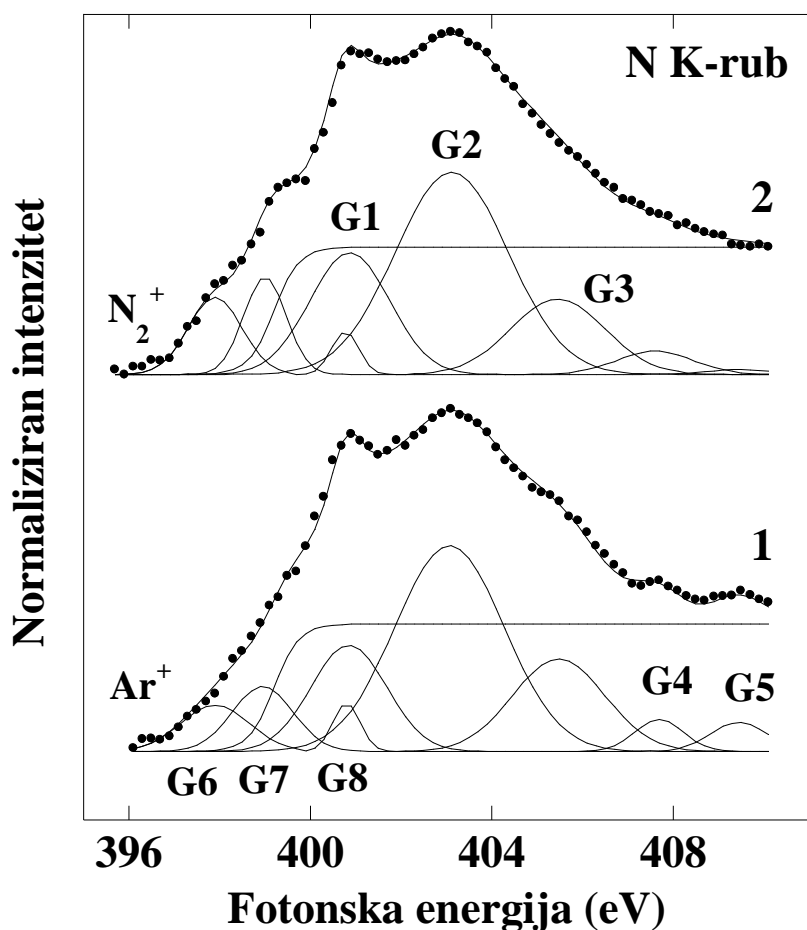
elektrona), simulacije su rađene korištenjem imaginarnog faktora širenja iznosa $V_i = 0,2 \text{ eV}$ [37,38].

Svi spektri dobiveni FEFF proračunima prikazani u ovom odjeljku su normirani i kalibrirani prema vrhu P2, koji je stavljen na energijski položaj 403,0 eV. Sa slike 5.36 je vidljivo da su u FEFF simulacijama prisutne sve rezonancije, P1-P5, koje se pojavljuju u NEXAFS mjerenjima te se ujedno nalaze na energijama bliskim vrijednostima iz eksperimentalnih spektara. Također, vrhovi u FEFF spektrima dobro reproduciraju ovisnost o upadnom kutu fotona, tj. vrhovi P2 i P4 (σ^* rezonancije) su u FEFF simulacijama većeg intenziteta s porastom upadnog kuta, dok je suprotan trend prisutan za vrhove P1, P3 i P5, koji odgovaraju π^* rezonancijama. S druge strane, najveća razlika u odnosu na mjerene spektre je jača izraženost vrhova P1 i P3, dok je, istovremeno, vrh P4 slabije izražen u simulacijama, tako da se može samo slabo razaznati u spektru za kut od 28° . Ovakvo neslaganje intenziteta pojedinih rezonancija dobivenih FEFF simulacijama u odnosu na eksperimentalne spektre je uočeno i u nekim prijašnjim radovima, i objašnjava se, koje različitim efektima FEFF proračuni ne uzimaju u obzir (kao npr. „finite collection semi angles“ pojavama) [120].

Nakon što se pokazalo da FEFF proračuni mogu na zadovoljavajući način simulirati NEXAFS spektre mjerene na GaN, okrećemo se identifikaciji točkastih defekata, nastalih izlaganjem uzoraka GaN niskoenergijskim ionima. Na slici 5.37 su prikazani spektri uzoraka GaN bombardirani ionima argona energije 2 keV (krivulja 1), odnosno dušika, energije 5 keV (krivulja 2). Prilagodba oba spektra je načinjena Gausovim krivuljama G1-G5 i sigmoidalnom funkcijom, koji su držani na istim energijskim položajima kao i pri prilagodbi spektra čistog uzorka (tj. varijabilni parametri pri prilagodbi su bili samo širina i intenzitet Gausovih krivulja G1-G5), uz tri dodatne Gausove funkcije :

- i. rezonanciju G6 na energiji 397,9 eV (1,3 eV ispod apsorpcijskog praga),
- ii. rezonanciju G7 na energiji 399,0 eV (0,2 eV ispod apsorpcijskog praga),
- iii. rezonanciju G8 na energijskom položaju 400,8 eV.

Oba spektra snimljena na bombardiranim uzorcima GaN su znatno šira u odnosu na spektar čistog uzorka, pri čemu su rezonantni prijelazi G1-G5 slabije izražene. Kao i u slučaju NEXAFS spektara različitih uzoraka borovog nitrida izloženih ionskom bombardiranju, ovo širenje rezonancija pripisujemo razaranju kristalne strukture na površini materijala koju uzrokuju energijski ioni. Ta pojava je opažena u više ranijih istraživanja GaN korištenjem NEXAFS spektroskopije [31,32,81].



Slika 5.37: NEXAFS spektri oko N K-ruba mjereni uz upadni kut fotona od 52° za uzorke GaN bombardirane ionima Ar^+ energije 2 keV (1), odnosno ionima N_2^+ energije 5 keV (2). Eksperimentalna krivulja je prikazana točkama, dok pune linije prikazuju numeričku prilagodbu načinjenu Gaussovima funkcijama.

Tablica 5.3: Energijski položaji rezonancija G1-G8 dobivenih prilagodbom spektara prikazanih na slikama 5.35 i 5.37.

vrh	G6	G7	G8	G1	G2	G3	G4	G5
energija (eV)	397,7	399,0	400,8	400,9	403,1	405,3	407,7	409,5

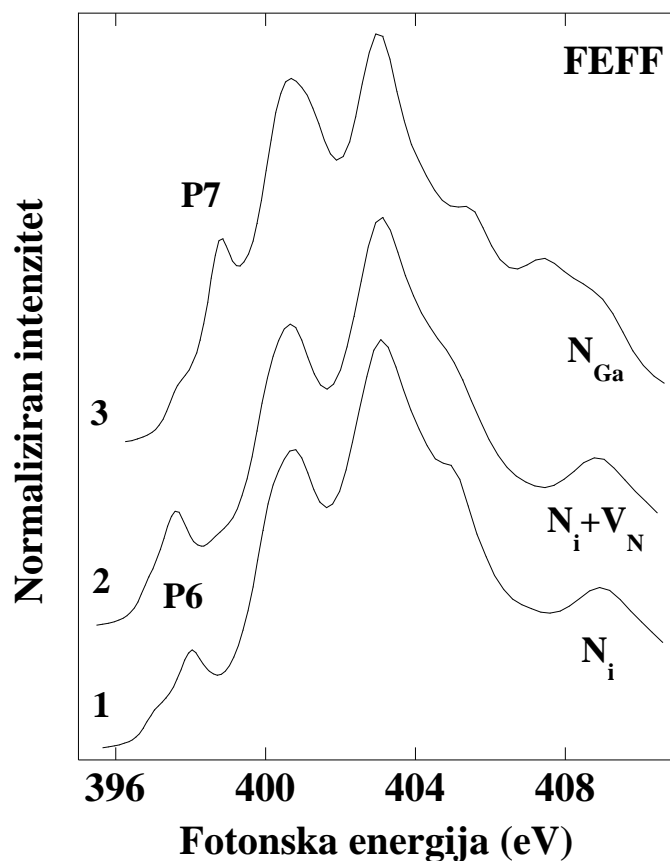
Na osnovu mjerenja načinjenih na uzorcima III-V poluvodiča (kao npr. u radu Bozanic *et al.* [36]), kao i uzoraka BN prikazanih u odjeljku 5.2, rezonanciju G8 možemo pripisati nastanku molekularnog dušika u bombardiranim uzorcima GaN. Naime, vidjeli smo da izlaganje različitih poluvodičkih struktura energijskim ionima argona i dušika dovodi do nastanka nove rezonancije u NEXAFS spektru oko N K-ruba, i to upravo na energiji oko 400,8 eV. NEXAFS mjerenja visoke rezolucije načinjena oko te rezonancije, prikazana na slikama 5.13 i 5.20, pokazuju vibracijsku strukturu karakterističnu za $N 1s \rightarrow \pi^*$ elektronski prijelaz u molekuli N_2 . Osim toga, oštra rezonancija na energiji bliskoj položaju vrha G8, je bila opažena i u ranijim istraživanjima GaN izloženog ionskom bombardiranju, i bila je, također, pripisana molekularnom dušiku [18,32].

S druge strane, rezonancije G6 i G7 se javljaju na energijama ispod apsorpcijskog praga dušikove K ljuske, što znači da energijske razine povezane s tim elektronskim prijelazima leže u zabranjenoj vrpci GaN. U odjeljku 2.2 je dan prikaz teorijskih dobivenih energijskih stanja, koje različiti oblici točkastih defekata stvaraju u elektronskoj strukturi GaN. Iz tog razmatranja možemo zaključiti da su dobri kandidati za nastanak novih vrhova u bombardiranim uzorcima GaN dušikovo protumjesto (N_{Ga}), koje stvara prazno dubletno stanje upravo na energiji 0,2 eV ispod dna vodljive vrpce (CBM) – što odgovara energiji vrha G7- te dušikov intersticijski atom (N_i). Naime, proračuni pokazuju kako N_i defekti mogu stvoriti energijske razine na energijama 1,3-1,8 eV ispod CBM, što se podudara s energijom rezonancije G6.

Kako bi se osnažilo pripisivanje rezonancija G6 i G7 stvaranju N_{Ga} i N_i defekata u bombardiranim uzorcima GaN, napravljen je niz FEFF simulacija, u kojima su različiti oblici točkastih defekata stavljeni u blizinu dušikovog apsorbera. Na slici 5.38 prikazani su spektri dobiveni FEFF proračunima, rađeni za upadni kut fotona od 52° , za tri tipa defekata :

- 1) jedan N_i defekt gdje je dodatni N atom stavljen na oktaedralni intersticijski položaj (slika 5.39) u neposrednu blizinu N apsorbera,
- 2) N_i defekt na položaju kao 1, ali uz jednu dušikovu prazninu (V_N) smještenu u prvoj ljusci do N apsorbera,
- 3) dva N_{Ga} defekta načinjena zamjenom Ga atoma iz prve dvije ljuske oko apsorbera s N atomima.

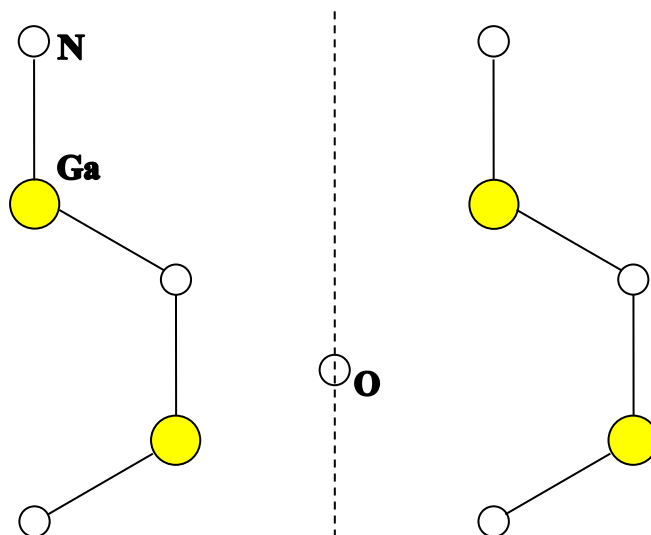
Svi ostali parametri pri FEFF proračunima su držani na istim vrijednostima kao i u simulacijama GaN bez defekata.



Slika 5.38: FEFF simulacije NEXAFS spektara načinjene za različite točkaste defekte uvedene u rešetku GaN u neposrednoj okolini N apsorbera.

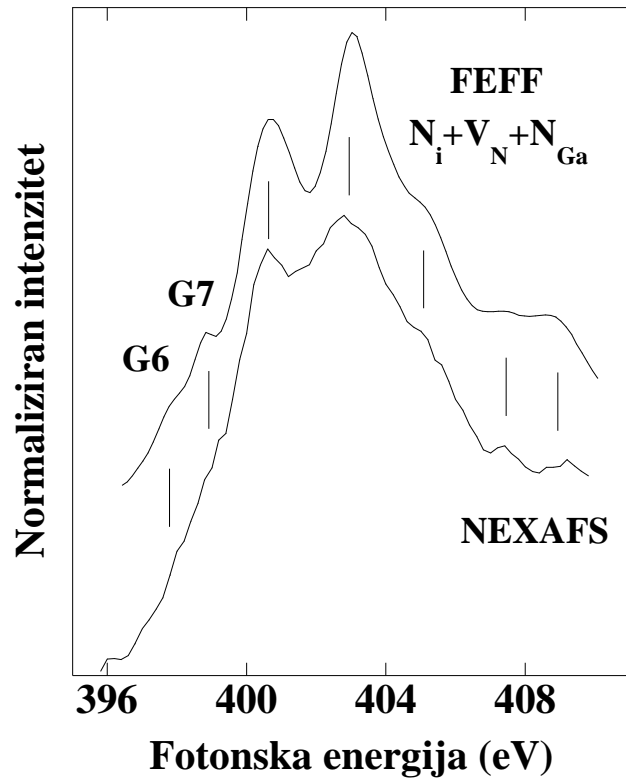
Sve FEFF simulacije prikazane na slici 5.38 reproduciraju rezonancije P1-P5, koje su prisutne iznad apsorpcijskog praga u spektrima čistog uzoraka, što odražava činjenicu da i u apsorpcijskim spektrima bombardiranih uzoraka GaN, tj. uzoraka u kojima su stvoreni defekti, dominira doprinos matrice GaN. Međutim, FEFF pokazuje razlike ispod apsorpcijskog praga u spektrima za strukture GaN u kojima su uvedeni N_{Ga} i N_i defekti. U spektrima s N_i , odnosno $N_i + V_N$ defektom, javlja se nova rezonancija, označena na slici s P6, na energiji oko 379,9 eV, dok se u spektru koji simulira strukturu u kojoj je uveden N_{Ga} defekt javlja rezonancija na 399,0 eV (P7), koje nema u spektru GaN bez defekata. Ovi vrhovi imaju iste energije kao i rezonancije G6 i G7 koje se javljaju u NEXAFS spektrima bombardiranih uzoraka GaN, prikazanih na slici 5.37. Također, kao što se iz prijašnjih razmatranja može zaključiti, energijski položaji vrhova P6 i P7 se slažu i s proračunima položaja energijskih razina dušikovih intersticijskih atoma i dušikovih protumjesta, baziranih na funkcionalnoj teoriji gustoće [22,23]. Ukoliko se u simulacijama N_{Ga} i N_i defekti stave na nešto veću udaljenost od N apsorbera, FEFF spektri pokazuju sličnu strukturu kao i spektri prikazani na

slici 5.38, pri čemu vrhovi P6 (za N_i defekt) i P7 (za N_{Ga} defekt) imaju nešto manji intenzitet nego u spektrima sa slike 5.38. Također, dobiveno je i da uzimanje u obzir malih promjena u strukturi kristalne rešetke koje može izazvati ionsko bombardiranje (kao što su mali pomaci atomi s njihovih mjesta u matrici) ne utječe bitno na strukturu FEFF simulacija.



Slika 5.39: Shematski prikaz položaja atoma u (11-20) ravnini galijevog nitrida. Žuti kružići označavaju Ga atome, dok su N atomi predstavljeni bijelim kružićima. Na slici je prikazan oktaedralni intersticijski položaj (O) u koji je stavljen N_i defekt za FEFF simulaciju sa slike 5.38.

Na kraju, na slici 5.40 je uspoređen eksperimentalni spektar snimljen na bombardiranom uzorku GaN s FEFF spektrom koji sadržava sve defekte uključene u simulacije spektara sa slike 5.38. Doprinosi pojedinih defekata konačnom spektru imaju različiti težinu, povezanu s energijom nastajanja tih defekata. Prema podacima iz literature, energije nastajanja N_{Ga} i N_i defekta imaju omjer kao 1.1 [121]. Zbog toga je FEFF spektar prikazan na slici 5.40 dobiven linearnom kombinacijom spektara sa slike 5.38, pri čemu su težinski faktori u zbrajanju za simulirane spektre s N_{Ga} i N_i defektom imali omjer 1.1. Sa slike 5.40 je vidljivo da tako dobiveni FEFF spektar dobro reproducira sve karakteristične rezonancije koje se javljaju u NEXAFS spektru bombardiranog uzorka GaN, pri čemu se energijski položaji vrhova u ta dva spektra, također, vrlo dobro poklapaju.



Slika 5.40: Usporedba NEXAFS spektra snimljenom na bombardiranom uzorku GaN s FEFF simulacijama prikazanim na slici 5.38, uz uzimanje u obzir težinskih faktora povezanih s energijom nastajanja defekata.

5.5 Hidratizacija cinkovog oksida ionskim bombardiranjem

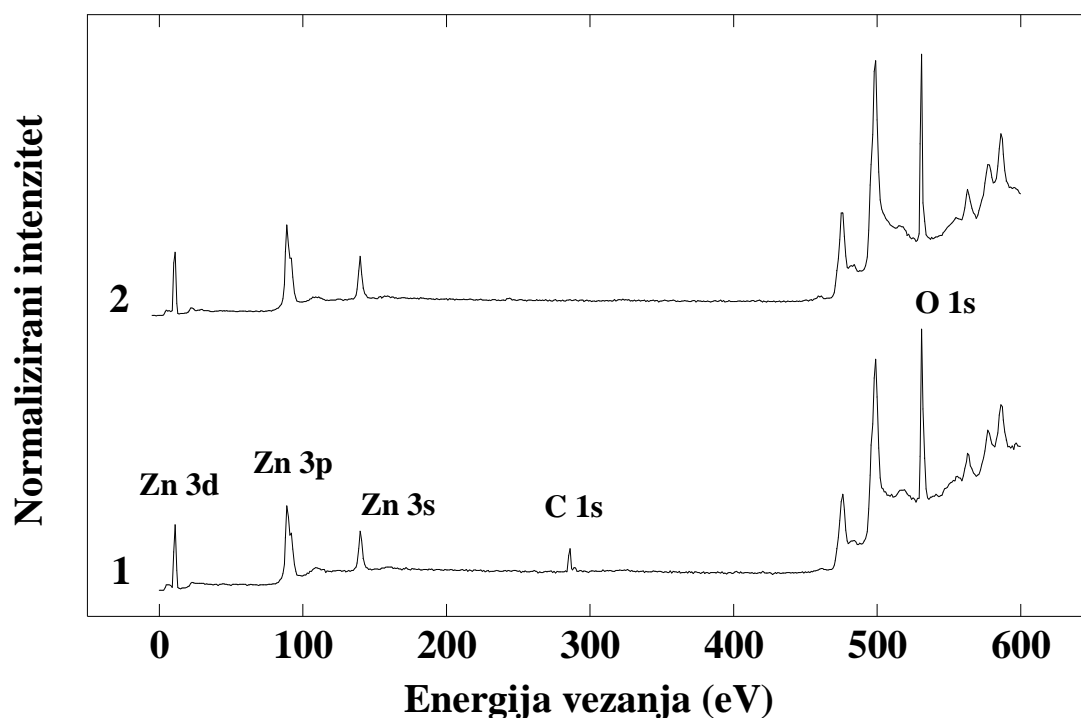
5.5.1 Uvod

Bombardiranje cinkovog oksida (ZnO) niskoenergijskim ionima vodika dovodi do značajnog povećanja koncentracije H atoma u ZnO matrici, što se očituje pojavom ili povećanjem linija povezanih sa Zn-OH vezama u XPS spektrima mjerenima oko O 1s i Zn 2p_{3/2} energijske razine. S druge strane, usporedba FEFF proračuna s eksperimentalnim NEXAFS spektrima pokazuje da H atomi zauzimaju intersticijske položaje u ZnO rešetki, gdje stvaraju veze s O atomima u anti-vezujućoj konfiguraciji prije hidratizacije, odnosno u konfiguraciji centrirane veze poslije izlaganja ionima H₂⁺.

5.5.2 Rezultati i diskusija

Uzorci ZnO, prije postupka hidratizacije, su bili izloženi niskoenergijskim ionima argona, energije 0,5-1,0 keV, radi čišćenja njihove površine. Naime, na površini ZnO se mogu adsorbirati atomi različitih nečistoća, prije svih ugljikovi atomi, koji mogu stvarati neželjene veze s atomima kisika i tako utjecati na rezultate mjerenja. Na slici 5.41 su tako prikazani spektri čistog uzorka ZnO (1) i uzorka bombardiranog ionima Ar⁺ (2). Vidljivo je da je u čistom uzorku prisutna relativno velika koncentracija ugljikovih atoma, dok u uzorku ZnO bombardiranom argonom više nema ugljikove 1s linije. Prema tome, možemo zaključiti da bombardiranje argonom u značajnoj mjeri uklanja ugljikove nečistoće prisutne na površini ZnO. Uzorke ZnO kojima je na ovaj način očišćena površina u daljnjem tekstu nazivamo očišćeni uzorci.

Nakon čišćenja površine uzoraka argonom, unos vodika u strukturu ZnO je postignut bombardiranjem uzoraka ionima H₂⁺. Kao što je navedeno u odjeljku 3.4.2, vodik bi, ukoliko se nalazi u matrici ZnO, trebao preferencijalno stvarati veze s atomima kisika. Prema tome, ako ionskim bombardiranjem uistinu dolazi do unosa vodika u materijal, to bi trebalo biti opaženo u fotoemisijским mjerenjima oko kisikovog 1s stanja. Na slici 5.42 su prikazani XPS spektri mjereni oko O 1s orbitale za očišćeni uzorak ZnO (1) te nakon bombardiranja 45 min ionima H₂⁺ energije 1 keV (2), što odgovara atomu vodika energije 500 eV, budući da se molekula H₂ nakon sraza s površinom uzorka raspada na dva H atoma polovične energije. Prilagodba O1s fotoemisijских spektra sa slike 5.42 je načinjena s tri Voigtove funkcije koje odgovaraju različitim kemijskim stanjima kisikovih atoma u uzorcima. Dominantni vrh **a**, na energiji vezanja 530,4 eV, odgovara Zn-O vezama, tj. O²⁻ ionu koji je vezan s četiri susjedna Zn atoma u uobičajenoj wurtzitnoj rešetki ZnO. Vrh **b** na energiji vezanja od 531,6 eV se pripisuje Zn-OH vezama, odnosno kisikovom atomu u cink-hidroksidnoj strukturi. Na

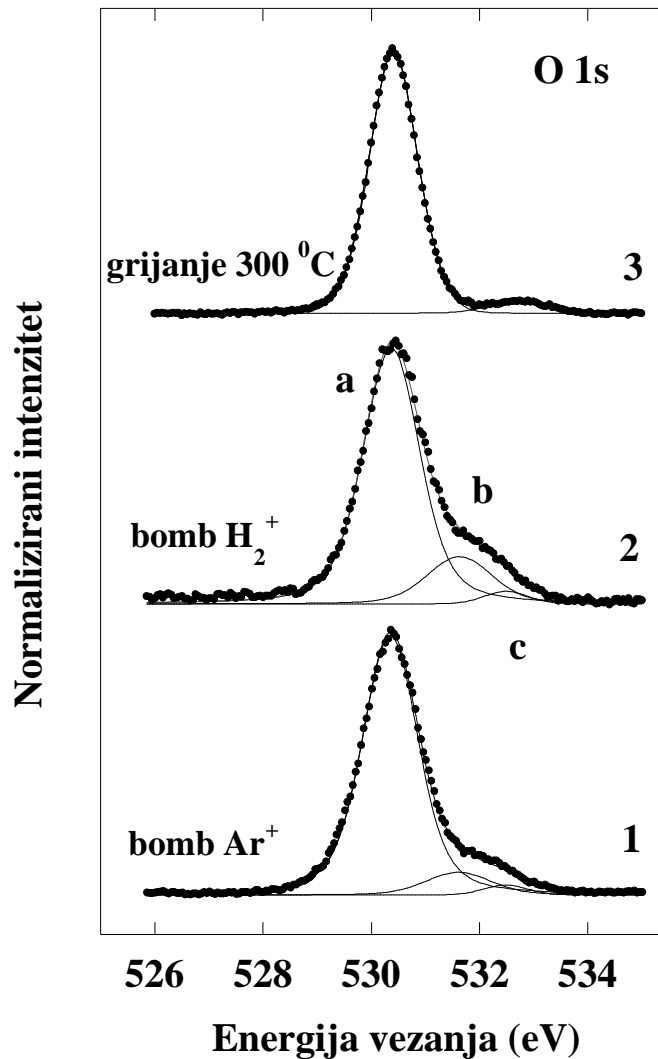


Slika 5.41: XPS spektri čistog uzorka ZnO (1) i uzorka ZnO čija je površina očišćena bombardiranjem ionima Ar^+ (2). Neoznačene linije u spektrima odgovaraju cinkovim Augerovim prijelazima.

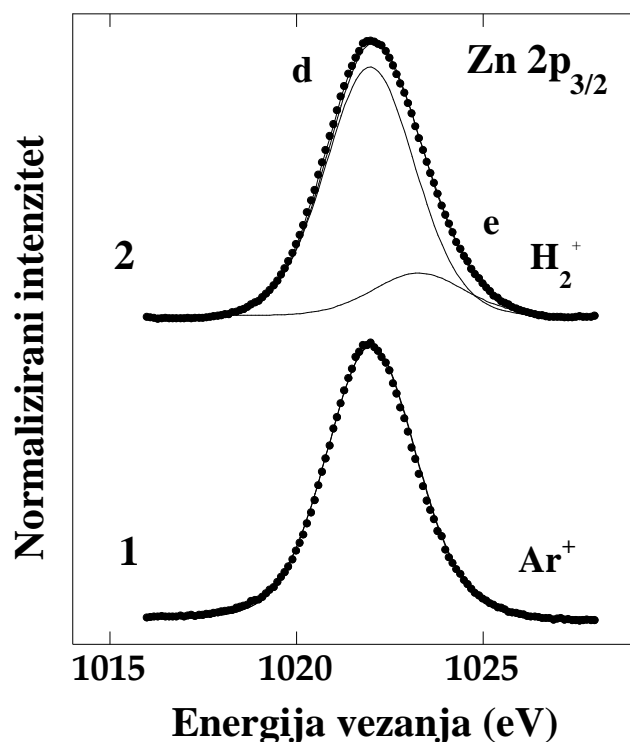
kraju, mali doprinos **c** na energiji od 532,5 eV se može pripisati molekulama nečistoća koje ostaju adsorbirane na površini ZnO, kao što su CO ili O_2 [122,123,124]. Na osnovi ovih mjerenja možemo zaključiti da je i u očišćenom uzorku prisutan vodik, koji je ostao ugrađen u matrici ZnO tijekom narastanja kristala. Također, nakon izlaganja ionima H_2^+ , udio Zn-OH veza u ukupnoj O 1s fotoemisiji se značajno povećava, tj. ionska implantacija predstavlja pogodan način za unos vodika u rešetku ZnO. Na slici 5.42 je dan i O 1s spektar uzorka grijanog na 300 nakon hidratizacije, kod kojeg je vidljivo da Zn-OH komponenta iščezava. Prema tome, grijanje ZnO predstavlja efikasan način uklanjanja H atoma iz njegove matrice.

S druge strane, XPS spektar oko Zn $2p_{3/2}$ atomske razine očišćenog uzorka, prikazan na slici 5.43(1), je prilagođen samo s jednom Voigtovom krivuljom, **d**, na energiji vezanja od 1022,0 eV. Ovaj vrh povezujemo sa Zn-O vezama u ZnO matrici [122,123]. Fotoemisijska krivulja hidratiziranog uzorka je, međutim, šira i pokazuje asimetričnost prema višim energijama vezanja. Prema tome, ovaj spektar je dekonvoluiran pomoću dvije komponente: vrh **d** na energiji od 1022,0 eV, kao kod očišćenog uzorka, i vrh **e** s energijom od 1023,3 eV. Položaj vrha **e** se podudara s nastankom cink-hidroksidnih struktura u materijalu [123]. Za razliku od XPS mjerenja oko O 1s razine, gdje se vrh povezan s hidroksidnim strukturama

pojavljuje i u očišćenom i u hidratiziranom uzorku, ovdje se Zn-OH doprinos pojavljuje samo nakon izlaganja uzorka H_2^+ ionima. Ovaj rezultata upućuje na moguću razliku u koordinaciji H atoma u čistom i hidratiziranom ZnO.



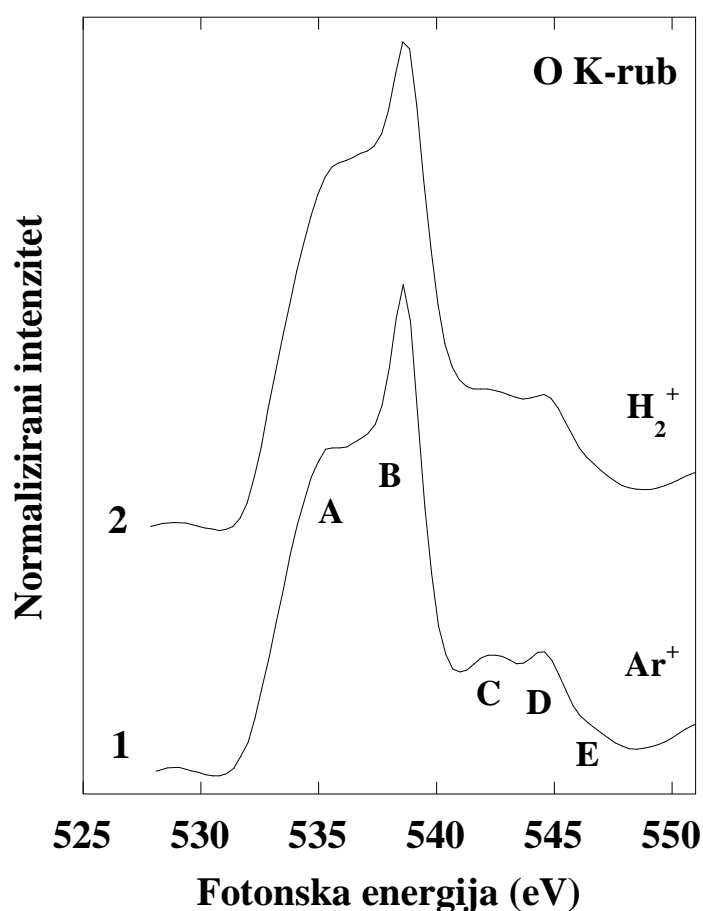
Slika 5.42: Fotoemisijski spektri oko $O 1s$ stanja mjereni na uzorku ZnO kojem je površina očišćena bombardiranjem s Ar^+ (1), nakon izlaganja ionima H_2^+ energije 1 keV, u trajanju od 45 min (2), te grijanja na $300\ ^\circ C$ nakon hidratizacije(3). Eksperimentalni spektri su nacrtani kružićima, dok puna linije označavaju numeričku prilagodbu načinjenu Voigtovim funkcijama.



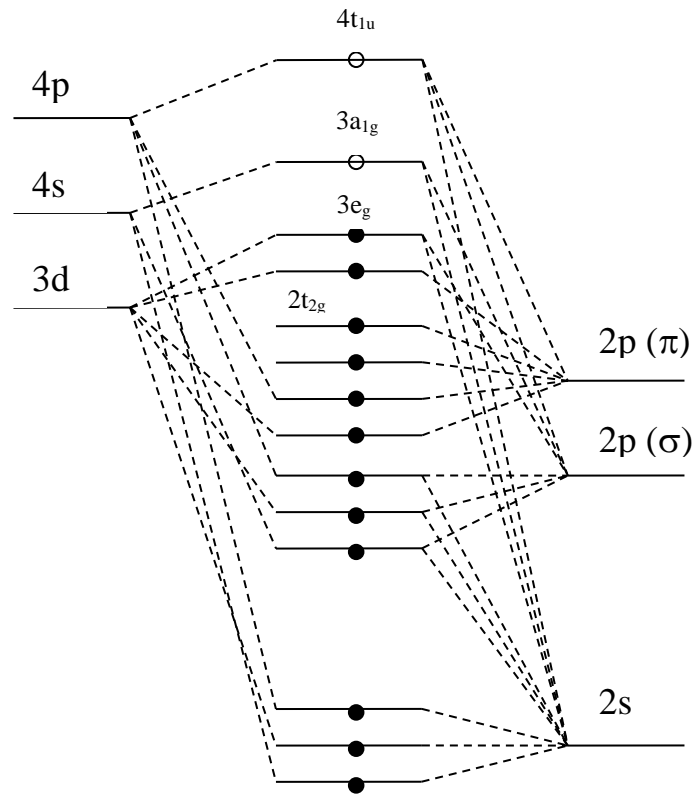
Slika 5.43: Fotoemisijski spektri oko $Zn\ 2p_{3/2}$ razine uzorka ZnO kojem je površina očišćena bombardiranjem Ar^+ (1), te nakon izlaganja ionima H_2^+ energije 1 keV, u trajanju od 45 min (2). Eksperimentalni spektri su nacrtani kružićima, dok puna linije označavaju numeričku prilagodbu načinjenu Voigtovim funkcijama.

NEXAFS mjerenja načinjena na uzorku ZnO nakon bombardiranja argonom i hidratizacije su prikazana na slici 5.44. Svi NEXAFS spektri prikazani u ovom odjeljku su mjereni u TEY modu i pri upadnom kutu EM zračenja od 90° , mjerenom između fotonske zrake i površine uzorka. Apsorpcijski spektar ZnO oko kisikovog K-ruba prvenstveno odražava prazna stanja u vodljivoj vrpci koja potječu od kisikovih $2p$ stanja. U području fotonske energije između 530-539 eV (vrhovi A i B), rezonancije u spektru potječu od $O\ 2p$ stanja hibridiziranih s cinkovim $4s$ orbitalama [125]. Na nešto višim energijama, u području između 539-550 eV, koje obuhvaća vrhove C, D i E, rezonancije su posljedica hibridizacije $O\ 2p$ stanja sa $Zn\ 4p$ stanjima [125]. NEXAFS struktura očišćenog uzorka, u kojoj je dominantan vrh B na energiji od 538,6 eV, odražava karakterističnu površinsku strukturu O-terminiranog ZnO kristala [126,127]. Sa slike 5.45 je vidljivo da je relativni intenzitet rezonancije B u odnosu na ostale vrhove značajno manji u hidratiziranom uzorku, što označava smanjenu O-terminaciju na ZnO površini [127] i nastanak O-H veza, kao što je opaženo u XPS mjerenjima sa slike 5.42. Smanjenje relativnog intenziteta rezonancije B u

hidratiziranom uzorku možemo objasniti donorskom prirodom H atoma u ZnO. Naime, ugradnjom u ZnO matricu, vodikovi atomi doniraju svoje elektrone u prazna stanja smještena u vodljivoj vrpci. Stanje najniže energije u koje mogu prijeći vodikovi elektroni je upravo $3a_{1g}$ molekularna orbitala, koja je odgovorna za elektronske prijelaze koji daju rezonanciju B u NEXAFS spektru [128]. Kako vodikovi elektroni popunjavaju $3a_{1g}$ orbitalu, u toj orbitali je manje dostupnih praznih stanja u koja mogu prijeći kisikovi $1s$ elektroni pri procesu apsorpcije rentgenskoga zračenja. Zbog toga je relativni intenzitet vrha B u odnosu na ostale rezonancije u spektru manji nakon hidratizacije ZnO.



Slika 5.44: NEXAFS spektri oko kisikovog K-ruba za uzorak ZnO očišćen argonom (1) i zatim bombardiran 45 min ionima H_2^+ energije 1 keV (2).

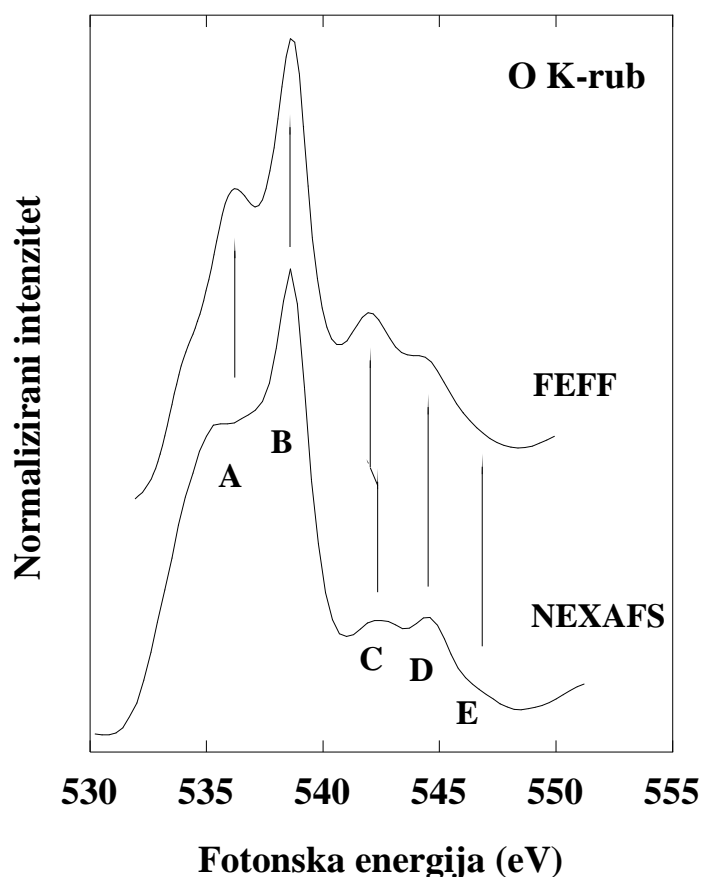


Slika 5.45: Shematski prikaz nepopunjenih molekularnih orbitala najniže energije i popunjenih molekularnih orbitala najviše energije u ZnO, nastalih linearnom kombinacijom atomskih orbitala. Popunjene orbitale su označene crnim, a prazne orbitale bijelim kružićima [80].

Na osnovu emisijskih i apsorpcijskih spektara ZnO uzoraka prije i poslije hidratizacije, možemo zaključiti da se vodik ionskim bombardiranjem efikasno unosi u kristalnu strukturu ZnO. Sljedeći korak predstavlja određivanje načina na koji se atomi vodika vežu s atomima ZnO matrice. To možemo dobiti usporedbom NEXAFS spektara sa slike 5.43 s odgovarajućim FEFF simulacijama spektara oko kisikovog K ruba. Svi FEFF proračuni za spektre cinkovog oksida prikazani u ovom odjeljku su načinjeni uz parametre rešetke $a = 3,2495 \text{ \AA}$ i $c = 5,2069 \text{ \AA}$ te pripadnu prostornu grupu kristalne rešetke $P6_3mc$ [61]. U ovim simulacijama samosuglasni potencijal se računao za klaster od 97 atoma, odnosno unutar radijusa veličine $6,5 \text{ \AA}$ (10 susjednih ljuski) od središnjeg O apsorbera, uz korištenje Hedin-Lundqvistov potencijala korelacije izmjene [37]. Proračuni višestrukoga raspršenja su rađeni za klaster od 188 atoma, odnosno unutar radijusa veličine $8,1 \text{ \AA}$ (17 susjednih ljuski) od O apsorbera, za kojeg se dobila dobra konvergencija pri računanju. Također, sve simulacije su

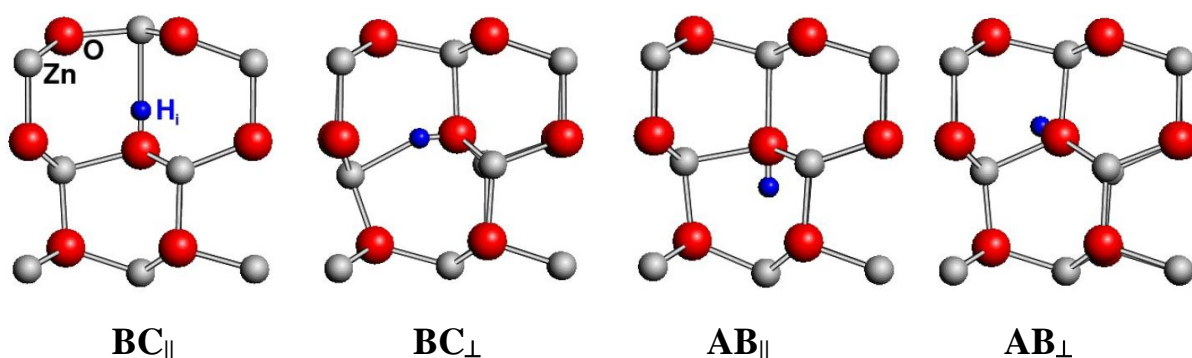
rađene korištenjem imaginarnog faktora širenja $V_i = 0,5$ eV [37,38] uz upadni kut fotona od 90° . Svi FEFF spektri prikazani u ovom odjeljku su normalizirani i kalibrirani prema dominantnoj rezonanciji B u apsorpcijskom spektru na energiji od 538,6 eV.

Na slici 5.46 je prikazana usporedba eksperimentalnog NEXAFS spektra očišćenog uzorka ZnO i FEFF simulacije apsorpcijskog spektra oko O K-ruba, napravljenom prema parametrima iz prethodnog ulomka. Vidljivo je da su u računatom spektru prisutne sve rezonancije A-E koje se javljaju u eksperimentalnoj krivulji te da FEFF dobro simulira energijske položaje gotovo svih vrhova. Razlika između proračunatog spektra i mjerene krivulje pojavljuje se u relativnom intenzitetu vrhova C i D. Naime, dok je u simuliranom spektru intenzitet vrha C značajno veći u odnosu na D, u eksperimentalnom spektru je vrh D nešto veći. Također, vrh C je u NEXAFS spektru pomaknut na malo veću energiju u odnosu na FEFF spektar. Ovu razliku pripisujemo vodikovim atomima ugrađenim u rešetku ZnO, koji su, prema XPS mjerenjima, prisutni i u očišćenom uzorku, a koji nisu uzeti u obzir u simulaciji.

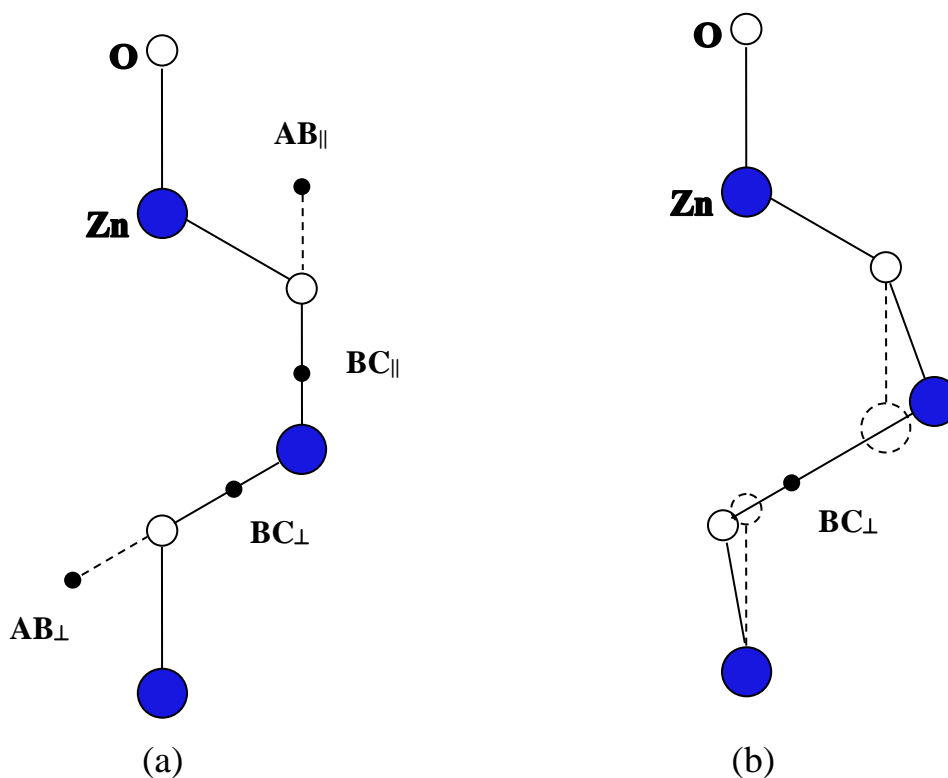


Slika 5.46: Usporedba NEXAFS spektra oko O K-ruba očišćenog uzorka ZnO s FEFF simulacijom načinjenom za rešetku ZnO bez H atoma.

Prema tome, da bismo uspješno reproducirali eksperimentalne spektre, načinili smo niz FEFF simulacija s različitim položajima vodikovih nečistoća, tj. intersticijskim i supstitucijskim H atomima stavljenim u rešetku ZnO. Energije nastajanja i položaji vodikovih intersticijskih defekata u ZnO su detaljno istraženi u teorijskom radu Van de Wallea, baziranom na proračunima osnovnih načela ukupne energije [7]. U tom je radu dobiveno da donorski intersticijski vodikovi atomi (H_i) stvaraju veze s atomima kisika iz ZnO rešetke. Pripadni položaji takvog H_i defekta u rešetki mogu biti anti-vezujuća mjesta, AB_{\perp} i AB_{\parallel} , gdje je O-H veza duž istog pravca, ali suprotnog smjera od pripadne O-Zn veze, ili mjesta centrirane veze, BC_{\perp} i BC_{\parallel} , u kojima je vodikov atom smješten između O i Zn atoma. Pritom., simbol \parallel označava konfiguraciju u kojoj je O-H veza paralelna s osi c, dok je druga moguća konfiguracija označena s \perp . Shematski prikaz položaja intersticijskih vodikovih atoma na anti-vezujućim položajima i mjestima centrirane veze u ZnO matrici je dan na slikama 5.47 i 5.48. FEFF proračuni za kisikov apsorpcijski spektar s gore opisanim H_i defektima su prikazani na slici 5.49 (3-6). Simulacije su, pritom, rađene na način da se pripadni H atom stavio na susjedno mjesto do O apsorbera, pri čemu su se uzeli u obzir i efekti relaksacije kristalne rešetke, odnosno pomaci Zn i O atoma koji su najbliži H intersticijskom defektu s njihovih mjesta u matrici. U FEFF simulacijama smo ovakve pomake Zn i O atoma blizu H_i defekta, također, uzeli prema proračunima iz reference 55 (efekti relaksacije kristalne rešetke i energije nastajanja pripadnih H_i defekata su navedene u tablici 5.4).



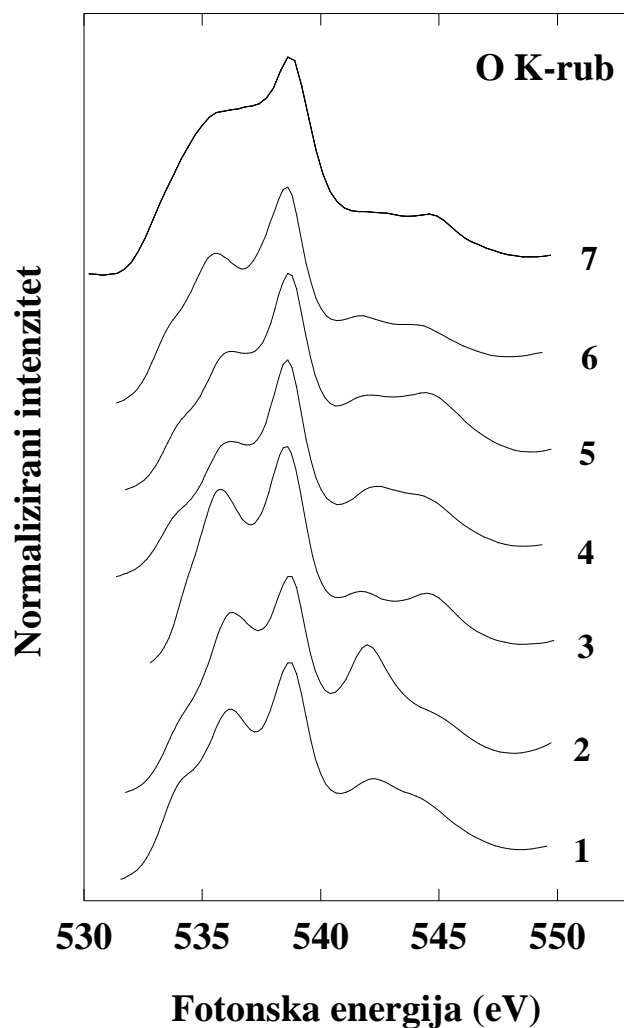
Slika 5.47: Shematski prikaz položaja intersticijskih H atoma u rešetki wurtzitnog ZnO. Oznaka AB predstavlja anti-vezujuća mjesta, a BC položaje centrirane veze [129].



Slika 5.48: (a) Shematski prikaz položaja intersticijskih H atoma u (11-20) ravni wurzitnog ZnO. (b) Atomske položaje intersticijskog H atoma i atoma ZnO matrice nakon relaksacije za BC_⊥ konfiguraciju. Položaji atoma nerelaksirane rešetke su označeni isprekidanim crtama. Na slici plavi kružići označavaju Zn atome, dok su O atomi prikazani bijelim kružićima, a H atomi malim crni kružićima.

Intersticijski položaj	Energija nastajanja (eV)	Δd_{Zn} (%)	Δd_{O} (%)	d_{Zn-H} (Å)	d_{O-H} (Å)
BC _⊥	-1,84	40,6	11,2	2,00	0,99
BC _∥	-1,82	39,1	11,8	1,98	0,99
AB _⊥	-1,78	18,6	20,6		1,01
AB _∥	-1,59	20,1	17,8		1,01

Tablica 5.4: Energije nastajanja i efekti relaksacije rešetke za intersticijske H atome u wurzite strukturi ZnO, preuzeti iz rada Van de Wallea [7]. $\Delta d_{Zn(O)}$ označava pomak Zn (O) atoma najbližeg H intersticijskom atomu s njegovog nominalnog položaja u rešetki (taj je pomak izražen kao postotak u odnosu na duljinu Zn-O veze u cinkovom oksidu). d_{Zn-H} (d_{O-H}) označava Zn-H, odnosno O-H udaljenost.

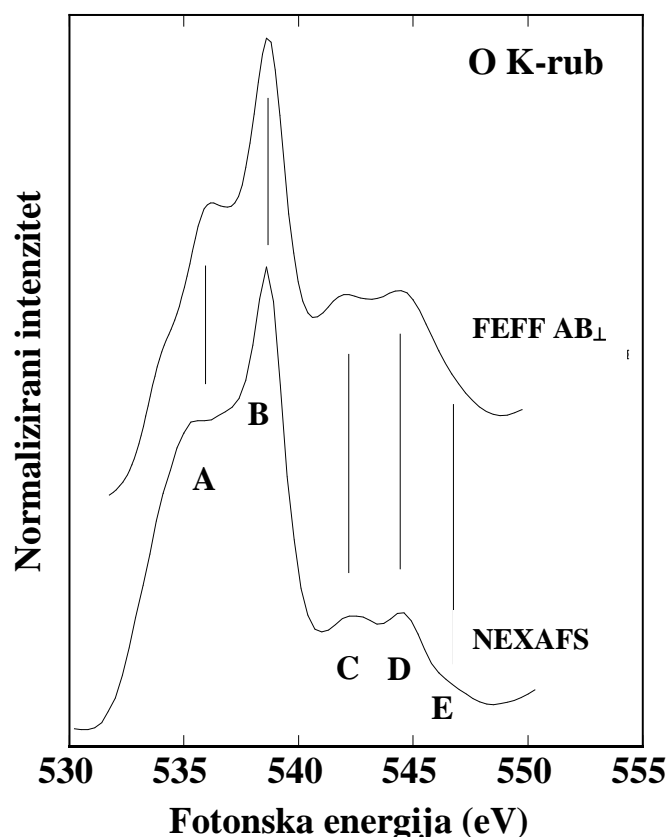


Slika 5.49: Usporedba eksperimentalnog NEXAFS spektra snimljenom na uzorku ZnO bombardiranom 45 min ionima H_2^+ energije 1 keV (krivulja 7) s FEFF simulacijama s različitih oblika H defekata (krivulje 1-6) : H_O (1), $V_{Zn}-H_2$ (2), AB_{\parallel} (3), BC_{\parallel} (4), AB_{\perp} (5), BC_{\perp} (6).

Osim za intersticijske položaje H atoma u ZnO matrici, načinili smo i FEFF simulacije za supstitucijski H atom na mjestu kisikovog atoma, H_O , budući da, kako je navedeno u odjeljku 3.4, neki teorijski proračuni pokazuju da i ovakav defekt može djelovati kao donor. Na slici 5.49 (1) je prikazan FEFF spektar za supstitucijski H_O defekt stavljen na prvo susjedno mjesto u rešetki do O apsorbera. Također, na slici 5.49 (2) je prikazana i simulacija napravljena za složeni defekt cinkove praznine (V_{Zn}) na mjestu koje se nalaze dva vodikova atoma. Proračun je, također, načinjen na način da je opisani defekt, $V_{Zn}-H_2$, stavljen na susjedno mjesto od O apsorbera. Naime, u radu Lavrova *et al.* [73] navedenom u odjeljku 3.4,

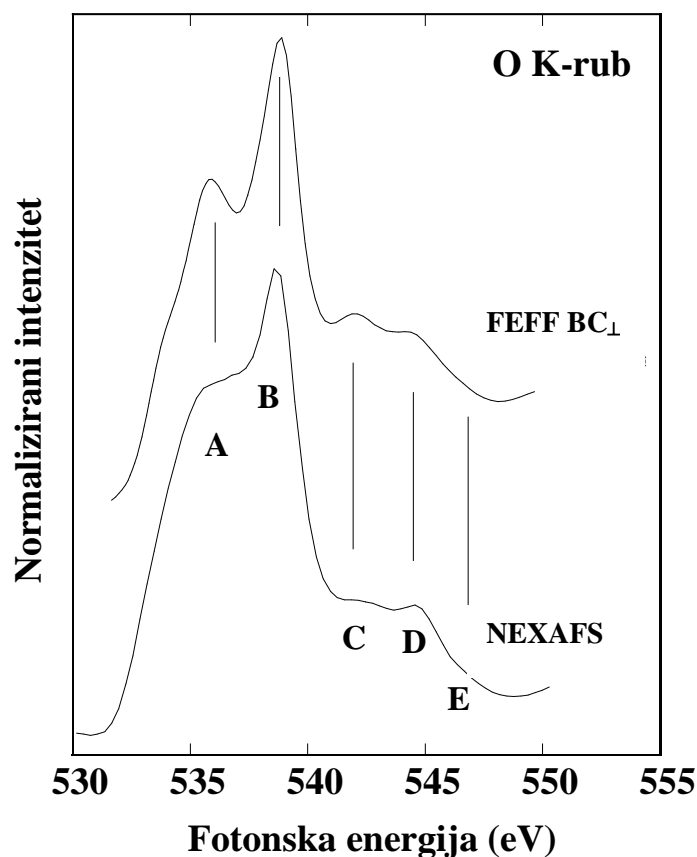
u kojem se ugradnja H atoma u ZnO ispitivala korištenjem IR spektroskopije, su, uz apsorpcijske linije koje su se pripisale intersticijskom BC_{\parallel} defektu, opažene i linije koje su se pripisale $V_{Zn}-H_2$ defektu. Prema proračunima osnovnih načela ukupne energije, ovakav defekt se sastoji od dva H atoma na mjestu V_{Zn} koji stvaraju vezu sa susjednim O atomom. Pritom je jedna O-H veza skoro paralelna s osi c , dok druga O-H veza zatvara kut od 100° s tom osi. Dužine obje O-H veze iznose $1,008 \text{ \AA}$ [73]. Prikazana FEFF simulacija (slika 5.49(2)) je napravljena s takvim parametrima.

Za očišćeni uzorak ZnO, najbolje slaganje s eksperimentom se dobiva za intersticijski atom vodika u AB_{\perp} konfiguraciji. Na slici 5.50 je dana usporedba NEXAFS spektra snimljenog na očišćenom uzorku s FEFF simulacijom načinjenom za H_i defekt na AB_{\perp} položaju. Može se primjetiti da FEFF spektar vrlo dobro simulira eksperimentalnu krivulju, tj. položaji i relativni inteziteti vrhova A-E se odlično slažu s eksperimentom. Prema tome, zaključujemo da se vodik prisutan u čistim uzorcima ZnO (što pokazuju XPS spektri sa slike 5.42) nalazi na intersticijskim AB_{\perp} mjestima u kristalnoj rešetki.



Slika 5.50: Usporedba NEXAFS spektra oko O K-ruba očišćenog uzorka ZnO s FEFF simulacijom načinjenom za H_i defekt u AB_{\perp} konfiguraciji .

Kao što je navedeno ranije, hidratizacija ZnO bombardiranjem uzoraka nisko-energijskim ionima vodika mijenja prefercijalni položaj H atoma u ZnO matrici. U hidratiziranom uzorku najbolje slaganje između eksperimenta i FEFF simulacija se dobiva za vodikove intersticijske defetke u BC_{\perp} konfiguraciji, kao što je prikazano na slici 5.51. Sve rezonancije koje se javljaju u simuliranom spektru se vrlo dobro slažu s položajima i relativnim intenzitetima vrhova iz eksperimentalne krivulje. Prema tome, zaključujemo da je BC_{\perp} konfiguracija H_i defekata dominantan položaj H atoma, koji se ugrađuju u ZnO rešetku prilikom ionskog bombardiranja. Za razliku od AB_{\perp} intersticijskih mjesta, u BC_{\perp} konfiguraciji H atom je smješten između Zn i O atoma i mijenja lokalno okruženje i Zn i O atoma u rešetki. Zaista, fotoemisijnski spektri oko Zn $2p_{3/2}$ razine (slika 5.43) pokazuju dodatni vrh povezan s Zn-OH vezama, a koji je prisutan samo u hidratiziranom uzorku.



Slika 5.51: Usporedba NEXAFS spektra oko O K-ruba uzorka ZnO bombardiranog 45 min ionima H_2^+ energije 1 keV s FEFF simulacijom načinjenom za H_i defekt u BC_{\perp} konfiguraciji.

6. ZAKLJUČAK

U ovom doktorskom radu smo istraživali nastajanje točkastih defekata u nizu složenih poluvodičkih spojeva podvrgnutih bombardiranju snopovima iona niskih energija. Defekte smo identificirali pomoću apsorpcijske tehnike NEXAFS, koristeći sinkrotronska postrojenja, i teorijskih simulacija pomoću računalnog programa FEFF. Od uzoraka iz III-N skupine poluvodiča, težište je bilo na ispitivanju GaN i različitih struktura BN (*h*-BN, *c*-BN i nanocjevčice), a istraživanja smo proširili i na proučavanju lokalne strukture vodika u ZnO matrici.

Apsorpcijski spektri oko B K-ruba snimljeni na *h*-BN prahu i BN nanocjevčicama izloženim ionskom ozračivanju pokazuju nastanak nekoliko novih rezonancija oko π^* linije na energiji od 192.0 eV, karakteristične za heksagonalne strukture BN. Rezonancije koje se nalaze na energijama višim od energije π^* linije povezujemo s oksidacijom dušikovih prazina nastalih prilikom bombardiranja materijala. Naime, bombardiranje energijskim ionima uzrokuje razbijanje B-N veza u uzorku i na taj način se stvaraju praznine u materijalu čime neke veze koje stvaraju atomi u kristalnoj rešetki ostaju nepopunjene (nezasićene). Tako nastale nezasićene veze B atoma u rešetki, koje su energijski nepovoljne, popunjavaju s atomima kisika prisutnim na površini uzoraka ili zarobljenih između zrnaca BN praha, odnosno zidova nanocjevčica, a koji se bombardiranjem energijskim ionima mogu osloboditi i stvarati veze s atomima uzoraka. Prema tome, uz uobičajenu heksagonalnu strukturu BN gdje je B atom vezan s tri dušikova atoma ([BN₃] konfiguracija), u bombardiranim uzorcima nastaje i struktura u kojoj je B atom vezan s dva N i jednim O atomom (O-[BN₂] konfiguracija), odnosno gdje B atom vezan s dva kisikova i jednim atomom ([O₂]B-N konfiguracija), koje doprinose novim linijama u NEXAFS spektru. S druge strane, rezonancije koje se nalaze na nižim energijama od energije π^* linije pridjeljujemo nastanku borovih intersticijskih defekata u materijalu što je potvrđeno teorijskim proračunima energijskih položaja praznih ili nepopunjena stanja koja B_i defekti stvaraju unutar zabranjene vrpce *h*-BN.

Osim toga, NEXAFS spektri snimljeni oko N K-ruba BN praha izloženog niskoenergijskim ionima pokazuju širenje karakterističnih σ^* rezonancija u spektru, uzrokovano razaranjem kristalne strukture na površini materijala zbog interakcije energijskih iona s matricom poluvodiča. Međutim, nema značajnog pomaka u energiji σ^* vrhova, što bi upućivalo na mogući nastanak kubične strukture BN u uzorku, tj. heksagonalna struktura materijala ostaje očuvana nakon bombardiranja. Spektri pokazuju nastanak nekoliko novih

rezonancija neposredno ispod apsorpcijskog praga N K-ruba, što upućuje na nastanak novih energijskih razina unutar zabranjene vrpce poluvodiča. Energijski položaji tih linija se veoma dobro slažu s s teorijskim proračunima energijskih položaja praznih ili nepopunjena stanja koja dušikovi intersticijski atomi stvaraju u *h*-BN. Također, nakon bombardiranja materijala dolazi do nastanka snažne rezonancije na energiji od 400.8 eV, čiji intenzitet raste s vremenom bombardiranja. Spektri visoke rezolucije snimljeni oko tog područja pokazuju finu strukturu koja potječe od elektronskih $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ prijelaza spregnutih s vibracijskim razinama molekule N_2 . Prema tome, ionsko bombardiranje stvara nevezane dušikove atome nastale razbijanjem B-N veza u materijalu, što je opaženo u NEXAFS spektrima oko borovog K-ruba, koji se zatim nakupljaju na intersticijskih mjestima ili između slojeva *h*-BN, gdje se mogu lako vezati s drugim N atomima u molekule N_2 .

S druge strane, NEXAFS spektri bombardiranih uzoraka BN nanocjevčica oko N K-ruba snimljeni u površinski osjetljivom PEY modu, odnosno TEY modu koji je osjetljiviji na strukturu na većoj dubini od površine, pokazuju značajne razlike u području oko energije 400,8 eV. PEY spektar visoke rezolucije pokazuje karakterističnu vibracijsku strukturu molekule NO, koja potječe od prijelaza elektrona s $N\ 1s$ stanja u pobuđena vibracijska stanja $2\pi^*$ molekularne orbitale. Nadalje, visoko rezolucijski TEY spektar pokazuje finu strukturu karakterističnu za $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ vibracijski spektar molekule N_2 . Prema tome, ionsko bombardiranje veoma efikasno stvara jednostavne molekule dušika u BN nanocjevčicama, NO neposredno uz površinu, odnosno N_2 na većim dubinama od površine. Prilagodba ovih spektara daje nešto manje vrijednosti za vrijeme života pobuđenih stanja u molekulama NO i N_2 , u odnosu na odgovarajuće vrijednosti za slobodne molekule, što možemo pripisati tuneliranju pobuđenih elektrona u okolnu matricu BN nanocjevčice.

Za razliku od heksagonalnih struktura BN, gdje ionsko ozračivanje stvara različite oblike točkastih defekata, ali ne mijenja samu strukturu materijala, naše istraživanje pokazuje da niskoenergijsko ionsko bombardiranje može dovesti do nastanka heksagonalne strukture u *c*-BN praha. Naime, PEY spektri snimljeni oko B K-ruba u *c*-BN prahu pokazuju da s porastom vremena bombardiranja struktra apsorpcijskih spektara karakteristična za kubičnu fazu postaje sve manje izražena, te dobiveni spektri pokazuje znatnu sličnost sa spektrima bombardiranih uzoraka *h*-BN. Prilagodba tih spektara pokazuje da i ovdje nastaju isti tipovi točkastih defekata kao i kod bombardiranih uzoraka *h*-BN: borovi intersticijski atomi i dušikove praznine. NEXAFS spektri bombardiranih uzoraka oko N K-ruba snimljeni u PEY modu, također pokazuju sličnost s odgovarajućim spektrima *h*-BN izloženim ionskom bombardiranju, te nastanak rezonancija povezanih s dušikovim intersticijskim atomima. S

druge strane, dubinski osjetljiviji TEY spektri pokazuju strukturu sličnu čistim uzorcima *c*-BN, tj. u unutrašnjosti uzoraka do koje ne prodiru niskoenergijski ioni kubična struktura ostaje očuvana.

Naši proračuni apsorpcijskih spektara na GaN oko N K-ruba pokazuju da FEFF program može veoma dobro simulirati eksperimentalne spektre čistih uzoraka, tj. energijski položaji i relativni intenziteti rezonancija u eksperimentalnim NEXAFS spektrima su dobro reproducirani u simuliranim spektrima. Slično kao i kod BN, izlaganje GaN niskoenergijskim ionima uzrokuje nastanak novih rezonancija u NEXAFS spektrima, koje se nalaze ispod dušikovog apsorpcijskog ruba, tj. odgovarajuće energijske razine nastalih defekata se nalaze unutar zabranjene vrpce GaN. FEFF proračuni, rađeni s različitim oblicima točkastih defekata unesenih u rešetku GaN, pokazuju da nove rezonancije možemo povezati s dvjema oblicima točkastih defekata: dušikovima protumjestom i dušikovima intersticijskim atomom u oktaedralnom položaju. Ponovno, energijski položaji i relativni intenziteti rezonancija u simuliranim spektrima se odlično slažu s eksperimentalnim spektrima.

Na kraju, iskoristili smo ionsko ozračivanje materijala, osim kao dobru tehniku stvaranja točkastih defekata u III-N poluvodičima, i za unos vodika u matricu ZnO. Fotoemisijski spektri oko O 1s i Zn 2p_{3/2} energijskih razina pokazuju da nakon bombardiranja ZnO ionima H₂⁺ dolazi do značajnog povećanja rezonancija u spektrima povezanih sa Zn-OH vezama. Međutim, O 1s XPS spektri pokazuju prisustvo H atoma i u tek naraslim uzorcima ZnO, tj. prije ionskog ozračivanja. To se poklapa s načinjenim proračunima NEXAFS spektara ZnO oko O K-ruba. Naime, usporedba eksperimentalnog spektra s FEFF simulacijom načinjenom za čisti uzorak pokazuje male razlike u položaju i u relativnom intenzitetu pojedinih rezonancija. S druge strane, FEFF proračuni načinjeni s H intersticijskim atomom u anti-vezujućoj AB₁ konfiguraciji pokazuju veoma dobro slaganje s eksperimentom. Uz to, najbolje slaganje NEXAFS spektra hidratiziranog uzorka s FEFF proračunom je dobiveno za konfiguraciju centrirane veze BC₁ intersticijskog H atoma. Drugim riječima, H atomi zauzimaju intersicijske položaje u ZnO rešetki, gdje stvaraju veze s O atomima u anti-vezujućoj konfiguraciji prije hidratizacije, odnosno u konfiguraciji centrirane veze poslije izlaganja ionima H₂⁺.

Ova radnja također pokazuje da je kombinacija eksperimentalne tehnike NEXAFS i teorijskih proračuna apsorpcijskih spektara pomoću računalnog programa FEFF izuzetno povoljna za direktnu identifikaciju i karakterizaciju točkastih defekata u složenim poluvodičkim spojevima, te proučavanju lokalne strukture i vezanja atoma vodika u poluvodičima.

Na osnovu rezultata predstavljenih u ovom istraživanju, možemo, također, dati i neke smjernice budućih istraživanja, koja bi se nadovezivala na ovu doktorsku radnju. To se, prije svega, odnosi na dodatna eksperimentalna mjerenja hidratizacije ZnO. U radu smo pokazali kako zagrijavanje ZnO na temperature od nekoliko stotina $^{\circ}\text{C}$ može efikasno ukloniti vodik iz ZnO matrice. S druge strane, prilikom naših mjerenja NEXAFS spektara, zbog nedostataka na sinkrotronskoj liniji, nismo bili u mogućnosti načiniti grijanje uzoraka. Stoga smo istraživanje proveli uz već prisutne H atome u ZnO rešetki, ugrađene u matricu prilikom narastanja kristala. Također, budući da su se usporedbom NEXAFS spektara i FEFF simulacija dobili odlični rezultati za strukturu defekata u GaN, ova metoda se može iskoristiti i za proširivanje znanja o vrsti i strukturi točkastih defekata u ostalim dušikovim poluvodičima, poput InN ili AlN, odnosno srodnim III-V poluvodičkim materijalima, kao što su GaAs, InP ili InAs.

Naše istraživanje pokazuje kako atomi kisika, prisutni na površini ili unutar BN nanostruktura, efikasno anihiliraju V_{N} defekte nastale ozračivanjem materijala energetskim ionima. Prema tome, mogući poželjni efekti nastanka V_{N} defekata u BN nanocjevčicama, kao što povećanje mogućnosti skladištenja vodika ili predviđeni nastanak spontane magnetizacije, se anuliraju zbog velike reaktivnosti BN nanocjevčica s kisikom. Ovaj rezultat bi mogao usmjeriti istraživanja proizvodnje nanomagneta načinjenih od BN nanocjevčica dopiranjem nanočestica, a ne stvaranjem praznina u materijalu.

7. REFERENCE

- [1] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, *Nature Mater.* **3**, 404 (2004).
- [2] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, O. Fukunaga, *Science* **238**, 181 (1987).
- [3] S. A. Shevlin, Z. X. Guo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **76**, 024104 (2007).
- [4] R.-F. Liu, C. Cheng, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **76**, 014405 (2007).
- [5] Y. Chen, C.-L. Hu, J.-Q. Li, G.-X. Jia, Y.-F. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 149, (2007).
- [6] *Group III Nitride Semiconductor Compounds : Physics and Applications*, editor : B. Gill, Clarendon, Oxford, 1998.
- [7] C. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
- [8] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [9] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- [10] M. D. McClusky, S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**, 071101 (2009).
- [11] M. Petracic, Q. Gao, D. Llewellyn, P. N. K. Deenapanray, D. Macdonald, C. Crotti, *Chem. Phys. Lett.* **425**, 262 (2006).
- [12] M. Petracic, P.N.K. Deenapanray, V.A. Coleman, C. Jagadish, K.-J. Kim, B. Kim, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, *Surf. Sci.* **600**, 81 (2006).
- [13] J. Wong-Leung, C. E. Ascheron, M. Petracic; R. G. Elliman, J. S: Williams, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1231 (1995).
- [14] W. Orellana, H. Chacham, *Phys. Rev. B* **63**, 125205 (2001).
- [15] L. S. Vlasenko, G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **72**, 035203 (2005).
- [16] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones, R. J. Molnar, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2273 (1997).
- [17] M. Petracic, P. N. K. Deenapanray, M. D. Fraser, A. V. Soldatov, Y.-W. Yang, P. A. Anderson, S. M. Durbin, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2984 (2006).
- [18] J.-D. Hecht, F. Frost, D. Hirsch, H. Neumann, A. Schindler, A. B. Preobrajenski, T. Chassé, *J. Appl. Phys.* **90**, 6066 (2001).
- [19] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J. W. Beeman, J. W. Ager III, E. E. Haller, W. Shan, H. P. Xin, C. W. Tu, M. C. Ridgway, *J. Appl. Phys.* **90**, 2227 (2001).
- [20] X. Weng, W. Ye, S. J. Clarke, R. S. Goldman, V. Rotberg, A. Daniel, R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **97**, 064301 (2005).
- [21] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Re, *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- [22] J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **50**, 8067 (1994).

- [23] M. Boguslawski, *Phys. Rev. B* **51**, 17225 (1995).
- [24] I. Gorczyca, A. Svane, N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **60**, 8147 (1999).
- [25] W. Orellana, H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2984 (1999).
- [26] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Bogusławski, J. Bernholc, J. C. Chervin, A. Polian, T. D. Moustakas, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 296 (1995).
- [27] K. H. Chow, G. D. Watkins, Akira Usui, M. Mizuta, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2761 (2000).
- [28] K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissila, P. Hautojarvi, L. Dobrzynski, J. M. Baranowski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszomolek, T. Suski, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3030 (1997).
- [29] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- [30] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [31] M. Katsikini, F. Pinakidou, E. C. Paloura, W. Wesch, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1556 (2003).
- [32] M. Petravac, P. N. K. Deenapanray, V. A. Coleman, K.-J. Kim, B. Kim, G. Li, *J. Appl. Phys.* **95**, 5487 (2004).
- [33] V. A. Coleman, M. Petravac, K.-J. Kim, B. Kim, G. Li, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 3413 (2006).
- [34] I. Jiménez, A. F. Jankowski, L. J. Terminello, D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, G. L. Doll, W. M. Tong, D. K. Shuh, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **55**, 12025 (1997).
- [35] P. Hoffmann, C. Pettenkofer, *Phys. Status Solidi B* **248**, 327 (2011).
- [36] A. Bozanic, Z. Majlinger, M. Petravac, Q. Gao, D. Llewellyn, C. Crotti, Y.-W. Yang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 592 (2008).
- [37] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- [38] M. Katsikini, F. Pinakidou, E. C. Paloura, F. Boscherini, *J. Appl. Phys.* **101**, 0823510 (2007).
- [39] T. Chasse, K. H. Hallimer, J.-D. Hecht, F. Frost, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 381 (2002).
- [40] J.A. Gupta, M.W.C. Dharma-wardana, A. Jurgensen, E.D. Crozier, J.J. Rehr, M. Prange, *Solid State Commun.* **136**, 351 (2005).
- [41] P. Fons, H. Tampo, S. Niki, A.V. Kolobov, M. Ohkubo, J. Tominaga, S. Friedrich, R. Carboni, F. Boscherini, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **246**, 75 (2006).
- [42] W J Zhang, Y M Chong, I Bello, S T Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6159 (2007).
- [43] L.J. Terminello, A. Chaiken, D. A. Lapiano-Smith, G. L. Doll, T. Sato, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2462 (1994).

- [44] J. Eichler, C. Lesniak, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1105 (2008).
- [45] Rumyantsev S.L., Levinshtein M.E., Jackson A.D., Mohammad S.N., Harris G.L., Spencer M.G., Shur M.S., *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [46] C. Y. Zhang, X. L. Zhong, J. B. Wang, G. W. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **370**, 522 (2003).
- [47] H. Hofsäss, H. Feldermann, S. Eyhusen, C. Ronning, *Phys. Rev. B* **65**, 115410 (2002).
- [48] I. Jiménez, A. F. Jankowski, L. J. Terminello, J. A. Carlisle, D. G. J. Sutherland, G. L. Doll, J. V. Mantese, W. M. Tong, D. K. Shuh, F. J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2816 (1996).
- [49] R. Gago, B. Abendroth, J. I. Cerdá, I. Jiménez, W. Möller, *Phys. Rev. B* **76**, 174111 (2007).
- [50] J. Wang, C. H. Lee, Y. K. Yap, *Nanoscale* **2**, 2028 (2010).
- [51] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, *Catal. Today* **120**, 341 (2007).
- [52] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **49**, 5081 (1994).
- [53] Y. Huang, J. Lin, Y. Bando, C. C. Tang, C. Y. Zhi, Y. G. Shi, E. Takayama-Muromachi, D. Golberg, *J. Mater. Chem.* **20**, 1007 (2010).
- [54] A. Du, Y. Chen, Z. Zhu, R. Amal, G. Q. Lu, S. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17354, (2009).
- [55] H. Chen, *Synthesis and Characterization of Bamboo-Like Boron Nitride Nanotubes*, doctoral thesis, The Australian National University (2008).
- [56] Y. Chen, J. Fitz Gerald, J.S. Williams, S. Bulcock, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 260 (1999).
- [57] S. Nakamura, *Gallium nitride : Semiconductors and Semimetals*, editori : J. I. Pankove, T. D. Moustakas, Academic, San Diego, 1998.
- [58] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- [59] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [60] H. Ryssel, I. Ruge, *Ion implantation*, Wiley, New York, 1986.
- [61] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, New York Wiley, New York 1988.
- [62] J. M. Ntep, S. S. Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, R. Triboulet, *J. Cryst. Growth* **207**, 30 (1999).
- [63] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**, 071101 (2009).
- [64] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [65] A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *Chem. Eng. J.* **185**, 1 (2012).
- [66] G. P. Dransfield, *Radiat. Prot. Dosim.* **91**, 271 (2000).

- [67] D. C. Look, B. Claflin, Y. I. Alivov, S. J. Park, *Phys. Status Solidi A* **201**, 2203 (2004).
- [68] J. M. Gil, H. V. Alberto, R. C. Vilao, J. P. Duarte, N. A. de Campos, A. Weidinger, J. Krauser, E. A. Davis, S. F. J. Cox, *Phys. Rev. B* **64**, 075205 (2001).
- [69] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. J. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045504 (2002).
- [70] B. Theys, V. Sallet, F. Jomard, A. Lusson, J. F. Rommeluere, Z. Teukam, *J. Appl. Phys.* **91**, 3922 (2002).
- [71] Y. J. Li, T. C. Kaspar, T. C. Droubay, A. G. Joly, P. Nachimuthu, Z. Zhu, V. Shutthanandan, S. A. Chambers, *J. Appl. Phys.* **104**, 053711 (2008).
- [72] S. J. Jokela, M. D. McCluskey, *Phys. Rev. B* **72**, 113201 (2005).
- [73] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, R. Helbig, *Phys. Rev. B* **66**, 165205 (2002).
- [74] G. A. Shi, M. Saboktakin, M. Stavola, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5601 (2004).
- [75] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Nature Mater.* **6**, 44 (2007).
- [76] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- [77] *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, editor: G.E. Muilenberg, Perkin – Elmer Corporation, Eden Prairie, 1979.
- [78] *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*, editori: C. S. Schnohr, M. C. Ridgway, Springer-Verlag, Berlin, 2015.
- [79] *Neutron and X-ray Spectroscopy*, editori: F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau, E. Lelievre-Berna, J. R. Regnard, Springer, Dordrecht, 2006.
- [80] J. G. Chen, *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1 (1997).
- [81] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca, N. E. Christensen, K. E. Attenkofer, R. C. C. Perera, E. M. Gullikson, J. H. Underwood, D. L. Ederer, Z. Liliental Weber, *Phys. Rev. B* **61**, 16623 (2000).
- [82] J.-H. Guo, L. Vayssieres, C. Persson, R. Ahuja, B. Johansson, J. Nordgren, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6969 (2002).
- [83] R. D. Leapman, P. L. Fejes, J. Silcox, *Phys. Rev. B* **28**, 2361 (1993).
- [84] J.J. Rehr, A.L. Ankudinov, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 131 (2005).
- [85] J.J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).
- [86] M.S. Moreno, K. Jorissen, J.J. Rehr, *Micron* **38**, 1 (2007).

- [87] J. R. MacNaughton, A. Moewes, R. G. Wilks, X. T. Zhou, T. K. Sham, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Y. Chan, W. J. Zhang, I. Bello, S. T. Lee, H. Hofsäss, *Phys. Rev. B* **72**, 195113 (2005).
- [88] D. M. Hoffmann, G. L. Doll, P. C. Ekiund, *Phys. Rev. B* **30**, 6051 (1984).
- [89] B. M. Davies, F. Bassani, F. C. Brown, C. G. Olson, *Phys. Rev. B* **24**, 3537 (1981).
- [90] A. A. Pavlychev, R. Franke, S. Bender, J. Hormes, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2181 (1998).
- [91] T. Hemraj-Benny, S. Banerjee, S. Sambasivan, D. A. Fisher, W. Han, J. A. Misewich, S. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1103, (2005).
- [92] Md. A. Mannan, M. Nagano, T. Kida, N. Hirao, Y. Baba, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 20 (2009).
- [93] D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 71 (1996).
- [94] M. E. Fleet, S. Muthupari, *Am. Mineral.* **85**, 1009 (2000).
- [95] M. Petracic, R. Peter, I. Kavre, L. Li, Y. Chen, L.-J. Fan and Y.-W. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15349 (2010).
- [96] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, M. I. Ng, A. S. Vinogradov, N. Martensson, A. B. Preobrajenski, *Surf. Sci.* **606**, 564 (2012).
- [97] I. Caretti, I. Jimenez, *Chem. Phys. Lett.* **511**, 235 (2011).
- [98] R. D. Carson, S. E. Schnatterly, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 319 (1987).
- [99] X. Gouin, P. Grange, L. Bois, P. L'Haridon, Y. Laurent, *J. Alloys and Compounds* **224**, 22 (1995).
- [100] J.A. Schreifels, P.C. Maybury, W.E. Swartz, *J. Catal.* **65**, 195 (1980).
- [101] X. T. Zhou, T. K. Sham, W. J. Zhang, C. Y. Chan, I. Bello, S. T. Lee, H. Hofsäss, *J. Appl. Phys.* **101**, 013710 (2007).
- [102] E.-C. Lee, Y.-S. Kim, Y.-G. Jin, K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **64**, 085120 (2001).
- [103] C. T. Chen, Y. Ma, F. Sette, *Phys. Rev. A* **40**, 6737 (1989).
- [104] R. Feifel, M. Andersson, G. Öhrwall, S. L. Sorensen, M. N. Piancastelli, M. Tchapyguine, O. Björneholm, L. Karlsson, S. Svensson, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 222 (2004).
- [105] M. Tronc, G. C. King, F. H. Read, *J. Phys. B* **13**, 999 (1980).
- [106] H. Geisler, G. Odorfer, G. Illing, R. Jaeger, H.-J. Freund, G. Watson, E. W. Plummer, M. Neuber, M. Neumann, *Surf. Sci.* **234**, 237 (1990).
- [107] T.-Q. Wu, P. Zhu, J.-C. Tang, Z.-T. Jiang, *Physica B* **403**, 4151 (2008).
- [108] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall, F. Sette, *Phys. Rev. A* **44**, 1848 (1991).

- [109] H. Rabus, D. Arvanitis, M. Domke, K. Baberschke, *J. Chem. Phys.* **96**, 1560 (1992).
- [110] O. Bjorneholm, A. Nilsson, E. O. F. Zdansky, A. Sandell, B. Hernnas, H. Tillborg, J. N. Andersen, N. Martensson, *Phys. Rev. B* **46**, 10353 (1992).
- [111] J. Stohr, R. Jaeger, *Phys. Rev. B* **26**, 4111 (1982).
- [112] J. Stohr, F. Sette, A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1684 (1984).
- [113] T. Saito, M. Imamuraa, N. Matsubayashia, K. Furuyab, T. Kikuchic, H. Shimada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 95 (2001).
- [114] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4*, Van Nostrand, 390 New York, 1971.
- [115] B. Johansson, N. Martensson, *Phys. Rev. B* **21**, 4427 (1980).
- [116] C. D. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, editor : G. E. Muilenberg, Perkin Elmer, Eden Prairie, 1979.
- [117] N. S. Gajbhiye, S. Bhattacharyya, S. M. Shivaprasad, *Mater. Res. Bull.* **43**, 272 (2008).
- [118] R. Feifel, M. Andersson, G. Ohrwall, S. L. Sorensen, M. N. Piancastelli, M. Tchapyguine, O. Bjorneholm, L. Karlsson, S. Svensson, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 222 (2004).
- [119] R. Trehan, Y. Lifshitz, J. L. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 4026 (1990).
- [120] M. S. Moreno, S. Lazar, H. W. Zandbergen, R. F. Egerton, *Phys. Rev. B* **73**, 073308 (2006).
- [121] H. Y. Xiao, X. T. Zu, F. Gao, W. J. Weber, *J. Appl. Phys.* **103**, 123529 (2008).
- [122] E. DelaRosa, S. Sepulveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo, M. Yacaman, *J. Phys. Chem. C* **111**, 8489 (2007).
- [123] G. Gottardi, R. Bartali, V. Micheli, V. Guarnieri, I. Luciu, P. Pu, R. Pandiyan, N. Laidani, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 218 (2011).
- [124] B. J. Coppa, R. F. Davis, R. J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 400 (2003).
- [125] C.L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C.L. Chang, J.H. Guo, *Phys. Rev. B* **70**, 195325 (2004).
- [126] H. Zhou, H.-Q. Wang, X.-X. Liao, Y. Zhang, J.-Ch. Zheng, J.-O. Wang, E. Muhemmed, H.-J. Qian, K. Ibrahim, X. Chen, H. Zhan, J. Kang, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 184 (2012).
- [127] P. J. Moller, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9581 (1999).
- [128] J. G. Chen, B. Frühberger, M. L. Colaianni, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1668 (1996).
- [129] J. Bang, K. J. Chang, *J. Korean Phys. Soc.* **55**, 98 (2009).

POPIS KRATICA I SIMBOLA

AlN	aluminijev nitrid
B _i	borov intersticijski atom
BCN	bor ugljikov nitrid
BN	borov nitrid
<i>c</i> -BN	kubični borov nitrid
<i>h</i> -BN	heksagonalni borov nitrid
<i>r</i> -BN	romboidalni borov nitrid
<i>t</i> -BN	turbostatični borov nitrid
<i>w</i> -BN	wurtzitni borov nitrid
B ₂ O ₃	borov trioksid
CBM	dno vodljive vrpce (<i>eng.</i> conduction band minimum)
E_F	Fermijeva energija (Fermijeva razina)
E_K	kinetička energija
E_P	energija praga
FWHM	širina na polovini maksimuma (<i>eng.</i> full width at half maximum)
GaN	galijev nitrid
GaAs	galijev arsenid
Ga _N	protumjesto galijevog atoma na mjestu dušikovog atoma
Ga _i	galijev intersticijski atom
H _i	vodikov intersticijski atom
HSA	hemisferični sektor analizator energije elektrona (<i>eng.</i> Hemispherical sector analyser)
InN	indijev nitrid
InAs	indijev arsenid
InP	indijev fosfat

N_{Ga}	protumjesto dušikovog atoma na mjestu galijevega atoma
N_i	dušikov intersticijski atom
NEXAFS	Spektroskopska metoda fine strukture apsorpcije rentgenskih zraka blizu rubova ljuski (<i>eng.</i> Near edge X-ray absorption fine structure)
NO	dušikov oksid
MOCVD	metoda metalorganske kemijske parne depozicije (<i>eng.</i> Metalorganic chemical vapour deposition)
MCP detektor	pločasti mikrokanalni (<i>eng.</i> Micro-channel plate) detektor
PEY	parcijalni elektronski doprinos (<i>eng.</i> partial electron yield)
SEM	Pretražni elektronski mikroskop (<i>eng.</i> Scanning electron microscop)
TEM	Tunelirajući elektronski mikroskop (<i>eng.</i> Tunnelling electron microscop)
TEY	ukupni elektronski doprinos (<i>eng.</i> total electron yield)
TFY	ukupni fluorescentni doprinos (<i>eng.</i> total fluorescence yield)
UHV	ultra visoki vakuum (<i>eng.</i> ultra high vacuum)
V_{N}	dušikova praznina
V_{O}	kisikova praznina
V_{Ga}	galijeva praznina
V_{Zn}	cinkova praznina
VBM	vrh valentne vrpce (<i>eng.</i> valance band maximum)
XPS	Spektroskopija fotoelektrona rentgenskim zrakama (<i>eng.</i> X-ray photoelectron spectroscopy)
Zn_i	cinkov intersticijski atom
ZnO	cinkov oksid
Γ	prirodna širina rezonancije (širina na polovini maksimuma Lorentzovog doprinosa rezonanciji)
ϕ	izlazni rad
ω_e	vibracijska konstanta (energijski razmak dvaju susjednih vibracijskih razina)

Životopis

Robert Peter je rođen u Rijeci 1984. godine, gdje završava osnovnu i Srednju školu za elektrotehniku i računalstvo. Diplomirao je u listopadu 2008. godine na studiju matematike i fizike pri Filozofskom fakultetu u Rijeci, čime je stekao titulu profesora matematike i fizike. Od 2008. do 2014. godine je bio zaposlen na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci, na radnom mjestu asistent. Područje znanstvenog istraživanja mu je eksperimentalna fizika kondenzirane materije, te je vezano za elektronske spektroskopske metode koje se baziraju na interakciji rentgenskoga zračenja s različitim materijalima, od poluvodiča i nanostrukture do metalnih slitina i različitih organskih materijala (hidroksiapatit). Od kolovoza 2015. godine radi kao mladi istraživač na projektu „Stjecanje istraživačke i znanstvene izvrsnosti u funkcionalizaciji biomedicinskih materijala“, pri Centru za mikro i nano znanosti Sveučilišta u Rijeci. Koautor je 17 radova u časopisima zastupljenima u *Current Contents*, kao i 3 rada na znanstvenim skupovima.

Popis izabranih radova :

1. R. Peter, A. Bozanic, M. Petravić, Y. Chen, L.-J. Fan, Y.-W. Yang, *J. Appl. Phys.* **106**, 083523 (2009).
2. M. Petravić, R. Peter, L.-J. Fan, Y.-W. Yang, Y. Chen, *Nucl. Instrum. Meth. A* **619**, 94 (2010).
3. M. Petravić, R. Peter, I. Kavre, L. Li, Y. Chen, L.-J. Fan, Y.-W. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15349 (2010).
4. R. Peter, D. Segota, M. Petravic, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 172107 (2011).
5. L. H. Li, M. Petravic, B. C. C. Cowie, T. Xing, R. Peter, Y. Chen, C. Sei, W. Duan, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 191604 (2012).
6. M. Petravic, R. Peter, M. Varasanec, L. H. Li, Y. Chen, B. C. C. Cowie, *J. Vac. Sci. Technol. A* **31**, 031405 (2013).