

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

МИРЈАНА М. МЕДИЋ ИЛИЋ

**Проучавање електронске структуре и  
састава површина вишекомпонентних  
полупроводника  
 $\text{Cd}(\text{Zn})_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}_{1-y}(\text{Se},\text{S})_y$**

докторска дисертација

Београд, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

МИРЈАНА М. МЕДИЋ ИЛИЋ

**Investigation of the electronic  
structure and composition of the surfaces of  
multicomponent semiconductors  
 $\text{Cd}(\text{Zn})_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}_{1-y}(\text{Se},\text{S})_y$**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Ментори:

1. **др Биљана Шљукић Паунковић**, ванредни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

---

2. **др Ивана Радисављевић**, научни саветник  
Институт за нуклеарне науке Винча – Универзитет у Београду

---

Чланови комисије:

1. **др Биљана Шљукић Паунковић**, ванредни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

---

2. **др Ненад Бундалески**, научни саветник  
Институт за нуклеарне науке Винча – Универзитет у Београду

---

3. **др Никола Цвјетићанин**, редовни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

---

4. **др Ивана Стојковић Симатовић**, ванредни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

---

5. **др Бранко Матовић**, научни саветник  
Институт за нуклеарне науке Винча – Универзитет у Београд

---

Датум одбране докторске дисертације: \_\_\_\_\_

**Наслов докторске дисертације:** Проучавање електронске структуре и састава површина вишекомпонентних полупроводника  $\text{Cd}(\text{Zn})_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}_{1-y}(\text{Se},\text{S})_y$

**Сажетак**

Познавање површинске структуре вишекомпонентних II–VI полупроводника и утицаја дуготрајног излагања ваздуху на њу значајно је у технолошком и научном смислу. Резултати добијени у овом раду омогућавају боље разумевање процеса на површини испитиваних система (оксидација, сегрегација и миграција елемената), који су уско повезани са њиховим површинским својствима. Метода фотоелектронске спектроскопије рендгенским зрачењем (XPS) је указала на различит састав испитиваних површина, одступање од стехиометријског састава, али и неуниформност састава по дубини узорака на бази CdTe и ZnTe. Због слабо израженог хемијског помераја линија Cd и Zn у XPS спектру, за одређивање хемијских веза које ови елементи граде, у Тези је успешно примењен нови приступ за моделовање Ожеових линија. Одступање од стехиометријског састава може бити последица површинске морфологије, те је овај утицај детаљно размотрен, али је пре свега последица неуниформности састава испитиваних површина по дубини. Површинске концентрације елемената добијене рутинским приступом квантитативној анализи XPS резултата (коришћењем фактора осетљивости) послужиле су за праћење њихове међузависности и једноставну процену површинског састава, а показано је и да постоји конкуренција процеса оксидације и адсорпције угљоводоника на површини. Ипак, да би се одредио састав специфичне површинске структуре узорака, која није униформна по дубини те примена фактора осетљивости није могућа, у оквиру ове Тезе је развијен модел који полази од „првих принципа“. Применом модела, уз сазнања која је пружила опсежна анализа XPS и Ожеових спектра, утврђен је тачан састав узорака. Одређене су хемијске фазе присутне у свакој од уочене три површинске области – запреминска област, оксидни слој и слој нечистоћа, и процењена је дебљина површинских слојева узорака.

**Кључне речи:** Вишекомпонентни II–VI полупроводници, површинска структура, оксидни слој, фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем (XPS), моделовање Ожеових линија, наелектрисавање површине, атомски фактори осетљивости, анализа неуниформне површинске структуре по дубини, морфологија површина, дебљина површинских слојева.

**Научна област:** Физичка хемија

**Ужа научна област:** Физичка хемија материјала и спектрохемија

**УДК број:** 544.2

**Title of doctoral dissertation:** Investigation of the electronic structure and composition of the surfaces of multicomponent semiconductors  $\text{Cd}(\text{Zn})_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}_{1-y}(\text{Se},\text{S})_y$

**Abstract**

Understanding of the multicomponent II–VI semiconductors surface structure and influence of long term air exposure on it, is a very important question in both, scientific and technological manner. Results presented in this dissertation offers better insight into surface processes of investigated systems (oxydation, segregation and migration of elements), which are closely related to their surface properties. X–ray photoelectron spectroscopy (XPS) reveals different surface structures, variations in stoichiometry and in–depth non–uniform structure of examined samples based on CdTe and ZnTe. Due to poor chemical peak shifts of Cd and Zn lines in XPS spectrum, for chemical bond identification of these elements, the new approach for modeling Auger lines was successfully applied here. Deviation from stoichiometry composition can be a consequence of surface morphology and this influence was considered in detail, but is certainly attributed to non–uniform structure of surfaces in depth. Relative concentrations of elements detected at the surfaces of investigated samples obtained using standard quantitative analysis approach in XPS (using atomic sensitivity factors) served to monitor their correlation and evaluation of surface structure. Furthermore, competition of two surface processes, oxydation and hydrocarbons adsorption, is established. The model based on first principles is developed in this dissertation, in order to determine the specific surface structure of samples, where using of atomic sensitivity factors is not possible. Application of this model, followed by additional results provided by XPS and Auger spectrum analysis, enables determination of exact in–depth sample structures. Chemical bonds present in each of the three surface areas – bulk, oxide and contamination layer, were determined. Samples surface layers thicknesses were also evaluated.

**Key words:** Multicomponent II–VI semiconductors, surface structure, surface oxidation, sample charging, X–ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Auger lines modeling, atomic sensitivity factors (ASFs), in–depth structural analysis of non–uniform samples, surface morphology, surface layers thicknesses.

**Scientific field:** Physical chemistry

**Scientific subfield:** Physical chemistry of materials and spectrochemistry

**UDC number:** 544.2

## Садржај

Увод.....	1
1. Полупроводнички материјали .....	3
1.1 Класификација полупроводника.....	5
1.2 Методе синтезе полупроводничких материјала.....	7
1.2.1 Епитаксијалне технике синтезе.....	7
1.2.2 Синтеза кристала .....	9
1.2.2.а Вертикална Брицманова метода синтезе.....	10
1.3 Основна својства полупроводника типа II–VI допираних прелазним металима. 12	
1.3.1 Примене полумагнетних полупроводника типа Cd,Zn(Mn,Fe)Te(Se,S).....	16
1.3.2 Површинска својства и домени испитивања .....	18
2. Рендгенско зрачење и његова интеракција са материјом .....	21
3. Фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) .....	23
3.1 Изглед XPS спектра и сложени ефекти.....	24
3.1.1 Додатне структуре у спектру.....	25
3.1.2 Атом са више електрона .....	27
3.2 Површинска осетљивост XPS методе .....	28
3.3 Емисија Ожеових електрона побуђена X–зрачењем .....	30
3.4 Шема фотоелектронског спектрометра .....	31
3.5 Анализа резултата XPS мерења .....	34
3.5.1 Квантитативна анализа резултата XPS мерења помоћу фактора осетљивости .....	34
3.5.1.а Постојећи поступци анализе узорака по дубини .....	38
3.5.2 Теоријска анализа XPS спектра на основу „првих принципа“ .....	39
3.5.2.а Двослојни модел примењен на испитиване системе.....	40
3.5.3 Статистичке флукуације при мерењу интензитета XPS линија.....	41
4. Експериментални рад .....	43
4.1 Рендгенска структурна анализа (X-ray Diffraction, XRD).....	43
4.2 Микроскопија атомских сила (Atomic Force Microscopy, AFM).....	43
4.3 Масена спектрометрија секундарних јона мерењем времена прелета (Time of Flight–Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF–SIMS).....	44
4.4 Фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	44
5. Резултати.....	46
5.1 Резултати структурне анализе дифракцијом рендгенских зрака (XRD).....	46
5.2 Резултати AFM мерења површина .....	47

5.3 Резултати XPS мерења.....	48
5.3.1 Прегледни XPS спектри.....	48
5.3.2 Карактеристичне фотоелектронске (XPS) линије.....	49
5.3.3 Ожеове линије.....	54
6. Дискусија.....	59
6.1 Анализа XPS спектра.....	59
6.2 Одређивање састава површина неуниформних по дубини.....	64
6.2.1 Одређивање дебљине оксидног слоја и различитих доприноса Cd–3d <sub>5/2</sub> и Zn–2p <sub>3/2</sub> XPS линијама.....	64
6.2.1.a Утицај морфологије површине на XPS мерења.....	68
6.2.2 Анализа резултата XPS мерења без употребе Вагнерових фактора осетљивости.....	71
6.3 Разматрање утицаја неуниформности дебљине слојева.....	76
7. Закључак.....	79
Литература.....	81
Биографија аутора.....	93

## Увод

Предмет испитивања у оквиру ове дисертације су материјали који припадају класи II–VI полупроводника допираних прелазним металима. Концентрације примесних атома у овим системима су релативно мале, због чега се често зову и “разблажени” магнетни полупроводници. Међу многобројним применама ових у научном и технолошком смислу значајних материјала, могу се посебно издвојити оне у области детекције зрачења, соларних ћелија и оптоелектроници. Хемијска и електронска површинска својства испитиваних материјала су уско повезана са великим бројем примена. На површинску структуру материјала могу, између осталог, снажно утицати врста и концентрација примеса, које у неким случајевима сегрегирају на површини или имају тенденцију мигрирања ка унутрашњости материјала [1], дуготрајно излагање ваздуху, оксидација. Бројне експерименталне и теоријске студије су посвећене површинама тернарних II–VI полупроводника [2], [3], док су површинска својства одговарајућих квартернарних система, укључујући ефекте изложености ваздуху, слабо испитана [4], [5]. Вишекомпонентни II–VI полупроводници имају значајно место у производњи детектора радијације и оптоелектронских уређаја, где је врло битан квалитет самог материјала, али и његова површинска структура [6]. Како би се функционална својства уређаја одржала у што дужем временском периоду потребно је установити оптималну комбинацију корака у циљу пасивизације површине полупроводничког материјала [7]–[9]. Тачан поступак који би дао жељене резултате још увек није недвосмислено установљен [10]–[13]. Са друге стране, независно од поступка припреме површине, функционалност детектора се може мењати током времена, што је такође био подстицај да се у овом раду испита утицај дуготрајног излагања ваздуху и амбијенталним условима на површине испитиваних узорака. Разумевање процеса формирања оксида, сазнања о њиховој структури и саставу, али и познавање дебљине слоја оксида, кључно је за постизање дуготрајне функционалне стабилности при раду уређаја. Ово питање је, због опречних резултата [7], [8], [14]–[16] и даље недовољно разјашњено, те су додатна сазнања у том смислу врло значајна. У овом раду је велика пажња посвећена управо одређивању састава оксидне фазе на површини узорака, што би могло значајно да допринесе разјашњењу механизма оксидације на површинама ових материјала.

Сви резултати и закључци у овом раду проистекли су из вишегодишњег рада у оквиру Групе за локалне структуре и кластере Института за нуклеарне науке Винча и сарадње са колегама из Центра за физику и технолошка истраживања (*CEFITEC*) са Универзитета Нова у Лисабону (*Nova de Lisboa*).

Циљ овог рада је детаљно испитивање сложене електронске и површинске структуре испитиваних узорака, ради бољег разумевања њихових површинских својстава и процеса који се одигравају на површини, током дуготрајног излагања ваздуху и амбијенталним условима. Као основна експериментална техника, која у том смислу пружа веома значајне информације, коришћена је фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем, а сазнања су допуњена и анализом Ожеових линија, рендгенском структурном анализом, микроскопијом атомских сила и масеном спектрометријом секундарних јона. Почетна претпоставка по којој су површине узорака униформне, је на основу промене површинског састава услед јонског распршивања површина узорака оповргнута, те услов униформности у опсегу информационе дубине технике није задовољен. Ово сазнање је указало на немогућност примене рутинског квантитативног приступа коришћењем Вагнерових фактора осетљивости, код узорака испитиваних у овом раду. Даљи ток испитивања је подразумевао излазак из стандардних оквира што је било пресудно за развој модела представљеног у овом



раду. Модел полази од „првих принципа“ и на релативно једноставан начин омогућава анализу узорака по дубини, не занемарујући при томе разлике у слабљењу сигнала при проласку кроз различите слојеве, што се при рутинском приступу не разматра. Јединствене могућности технике фотоелектронске спектроскопије уз употребу модела, омогућавају одређивање тачног састава, односно хемијских фаза присутних у свакој од три уочене различите површинске области и процену дебљина површинских слојева узорака. Утицај морфологије површине на измерени XPS сигнал је сагледан кроз зависност информационе дубине од локалних нагиба, те је и овај важан фактор сада могуће узети у обзир при анализи, када се покаже да је тај утицај значајан.

Упркос распрострањеној примени C-1s XPS линије као референтне, њен положај на енергијској оси веома често није поуздан. Додатно, током експерименталног рада је уочено присуство наелектрисавања површине испитиваних узорака, због чега је при идентификацији хемијских фаза у овој Тези акценат стављен управо на употребу релативних положаја спектралних линија и модификованог Ожеовог параметра. У циљу идентификације хемијских фаза које граде елементи Cd и Zn, код којих је хемијски померај слабо изражен, по први пут у овом раду је примењен нови приступ током фитовања Ожеових спектра. Ово је значајно и због тога што је пружио додатне информације при одређивању хемијске фазе оксидног слоја на површини узорака.

Праћење међузависности површинских концентрација елемената указује да је понашање површина испитиваних вишекомпонентних II–VI полупроводника, у складу са општим законитостима процеса адсорпције. У амбијенталним условима, површина је изложена различитим гасовима (као што су O<sub>2</sub> и водена пара) који могу допринети образовању оксида. Такође је утврђена директна зависност између оксидације и адсорпције угљоводоника, два конкурентна процеса који се одвијају на површинама испитиваних узорака приликом излагања ваздуху.

Теза је подељена у неколико целина. У првој глави су сагледана основна и површинска својства испитиваних материјала, представљене су најчешће коришћене методе синтезе и дате су актуелне области примене, са освртом на пожељна својства материјала.

Тема друге главе је интеракција рендгенског зрачења са материјом и ефекти који се при томе јављају, а који се користе у различитим експерименталним методама.

Као основна експериментална техника, коришћена при испитивању у овом раду, фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем је детаљно представљена у глави три. Посебно поглавље у оквиру ове главе је посвећено рутинском приступу квантитативној анализи, постојећим поступцима анализе по дубини, и приступу који је водио развоју модела у овом раду за потребе испитивања специфичне површинске структуре узорака.

У главама четири и пет су дате коришћене експерименталне технике и представљени су експериментални резултати.

Глава шест је посвећена дискусији и представља централно место у докторској дисертацији, где се након детаљне анализе XPS спектра, описују све установљене специфичности узорака које су успешно узете у обзир кроз развој модела за анализу састава из „првих принципа“. Најважнији допринос модела је могућност одређивања тачног састава узорака по дубини, односно састава сваке од три различите области и дебљине слојева оксида и органских нечистоћа. У закључку су сумарно приказани сви добијени резултати.

# 1. Полупроводнички материјали

Поуздано се може рећи да је откриће различитих својстава и могућности примене полупроводничких материјала [17] довело до веома значајне прекретнице у науци, а затим и у покретачкој сили научних испитивања, технологији. Због тога, примене полупроводника од момента њиховог открића до данашњег дана имају тенденцију сталног раста [18], [19], тако да су се са елементарних полупроводника (као што су силицијум и германијум) прошириле и на бинарна, тернарна и вишекомпонентна полупроводничка једињења.

Теорија енергијских зона [20] значајно је утицала на физику чврстог стања и омогућила квалитативно и квантитативно разумевање својстава полупроводника засновано на проучавању енергијских стања електрона у кристалној решетки. Ова теорија се обично заснива на једноелектронској апроксимацији, у оквиру које се електрон посматра унутар поља потенцијала свих атома у систему [17]. Електронска стања изолованог атома и кристала се разликују јер у кристалној решетки, која садржи око  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  атома, долази до цепања атомских нивоа, на већи број нивоа са енергијама које су померене у односу на атомске, што доводи до формирања енергијских зона. Карактеристике формираних зона тако зависе од врсте и јачине хемијских веза између атома и њиховог распореда у кристалној решетки [21], а својства полупроводника зависе и од структуре и од броја валентних електрона по примитивној ћелији.

У валентној зони полупроводника, на апсолутној нули, су сва стања попуњена и она представља највишу попуњену енергијску зону полупроводника. Прва наредна енергијска зона, која је уједно и најнижа непопуњена зона, је проводна зона. Услед пораста температуре електрони се ексцитују из валентне у проводну зону, где постају покретни. Ове две зоне су раздвојене енергијским опсегом који се обично назива енергијски процеп,  $E_g$  (или забрањена зона) у коме нема стања која електрони могу да заузму [21]. Прорачуни кондензованих система су крајње сложени, јер је концентрација електрона у њима реда величине  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Они су типичан пример тзв. вишечестичног проблема, за који је немогуће добити тачно решење, због чега се у прорачуне уводе различите апроксимације, као што је горе поменута једноелектронска.

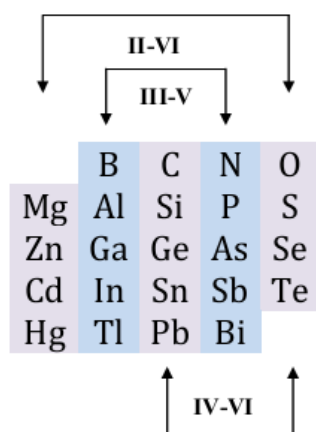
На основу специфичне електричне отпорности (проводности), материјали се обично деле на: изолаторе ( $\sigma < 10^{-10} \text{ } \Omega\text{cm}$ ), проводнике ( $\sigma > 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) и полупроводнике ( $10^9 < \sigma < 10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) [17]. Једно од важних својстава полупроводника је изразита зависност њихове специфичне електричне проводности од концентрације и врсте примесних атома који стварају тзв. примесне енергијске нивое у полупроводнику и на тај начин битно мењају њихова својства. Због тога се примесе наменски додају материјалу (процес познат као допирање), при чему се добијају примесни полупроводници. Примесе чије присуство у материјалу није пожељно, називају се нечистоће. Поменута подела материјала може да се повеже и са ширином енергијског процепа. Код проводника ова зона не постоји, а код изолатора је она веома широка. Релативно мали енергијски процеп ( $E_g \leq 3.5 \text{ eV}$ ) обично се узима као карактеристика полупроводника, јер омогућава да се променом спољашњих услова (температура, присуство поља итд.) или додавањем примеса утиче на њихову проводност (табела 1.1). Битна разлика између проводника и полупроводника се огледа и у томе што је природа проводности класичних проводника искључиво електронска, док код полупроводника у провођењу, осим електрона могу да учествују и шупљине. Полупроводници се могу разликовати и по зависности енергије зона од таласног вектора,  $E(\vec{k})$ , на основу које енергијски процеп може бити директан или индиректан. Код полупроводника са директним енергијским процесом електрон са врха валентне зоне може

услед апсорпције фотона прећи на дно проводне зоне, без промене импулса (таласног вектора), док је у случају материјала са индиректним енергијским процепом за овај прелаз потребна промена импулса и учешће фонона, због чега су ови прелази мање вероватни.

Основни разлог великог интересовања за примесне полупроводнике је управо могућност контроле величине енергијског процепа, чиме се утиче на проводљивост и спектралну област у којој ће се материјал користити нпр. за израду оптоелектронских елемената. Оптоелектронски елементи могу оптички сигнал претварати у електрични (фотодиода, фототранзистор, фотоотпорник) или обрнуто (LED, LD) [22]. Пожељно је да се за израду оптоелектронских елемената користе полупроводници са директним енергијским процепом као што је галијум арсенид, док за транзисторе и друге елементе интегрисаних кола могу да се користе и полупроводници са индиректним енергијским процепом, као што је силицијум. Допирањем се такође може утицати и на параметре решетке, што је значајно када је за примену одређеног уређаја важно да се подесе структурни параметри активног филма и супстрата.

## 1.1 Класификација полупроводника

Већина полупроводника у практичној употреби је неорганског порекла и они су веома детаљно проучавани. Тек последњих двадесетак година органски полупроводници добијају на значају, а проучавање њихових својстава и могућности примене је једна од научних области која се најбрже развија у свету. Један од начина класификације неорганских полупроводника је на основу периодног система елемената (слика 1.1), и тада они могу бити елементарни или полупроводничка једињења. Велика већина и елементарних полупроводника, и полупроводничких једињења, има кристалну структуру [4]. Полупроводничке легуре могу да се добију комбиновањем и сједињавањем полупроводничких елемената и једињења. Постоје и аморфни полупроводници, а највише проучаван и коришћен је аморфни хидрогенизовани силицијум  $a\text{-Si:H}$ . Проблем који се јавља код аморфних полупроводника је одсуство периодичне кристалне структуре што доводи до формирања стања око врха валентне и дна проводне зоне (тзв. репови зона), која се понашају као клопке за носиоце наелектрисања. Циљ додавања водоника јесте управо пасивизација ових стања [18], [23].



*Слика 1.1. Сликвити приказ класификације полупроводничких једињења помоћу периодног система елемената.*

*Елементарни полупроводници IV* групе периодног система елемената C, Si, Ge и Sn кристалишу по дијамантској структури, али им се проводљивост веома разликује. Међу њима су силицијум и германијум типични полупроводници, а њихова примена у микро- и оптоелектроници је веома раширена и битна. Легура Si и Ge је полупроводник код ког је, захваљујући германијуму, постало могуће утицати на ширину енергијског процепа и такође има дијамантску структуру [18].

*Елементарним полупроводницима VI* групе припадају селен и телур са карактеристичном тригоналном ланчаном структуром. У комбинацији са одговарајућим елементима, они могу да граде и аморфне полупроводнике [18].

*Полупроводници типа III-V* су једињења елемената треће и пете групе периодног система елемената и сви имају сфалеритну структуру, осим нитрида који су стабилни у вурцитној структури (хексагонална структура, врло слична цинк сулфидној) [24]. Неки од нитрида као што су BN и GaN могу као метастабилна једињења да постоје и у сфалеритној

структури. III–V једињења су нашла широку примену у оптоелектроници за израду фотоемитијућих (LED) и ласерских диода [18]. У скорије време интензивно се испитују дводимензионалне (2D) структуре засноване на хетеро–спојевима графена и 2D–TMDCh (*Transition metal di–chalcogens*) као што су MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> итд, на подлози од хексагоналног BN (hBN) [25].

*Полупроводницима типа II–VI* припадају ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe и HgTe са сфалеритном структуром и CdS, CdSe и MgTe који имају вурцитну структуру [24]. Већина ових једињења може под одређеним условима да формира метастабилну фазу и по другој од две поменуте структуре, док су у случају ZnS обе структуре стабилне. Од полупроводничких легура из ове класе једињења стандардну примену има (Hg,Cd)Te као детектор зрачења у средњој инфрацрвеној области електромагнетног спектра, CdTe као детектор нуклеарног зрачења и у соларним ћелијама, као и различите Cd(Zn)Te(Se,S) комбинације које се користе у LED и ласерским диодама, а CdS и CdSe наночестице у колоидним растворима који служе за израду LED и соларних ћелија [18].

*Полупроводници типа IV–VI* са структуром камене соли (NaCl) међу којима су PbS, PbSe, PbTe и SnTe претежно се користе као извори и детектори ИС зрачења [26].

**Табела 1.1.** Вредности енергијског процена неких полупроводничких материјала на температури од 300 K [17].

Материјал	Si	Ge	GaN	ZnS	ZnSe	ZnTe	GaAs
<b>E<sub>g</sub> [eV]</b>	1.11	0.66	3.3	3.56	2.67	2.39	1.43
Материјал	CdTe	HgTe	CdS	CdSe	PbS	PbSe	PbTe
<b>E<sub>g</sub> [eV]</b>	1.43	0	2.5	1.74	0.37	0.23	0.3

## 1.2 Методе синтезе полупроводничких материјала

Кристализација је најважнији процес који се одвија при добијању чврстих супстанци у чистом облику. Механизам кристализације карактеришу три основна корака: достизање презасићености, нуклеација (најважнији корак који знатно утиче на каснији раст кристала) и раст кристала. Нуклеација и раст кристала се могу одвијати из растопа, раствора, гасовите фазе као и из чврстог раствора. Фазе процеса кристализације се могу описати помоћу различитих теоријских приступа. Кристализација започиње нуклеацијом која може бити хетерогена ако се одиграва на честицама нечистоћа или другим несавршеностима, или хомогена ако се клице кристализације стварају спонтано. Процес се наставља растом и(или) стапањем различитих нуклеуса, а завршава формирањем кристала. Енталпија формирања CdTe из елемената,  $\Delta H$ , се креће од  $-101.81$  до  $-125.54$  kJ, а Гибсова (Gibbs) слободна енергија,  $\Delta G$ , од  $-99.56$  до  $-94.40$  kJ. Ове граничне вредности су израчунате за опсег температура од 0 до 450 °C, што је температура блиска тачки топљења телура [4]. У пракси се дешава да, упркос негативној вредности Гибсове слободне енергије, не дође до спонтаног тока реакције, па је услов  $\Delta G < 0$  потребан, али не и довољан за кристализацију. Енергија потребна за почетак кристализације може бити доведена систему у виду топлотне, механичке или електромагнетне енергије, а пошто је реакција нуклеације егзотермног карактера (каталитичка), њен ток је након овога тешко контролисати. Количина енергије потребна за почетак реакције зависи од великог броја параметара, тако да ју је тешко предвидети теоријски. Управо су одређивање почетне енергије и контрола реакције две основне потешкоће при синтези материјала. За разлику од нуклеације, процес раста кристала се обично може добро описати теоријски [27].

У току процеса раста кристала, у кристалној решетки се могу формирати различити тачкасти, линијски, површински или запремински дефекти. Сопствени тачкасти дефекти кристалне решетке су ваканције (шупљине) и интерстиције. Ваканције су места на којима у решетки недостају атоми, док су интерстиције дефекти који се јављају смештањем атома на положаје између атома који су у кристалној решетки правилно распоређени. Енергија потребна за формирање ваканција је обично два до четири пута мања него енергија потребна за формирање интерстиција, тако да се у металима, у топлотној равнотежи, концентрација интерстиција може занемарити у односу на концентрацију ваканција [18].

Квалитет добијеног материјала у великој мери зависи од квалитета полазних компонената, као и од изабране методе синтезе. Једна од подела метода синтезе је према агрегатном стању из којег се кристализација одвија. По том основу разликујемо синтезу из растопа, синтезу из раствора, синтезу из гасовите фазе (сублимацијом или хемијским напаривањем) и синтезу из чврсте фазе. Различите методе синтезе су детаљно описане у литератури [4], [18], а свака од њих има своје предности и недостатке.

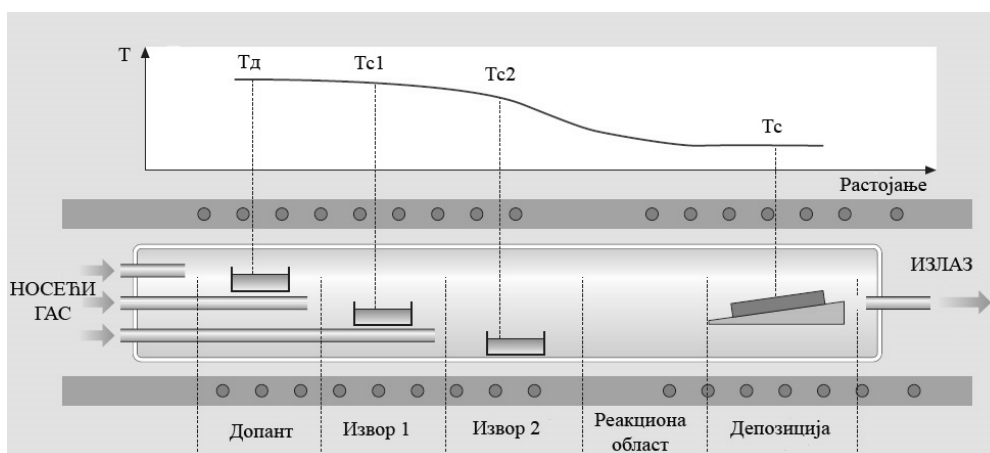
### 1.2.1 Епитаксијалне технике синтезе

Као и већина других, широкозонски полупроводници типа II–VI (слика 1.4) се често користе у облику танких филмова, који се углавном добијају епитаксијалним растом. Епитаксија је процес оријентисаног раста слоја, чија кристална структура задржава структуру подлоге. Она се може одвијати из течне фазе (*Liquid-Phase Epitaxy*) и из парне фазе (*Vapor-Phase Epitaxy*).

Осим стандардне епитаксије из парне фазе, често се користе и епитаксија са врућим зидовима (*Hot-Wall Epitaxy*), метало–органска депозиција из гасне фазе (*Metal–Organic Chemical Vapor Deposition*), епитаксија молекулским снопом (*Molecular-Beam Epitaxy*),

метало–органска епитаксија молекулским снопом (*Metal–Organic Molecular–Beam Epitaxy*) и епитаксија атомског слоја (*Atomic–Layer Epitaxy*). Свака од метода има своје предности и мане, а која ће се од њих користити зависи од материјала који се синтетише и жељених својстава танког филма који се синтетише [28].

Стандардна епитаксија из парне фазе се веома често користи за епитаксијални раст филмова широкозонских полупроводника типа II–VI, због тога што је парцијални притисак градивних елемената релативно висок. Шема уређаја који се користи при овој врсти синтезе је приказана на слици 1.2. Танки филмови се формирају депозицијом атома из гасовите фазе, а на основу механизма по коме се процес одвија, разликују се хемијска и физичка депозиција. Преко параметара, као што су температура, притисак и брзина протока носећег гаса може да се утиче на састав и кристаличност материјала [18].



Слика 1.2. Шематски приказ уређаја за стандардну епитаксију из парне фазе.

Епитаксија у пећи са врућим зидовима се одвија при контролисаном температурском градијенту у области између извора и подлоге за напаривање (често и температура подлоге може да се контролише) чиме се контролише брзина којом атоми стижу на подлогу и услови раста филма на њој. Она има низ предности у односу на остале поменуте методе епитаксијалног раста из гасовите фазе: релативно је једноставна и јефтина, не захтева ултра–високи вакуум (од  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$  Pa), омогућава добијање филмова са високим степеном кристаличности, а стехиометрија се може контролисати током раста слојева [18].

Епитаксија молекулским снопом је метода која омогућава синтезу веома чистих висококвалитетних полупроводничких једињења. У основи се ради о напаривању у условима ултра–високог вакуума, које укључује реакцију термализованих молекула са монокристалном подлогом, загрејаном до температуре која омогућава епитаксијални раст хомогеног и квалитетног филма [29].

Епитаксија атомског слоја је метода депозиције из гасовитог стања која је специфична по томе што омогућава прецизну контролу дебљине филма и прекид адсорпције након формирања атомског монослоја [18].

### 1.2.2 Синтеза кристала

Растом из течне, чврсте или гасовите фазе могу се добити кристали, као што је кристал CdTe приказан на слици 1.3. Квалитетни кристали су веома значајни за многе примене у електронским уређајима (интегрисана кола, детектори зрачења, соларне ћелије). Опсежним испитивањима и дугогодишњом праксом су постигнута значајна побољшања униформности својстава, термалне стабилности, репродуктивности, контроле нечистоћа и примеса приликом добијања кристала [4], [18], [29], [30].



Слика 1.3. Кристал кадмијум телурида [31].

*Синтеза из раствора* је поступак синтезе, који омогућава да се стехиометријске количине елемената неопходних за синтезу мешају на једноставан начин. Осим што је једноставна, она се показала као врло погодна и за превазилажење тешкоћа које прате неке друге процесе синтезе, као што је нежељено уношење нечистоћа код метода које захтевају високе температуре. Међутим, током синтезе из раствора се може десити да услед високе вредности топлоте неке од реакција дође до изненадног пораста температуре и притиска и знатног прегревања система [4].

Хидротермална синтеза је метода синтезе која користи водене растворе соли одговарајућих компоненти. Она се показала као веома добра за синтезу неких нискотемпературских фаза. Пошто се синтеза одвија у затвореном систему, лако је остварити жељене услове и контролисати оксидацију. За синтезу масивних кристала често се користи и метода рекристализације [4].

Метод *синтезе из гасовите фазе* омогућавају превазилажење неких ограничења која се јављају при синтези из раствора и омогућава прецизнију контролу стехиометрије. Хемијски транспорт гаса (*Chemical Vapor Transport*) и физички транспорт гаса (*Physical Vapor Transport*) су методе раста кристала из гасовите фазе које се обично одвијају на нижим температурама, што омогућава да се избегну евентуални фазни прелази и уношење нежељених примеса. Подела на ове две категорије потиче од тога што транспорт гаса кроз ампулу може бити заснован на хемијским или физичким принципима [18].

Метода “путујућег грејача“ (*Traveling Heater Method*) је једна варијанта синтезе из раствора која се често користи при синтези бинарних и тернарних полупроводничких једињења (CdTe, CdZnTe). Током овог релативно једноставног поступка, полазни поликристални материјал се постепено раствара (што се постиже одговарајућим градијентом температуре), почевши од области уз монокристалну клицу, па се истопљена зона помера („путује“) одговарајућом брзином која омогућава раст монокристала [18].



	Епитаксијални раст					Синтеза масивног кристала					
	LPE	VPE	HWE	ALE	MOCVD	MBE	CVT	PVT	Хидротермална	Брицманова	
ZnS	•	•		•	•	•	•	•			
ZnO					•	•	•		•		
ZnSe	•	•	•	•	•	•	•	•		•	
ZnTe	•	•	•	•	•	•	•	•		•	
CdS		•	•	•	•	•	•	•		•	
CdSe		•	•	•	•	•	•	•		•	
CdTe		•	•	•	•	•	•	•		•	

Слика 1.4. Преглед метода синтезе које се најчешће користе код полупроводника типа II–VI.

Брицманова метода и метода градијентног замрзавања припадају синтези из растопа која се успешно користи за добијање монокристала и поликристала. Метода Чохралског је такође синтеза из растопа и једна је од најраспрострањенијих метода за добијање кристалних полупроводничких материјала (поготово Si, али и GaAs и InP). Међутим метода Чохралског се ретко користи за синтезу полупроводника типа II–VI због већ поменутог високог напона паре и изражене корозивности елемената који граде ова једињења.

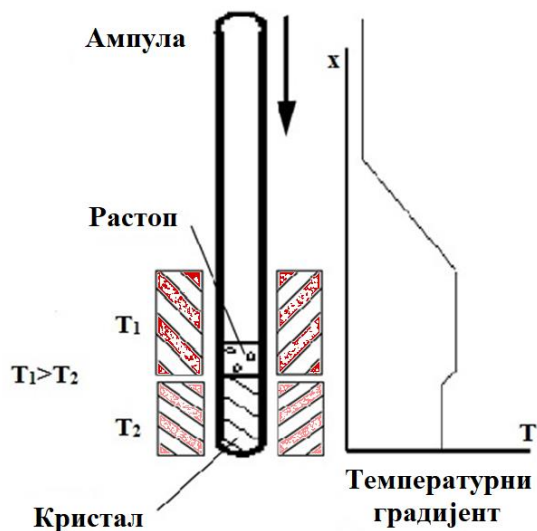
Брицманова метода је типичан пример синтезе из растопа. Код ове методе се растоп формира у ампули и креће споро кроз пећ конструисану тако да обезбеђује одговарајући температурски градијент, а до кристализације долази у области у којој је температура блиска тачки топљења материјала. Брицманова метода се доста често користи за синтезу полупроводника типа II–VI као што су CdTe, ZnTe и ZnSe, првенствено због једноставности апаратуре и поступка синтезе, али и због могућности добијања монокристала жељене величине и квалитета. Зависно од тога да ли се користи вертикална или хоризонтална пећ, Брицманова метода може да буде хоризонтална и вертикална [29].

Метода градијентног замрзавања је заснован на истом принципу као Брицманова, али су у овом случају ампула и пећ стационарни, а температура се постепено смањује, уз одржавање константног температурског градијента. Одступање од стехиометрије у растопу је неизбежно, али је пожељно контролисати је током раста кристала, јер она значајно утиче на структурна и друга својства кристала полупроводничких једињења [32].

### 1.2.2.a Вертикална Брицманова метода синтезе

За синтезу кристала  $Cd_{(1-x)}M_xTe$  ( $M=Mn, Fe, Ni$ ) високе чистоће најчешће се користи вертикална Брицманова метода. Растворљивост прелазних метала у CdTe је доста мала и да би се очувала сфалеритна структура обично је потребно да удео прелазног метала,  $x$ , буде мањи од 0.1 [4]. На слици 1.5 је приказана основна шема апаратуре за синтезу  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  двостепеном методом Брицмана при високом притиску [33]. Синтеза се врши у атмосфери инертног гаса, најчешће аргона, при притисцима између 1 и 15 МПа, да би се ограничило испаравање компонената са високим напонам паре, пре свега Cd. Потпуно спречавање континуираног губитка лако испарљивог Cd у току процеса синтезе није могуће, због чега растоп током времена постаје обогаћен телуром. Посебна пажња се посвећује избору материјала ампуле да би се избегла непожељна контаминација растопа. Пошто кварц од кога

се обично прави ампула може бити извор кисеоника, он се превлачи слојем угљеника, или се за израду ампуле користи порозни угљеник.



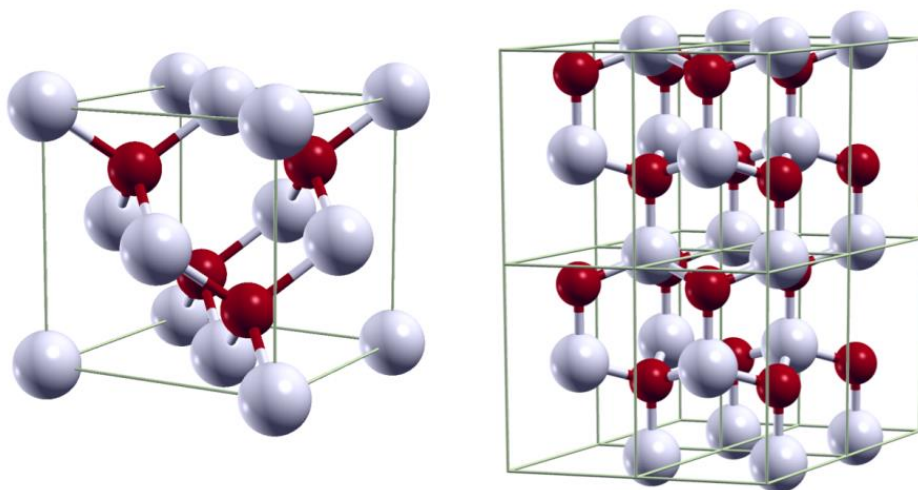
Слика 1.5. Шема апаратуре за синтезу вертикалном Брицмановом методом.

Поступку синтезе  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  претходи синтеза  $CdTe$  (на  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $ZnTe$  (на  $980\text{ }^\circ\text{C}$ ) из чистих елемената у стехиометријском односу, а затим се добијена једињења пречишћавају и млевењем преводе у прах. Током првог ступња синтезе кристал  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  расте при притиску аргона од  $5\text{ MPa}$ , уз брзину извлачења ампуле са растопом од  $15$  до  $20\text{ mm/h}$ . Током другог ступња притисак аргона се креће између  $2$  и  $8\text{ MPa}$ , брзина извлачења ампуле је од  $1$  до  $6\text{ mm/h}$ , а брзина раста кристала је процењена на око  $3\text{ mm/h}$ . На овај начин се добија поликристални материјал  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  са честицама величине од  $10$  до  $200\text{ nm}^3$ . Уочено је да смањење брзине извлачења ампуле доводи до формирања крупних монокристалних блокова, док притисак аргона утиче на униформност састава, тако да је код узорка добијених на притиску мањем од  $6\text{ MPa}$  знатно израженија нехомогеност састава материјала. Након синтезе, узорак се наизменично загрева ( $750\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ ) и хлади различитом брзином, чиме се хомогенизује структура и остварује равномерна расподела различитих својстава кроз читаву запремину узорка. Узорци припремани директним мешањем елементарних компонената имају проводност  $n$ -типа, док су узорци добијени овде описаним поступком, са међузораком у ком се синтетишу  $CdTe$  и  $ZnTe$ , полупроводници  $p$ -типа. На овај начин је потврђен изразит утицај поступка синтезе на својства добијеног материјала [30].

Брицманова метода синтезе коришћена је и при добијању узорка који се испитују у овој Тези [34]. Као полазне супстанце при синтези су коришћена одговарајућа бинарна једињења  $CdTe$ ,  $ZnTe$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $ZnSe$ ,  $MnTe$  и  $FeTe$ . Њихове тачно одређене стехиометријске мешавине са концентарцијом катјонских примеса у интервалу  $0 < x < 0.15$  и анјонских примеса  $0 < y < 0.11$ , су загреване у ампули до температуре од  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  у току  $24\text{ h}$  како би се у потпуности истопиле. Ампула се креће кроз пећ брзином од  $1.5\text{ mm/h}$ , а градијент температуре у области раста кристала је  $\sim 20\text{ }^\circ\text{C/cm}$ . Када врх ампуле достигне температуру испод  $80\text{ }^\circ\text{C}$  раст кристала је завршен. Након овога кристали се секу на дебљину од  $\sim 1\text{ mm}$  и механички полирају, а затим се секу на комаде димензија  $10\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ .

### 1.3 Основна својства полупроводника типа II–VI допираних прелазним металима

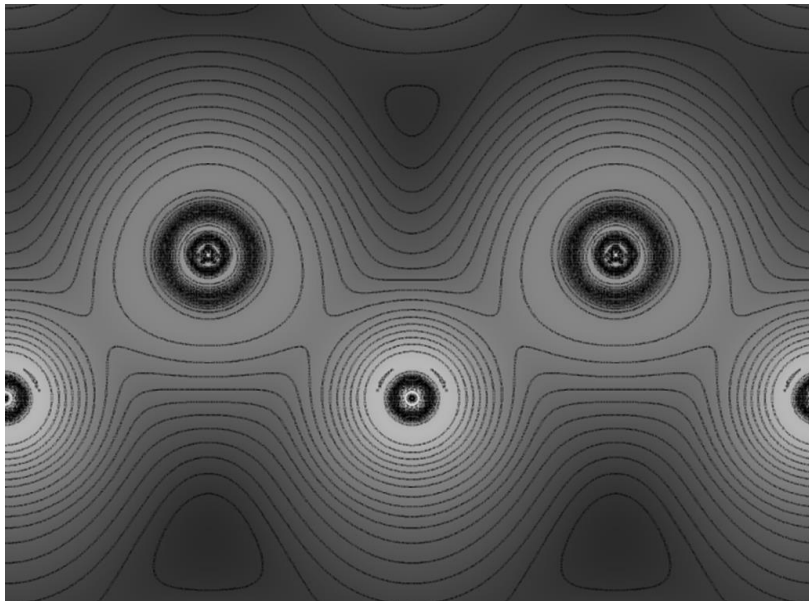
Широкозонски полупроводници типа II–VI су врло значајни материјали са широком применом. Полумагнетним полупроводницима се обично називају класични полупроводници допирани прелазним металима, чији атоми (Mn, Fe...), поседују магнетне моменте. Пошто су концентрације примесних атома релативно мале, ови системи се често зову и “разблажени“ магнетни полупроводници, што не мора да се односи и на карактеристике магнетне интеракције у њима. Због својих интересантних оптичких, магнетних и електронских својстава, CdTe допиран прелазним металима се већ пет деценија изучава као врло значајан II–VI полумагнетни полупроводник. На атмосферском притиску CdTe кристалише по кубној сфалеритној (цинк сулфидној или цинк бленде) структури са просторном групом  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ ). Ову структуру чине две површински центриране кубне решетке које су измештене једна у односу на другу за четвртину вредности главне дијагонале, а сваки атом се налази у тетраедарском окружењу четири атома друге врсте на растојањима од  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$  (слика 1.6). Вредност параметра решетке  $a$  јако зависи од стехиометрије, а вредност која се сматра стандардном за CdTe на собној температури износи 6.481 Å.



Слика 1.6. Јединична ћелија сфалеритне (лево) и вурцитне кристалне структуре (десно); црвеном бојом су означени атоми Cd, а белом атоми Te [35].

Хемијска веза између кадмијума, елемента IIb групе периодног система елемената, и телура, који припада VIa групи, има мешовити јонско–ковалентни карактер. Јонски карактер везе је израженији него код III–V једињења због знатно веће разлике електронегативности елемената VIa и IIb групе, што утиче на просторну расподелу густине наелектрисања приказану на слици 1.7. Изражен јонски карактер везе доводи до јаче интеракције валентних електрона и атома кристалне решетке, због чега је енергијски процеп код ових једињења шири него код полупроводника са чистом ковалентном везом приближно исте моларне масе. Ово утиче на физичка својства CdTe, али и на раст кристала, јер израженији јонски карактер везе доводи до више температуре топљења,  $T_m$ , и ниже топлотне проводљивости. Топлотна проводљивост CdTe је релативно ниска и износи  $55 \text{ mWcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , што отежава контролу

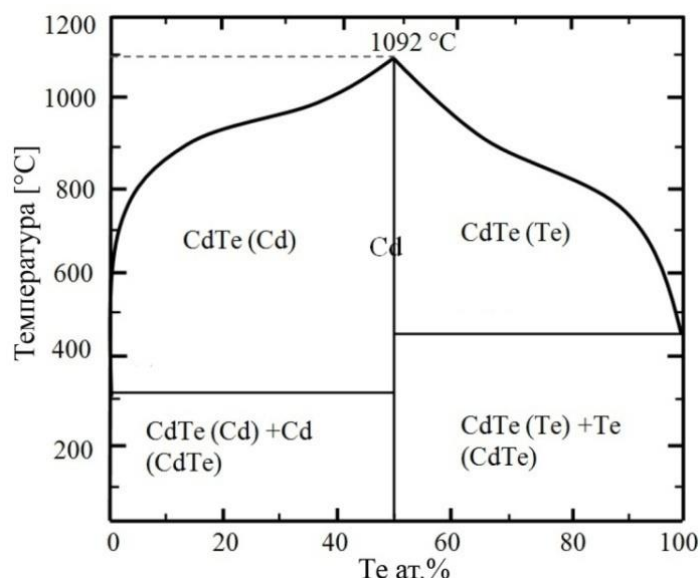
границе између чврсте и течне фазе, у случају синтезе из растопа и раста из гасовите фазе [27].



*Слика 1.7. Расподела густине валентних електрона у CdTe у кристалографској равни (110) израчуната ab initio методом у програмском пакету WIEN2k [36], [37].*

Такође се показало, да са порастом јонског карактера везе опада енергија формирања ваканција, које су један од основних структурних дефеката код полупроводничких једињења. Мада структурни дефекти материјала не мењају знатно стехиометрију, они имају снажан утицај на електрична, оптичка и транспортна својства кадмијум телурида. Код једињења са мешовитом хемијском везом са израженим јонским карактером, као што су системи Cd(Zn)Te(Se,S) постоји и могућност кристализације по хексагоналној вурцитној структури [38].

Прецизно познавање фазног дијаграма кадмијум телурида у зависности од притиска, температуре и састава, је од суштинског значаја за контролу раста кристала. Утицај укупног притиска на границу фаза је занемарив за притиске до неколико бара, због чега је дијаграм температура–састав применљив у широком опсегу услова. Чист CdTe стехиометријског састава (Cd:Te=1:1) има тачку топљења на 1092 °C, али чак и мала одступања од стехиометрије доводе до истовремене појаве чврсте и течне фазе, која може бити богата Cd, или Te, у зависности од састава. У области веће концентрације Cd, солидус крива испод које постоји само чврста фаза, је на 322 °C, а у области веће концентрације Te на 450 °C, у складу са тачкама топљења ових елемената. Фазни дијаграм приказан на слици 1.8, указује да је могућ раст кристала комбиновањем компоненти у широком опсегу концентрација [39].



**Слика 1.8.** Фазни дијаграм температура–састав кадмијум телурида. Преузето уз дозволу издавача Elsevier–оригинално дело аутора [39].

CdTe је полупроводник са директним енергијским процепом ширине од око 1.6 eV на врло ниским температурама, а на собној температури његова ширина је око 1.45 eV (табела 1.1). Зонска структура CdTe је испитивана различитим нумеричким (теорија функционала густине наелектрисања, метода псеудопотенцијала итд.) и експерименталним методама, и добро је позната. Ширина енергијског процепа CdTe зависи од температуре, и до 1000 K та зависност може да се прикаже изразом [40]:

$$E_g(T) = 1.5860 - 5.9117 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^2}{(T+160)} \quad (1.1)$$

Мерења у условима изотермалне компресије су омогућила добијање општијег израза, који узима у обзир и зависност од спољашњег притиска [41]:

$$E_g(T,p) = 1.606 + 0.070p - 3.763 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^2}{T + 60.28} \quad (1.2)$$

Заменом атома Cd различитим примесним атомима, као што су Zn, Mn, Cr итд. ширина енергијског процепа CdTe на собној температури се може мењати у интервалу од 0 до 2.5 eV. Могућност утицаја на физичка, електронска, оптичка и магнетна својства материјала се знатно повећава код вишекомпонентних (кватернарних) система заснованих на CdTe, код којих се и део Te атома замењује са атомима S или Se.

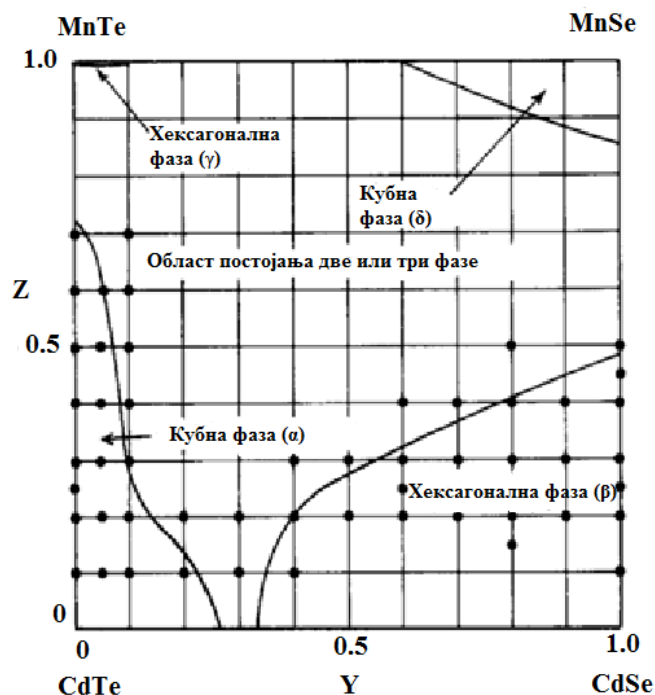
Утицај састава на величину константе решетке је проучаван у многим сложеним полупроводничким системима [42]–[44], а у случају Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te уочено је да константа решетке опада са концентрацијом Mn, x. У исто време, ширина енергијског процепа, E<sub>g</sub>, расте од 1.6 eV код чистог CdTe до 2.1 eV за вредност x = 0.5. Иако је ZnS структура Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te стабилна до x ≤ 0.77 [42], раст концентрације Mn изнад x = 0.5 не утиче на E<sub>g</sub> [43]. Ово атипично понашање Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te у поређењу са другим II–VI и III–V једињењима се обично објашњава утицајем манганових 3d стања на енергијску структуру једињења који се још увек изучава [45], [46]. Постоји и мишљење да 3d стања Mn под утицајем изменске

интеракције формирају две зоне у зонској структури CdMnTe. Једна од њих је потпуно попуњена зона унутар валентне зоне материјала са спиновима оријентисаним на горе, *spin-up* зона, а друга је непопуњена зона са спиновима оријентисаним на доле, *spin-down*, у проводној зони. *Spin-up* зона се налази у интервалу од  $-0.8$  eV [47] до  $-6$  eV [48] испод врха валентне зоне, док је *spin-down* зона смештена у интервалу од  $2.9$  eV до  $4.5$  eV изнад врха валентне зоне [49], [50]. Зна се да у  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  долази до хибридизације р стања Те са d стањима Mn, али степен хибридизације и њен утицај на положај 3d стања Mn, још увек није у потпуности разјашњен. Према неким ауторима долази до померања попуњених 3d стања Mn ка нижим вредностима енергије [51], а са друге стране постоји становиште по коме се положај ових стања на енергијској скали не мења [49]. Када је реч о непопуњеним стањима Mn у проводној зони, опште је мишљење да њихов положај и структура зависи од концентрације Mn.

Утицај састава на својства кватернарних система [52]–[56], који осим прелазног метала као катјонске примесе садрже и додатни анјон, још је већи, тако да је потребно водити рачуна да се одржи стабилност сфалеритне кристалне структуре. Зависно од концентрације различитих компоненти, кватернарна једињења могу имати различите кристалне структуре, што се види на фазном дијаграму приказаном на слици 1.9 [55]. Њихова зонска структура је знатно мање позната него она тернарних система и сматра се да је код њих утицај локалне структуре и хибридизације већи него код тернарних. Својства кватернарних система са два анјона, као што је  $Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ , могу се разматрати у односу на својства одговарајућих, добро изучених тернарних једињења, попут CdMnTe и CdFeTe. Иако  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  кристалише по сфалеритној структури до концентрација  $x < 0.77$ , ова структура се код  $Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$  јавља само у ограниченом опсегу концентрација  $x$  и у испод 20%, а код  $Cd_{1-x}Fe_xTe_{1-y}Se_y$ , сфалеритна структура се нарушава већ при концентрацијама гвожђа већим од 5%.

У систему  $Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$  положај атома Cd и Mn у односу на подрешетку Те може бити двојак. Растојања најближих суседа Cd–Te и Mn–Te се битно разликују и врло слабо зависе од концентрације мангана, због чега у овом кватернарном једињењу постоји већа тенденција грађења парова Cd–Te и Mn–Se у односу на парове Cd–Se и Mn–Te. Слично понашање је уочено и у једињењу  $Cd_{1-x}Fe_xTe_{1-y}Se_y$ , у коме се константа решетке, као и нека хемијска и магнетна својства материјала, мењају линеарно са порастом концентрације Fe. Иако Fe заузима положаје Cd, растојања између атома Cd–Te и Fe–Te су различита, што утиче на електронску структуру валентне зоне једињења [57].

Магнетна својства полумагнетних полупроводника јако зависе од локалне и електронске структуре око магнетног јона, и зато је од велике важности да се те структуре прецизно одреде. Локална структура у околини магнетне примесе, зависи од кристалне структуре, састава једињења и температуре, и суштински одређује положај, наелектрисање и интеракцију примеса са основним материјалом. Познато је да неки магнетни јони показују склоност ка смештању на одређене кристалографске положаје и у одговарајућа кристална окружења, а претпоставља се да се неки од њих јављају и у стањима са мешаном валенцом [58]. Полупроводници којима се додају магнетни јони 3d прелазних метала испољавају различите магнетне ефекте, као што је феромагнетно уређење, нискотемпературски фазни прелаз у спинско стакло [59], прелаз метал–изолатор под утицајем магнетног поља [60] итд. Појава фазе спинског стакла, која се доводи у везу са флукутирајућом расподелом магнетних момената локализованих на примесама 3d прелазних метала, уочена је и у једињењу  $Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$  на ниским температурама [55]. Остали поменути ефекти углавном се могу објаснити изменском интеракцијом магнетног момента прелазног метала и *sp* стања основног материјала.



**Слика 1.9.** Фазни дијаграм мешаних кристала двокомпонентних једињења са различитим кристалним фазама у зависности од концентрације појединачних компоненти. Преузето уз дозволу издавача Elsevier—оригинално дело аутора [55].

### 1.3.1 Примене полумагнетних полупроводника типа $Cd,Zn(Mn,Fe)Te(Se,S)$

Потенцијалне примене  $Cd,Zn(Mn,Fe)Te(Se,S)$  система, који су тема овог рада, су многобројне, посебно у области нуклеарних детектора и соларних ћелија. Могућност утицаја на константу решетке и величину енергијског процепа ( $E_g$ ) их чини интересантним и за израду квантних јама, суперрешетки и других структура чији је рад заснован на управљању ширином енергијског процепа.

У области детекције  $X$  и  $\gamma$  зрачења, ови материјали омогућавају високу енергијску и временску резолуцију и ефикасност. Четири механизма која пресудно утичу на интеракцију електромагнетног зрачења са материјалом су: еластично расејање, фотоелектрични ефекат, Комптоново расејање и стварање парова електрон–шупљина [61]. Фотоелектрични ефекат је механизам при ком се целокупна енергија упадног фотона предаје електрону атома у материјалу. Овако побуђен фотоелектрон затим губи своју кинетичку енергију у интеракцији са околином, између осталог, стварајући парове електрон–шупљина. Тако створено наелектрисање се детектује помоћу спољашњег напона доведеног на детектор, помоћу кога се добија хистограм интензитета струјних импулса који могу да се корелишу са енергијама упадног зрачења. Да би полупроводнички материјал, који се користи за израду детектора, могао да обезбеди добру спектралну (енергијску) резолуцију и високу ефикасност детекције, потребно је да има [61]:

- Високу вредност атомског броја градивних елемената,  $Z$ , што обезбеђује ефикасну интеракцију зрачења са материјалом;

- Довољно широк енергијски процеп  $E_g$ , који обезбеђује да отпорност буде већа од  $10^9 \Omega \text{ cm}$ , што смањује струју цурења, тј. шум детектора. Оптимална вредност енергије  $E_g$  за постизање доброг односа сигнал/шум је већа од 1.5 eV;
- Са друге стране, енергијски процеп мора да буде довољно узак како би енергија јонизације била мања од 5 eV;
- Високу чистоћу, хомогеност и одсуство дефеката да би се омогућио ефикасан транспорт наелектрисања уз што мање губитке.

Материјали који имају горе наведена својства посебно су погодни за израду детектора електромагнетног зрачења. Код једињења  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , присуство цинка шири енергијски процеп, и тако посредно утиче на повећање отпорности и пораст енергије формирања дефеката. Све то побољшава карактеристике детектора, што је омогућило производњу детектора рендгенског и гама зрачења на бази  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  који имају високу ефикасност и резолуцију у широком енергијском опсегу на собној температури. Овај тип детектора је у већини примена те врсте заменио  $\text{CdTe}$  [61]. Додатни напредак у квалитету спектрометара израђених од  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  остварен је побољшањима у конструкцији самих уређаја [62].

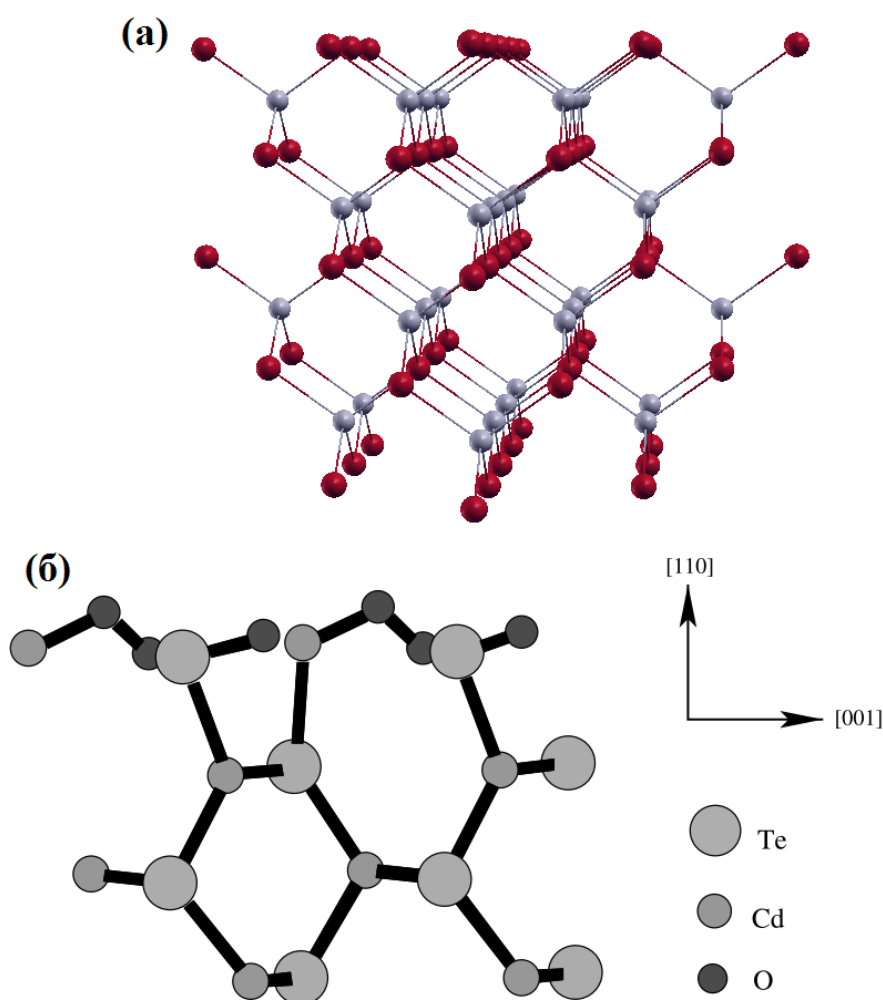
Значајну примену ови материјали имају и у оптоелектроници, за израду уређаја као што су светлеће (LED) и ласерске (LD) диоде, које раде у плавој и ултраљубичастој области електромагнетног спектра, као и за израду фоторефракционих елемената. Поред тога, изражен јонски карактер везе у овим једињењима их чини добрим кандидатима за примене које захтевају јака електрооптичка и електромеханичка спрезања. Висок квалитет кристала који је неопходан за успешне примене ових материјала довео је и до нових достигнућа у технологијама синтезе кристалних материјала [4], [18].

Спинтроника је област електронике у којој се током преноса, складиштења и обраде сигнала користи и информација о усмерености спина носилаца наелектрисања, што знатно повећава функционалност оваквих електронских уређаја у односу на класичне полупроводнике. У спинтроници су димензије компоненти веома мале, а квантно–механички ефекти су од пресудног значаја, што захтева потпуно нови приступ конструкцији уређаја. Практична примена спинтронице захтева развој нових материјала који ће омогућити рад уређаја на собној температури. Као што је то био случај са електроником заснованом на класичним полупроводницима, и у развоју спинтронице пресудну улогу има наука о материјалима. У материјалима који се користе у спинтроници магнетизам углавном потиче од сопствених угаоних момената електрона и неспарених спинова електрона прелазног метала. Пошто спин електрона са собом носи жељену информацију, неопходно је да постоји стабилан извор спински поларисаних носилаца наелектрисања и да буде обезбеђен њихов транспорт, као таквих, кроз уређај. Другим речима мора да постоји елемент који обезбеђује спинску поларизацију (обично феромагнетни метал) као и полупроводнички део који обезбеђује транспорт поларисаних носилаца наелектрисања. Такође је битно да зонске структуре метала и полупроводника буду усклађене, да би се обезбедио ефикасан пренос спински поларисаних носилаца у полупроводнички материјал. Још увек нису јасни ни детаљи деловања магнетне интеракције у овим системима, пре свега на собној температури, на шта се мора добити одговор пре него што технологија заснована на спинтроници заживи у пракси [63]. Проблем је и што већина полумагнетних полупроводника има критичну температуру магнетног уређења знатно испод собне температуре, тако да им је неопходно хлађење. Материјали који су тема овог рада су добри кандидати за примене у спинтроници због јединствених електронских и магнетних својстава која истовремено омогућавају контролу оријентације електронског спина и усмерености тока наелектрисања (спинске струје), што је неопходно за израду нове генерације електронских уређаја [64].



### 1.3.2 Површинска својства и домени испитивања

У сфалеритној кристалној структури CdTe и ZnTe, која припада просторној групи  $F\bar{4}3m$ , је сваки атом у тетраедарском окружењу четири атома друге врсте. Познато је да се различите равни кристалне структуре одликују различитим густинама веза, зависно од броја, положаја и врсте атома који им припадају. Оријентација кристалографске равни (111) сфалеритне кристалне структуре нпр. има минималну густину веза и као таква је раван дуж које се очекује преференцијално цепање кристала. Међутим, код CdTe (ZnTe) ова раван садржи или само катјоне, или само анјоне, због чега су наизменичне равни поларне и међу њима постоји јака електростатичка интеракција. Следећа раван са својством минималне густине веза је кристалографска раван (110) приказана на слици 1.10(a) и она садржи подједнако заступљене атоме Cd (или Zn) и Te. Сваки атом који припада овој површини је везан са атомом у доњем слоју и са две везе са атомима у истој равни у којој се он налази. Оваквим начином везивања атоми граде цик цак ланац са једнаким бројем наизменичних анјона и катјона, тако да је стехиометрија (110) површине Cd(Zn):Te = 1:1 [65]. Површине свих узорака испитиваних у овој Тези су (110) оријентисане.



Слика 1.10. Тродимензионални приказ (110) равни сфалеритне кристалне структуре [35] (a) и шематски приказ адсорбованог комплекса кисеоника везивањем за атоме Cd и Te на површини (110). Преузето уз дозволу издавача Elsevier–оригинално дело аутора [66] (б).

Формирање површине полупроводничког материјала је праћено раскидањем веза које граде површински атоми, те долази до појаве нестабилних слободних веза, а релаксација иде у смеру смањења површинске енергије уз нулту енергију активације. Реконструкције (110) површина полупроводничких једињења нису уочене, али се површински атоми релаксирају у односу на положаје који су очекивани на основу структуре запремине материјала. У случају CdTe релаксација (110) површине се одиграва добро установљеном шемом [13]. Кретање површинских анјона је усмерено од унутрашњости материјала и одиграва се уз  $s^2p^3$  хибридизацију и формирање веза са три суседна катјона (пирамидална геометрија). Катјони се крећу супротно, ка унутрашњости, и при томе се посредством  $sp^2$  хибридизације граде везе са три суседна катјона, што приближно одговара тригоналној планарној координацији. Као резултат ових померања могу се уочити промене у структурним параметрима, те вертикално одступање положаја површинског атома износи око 0.11 Å, а нагиб везе Cd–Te на површини 30.0° и може се сматрати да дужине веза на тај начин остају очуване [14].

Хемијска и електронска површинска својства ових, у научном и технолошком смислу, значајних материјала су уско повезана са великим бројем примена. На површинску структуру могу снажно утицати врста и концентрација примеса, које у неким случајевима сегрегирају на површини или имају тенденцију мигрирања ка унутрашњости материјала [1], [67]–[70]. Иако су бројне студије посвећене површинама тернарних II–VI полупроводника [2], [3], површинска својства одговарајућих квартернарних система, укључујући ефекте изложености ваздуху, слабо су испитана [4], [5], [67]–[70]. Вишекомпонентни II–VI полупроводници су врло присутни у производњи детектора X и  $\gamma$  зрачења, код којих је међу факторима који утичу на рад и функционалност уређаја на собној температури, најзначајније постићи минималну струју цурења због боље спектралне резолуције. У том смислу је врло битан квалитет самог материјала, али и његова површинска структура [6]. Како би детектори у што дужем временском периоду одржали своја функционална својства потребно је установити оптималну комбинацију корака у циљу пасивизације површине полупроводничког материјала [7]. Уобичајено се површине материјала третирају механичким полирањем и хемијским нагривањем, а тачан поступак који би дао жељене резултате још увек није недвосмислено установљен [10]–[13]. Са друге стране, независно од поступка припреме површине, функционалност детектора се може мењати током времена, што је такође био подстицај да се у овом раду испита утицај дуготрајног излагања ваздуху и амбијенталним условима на површине испитиваних узорак. Како у случају детектора радијације тако и код оптоелектронских уређаја, површина треба да буде на одговарајући начин пасивирана [8], [9]. Разумевање процеса формирања оксида, сазнања о њиховој структури и саставу, али и одређивање дебљине слоја оксида, кључно је за дуготрајну функционалну стабилност при раду детектора. Ово питање је, због опречних резултата [7], [8], [14] и даље недовољно разјашњено, те су додатна сазнања у том смислу врло значајна. Бројна експериментална испитивања оксидације површина CdTe и CdTe допираног прелазним металима, су указала на велики утицај услова у којима се оксидација одиграва. Чак и када су услови амбијентални, односно лабораторијски, на овим површинама је уочено присуство различитих оксида. Док је одређени број аутора пријавио присуство комплексног оксида CdTeO<sub>3</sub> [15], често је као једини оксид на површини уочен TeO<sub>2</sub> [7], [71], али има и случајева када се састав оксидног слоја тумачи као мешавина CdO и TeO<sub>2</sub> [16]. У овом раду ће велика пажња бити посвећена управо одређивању састава оксидне фазе на површини узорак, што би могло значајно да допринесе разјашњењу механизма оксидације на површинама ових материјала.

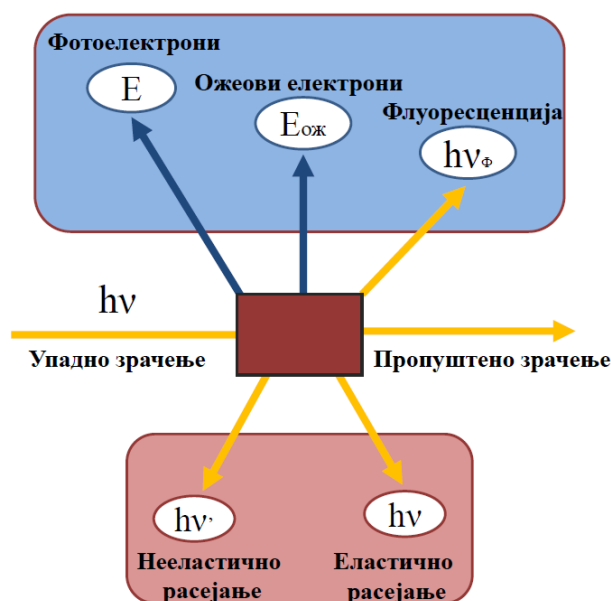
Детаљно испитивање механизма адсорпције кисеоника на CdTe (110) површини методом псеудопотенцијала је спровела група аутора [14], [66]. Предложено је неколико

модела, односно најпогоднијих структура и коришћењем израчунатих термалних енергија активације представљени су начини сукцесивне адсорпције атома кисеоника на површини. Процес адсорпције је тако сагледан кроз настанак неколико комплекса кисеоника од којих је у енергијском смислу као најповољнији издвојен комплекс који у последњем ступњу адсорпције има три атома кисеоника и представљен је на слици 1.10(б). Први атом кисеоника се везује за Cd на површини уз настанак структуре моста, односно везивањем атома Te за тај исти атом кисеоника. У наредном кораку, адсорпција другог атома кисеоника се одиграва његовим везивањем за први адсорбовани атом кисеоника, и при томе долази до слабљења везе између Cd и Te. Адсорпција трећег атома кисеоника је тада енергијски најповољнија кроз формирање везе са атомом Te, што додатно слаби његову везу са Cd, која се у таквој структури може сматрати раскинутом. Коначна структура, након адсорпције комплекса са три атома кисеоника, одговара конфигурацији у којој је Te на површини директно везан за два атома кисеоника, а један од тих кисеоника је везан за трећи који је директно везан и за атом Cd на површини. Овакву структуру такође можемо посматрати и преко два различита комплекса кисеоника и то Cd–O и Te–O<sub>2</sub> (можда чак и Te–O<sub>3</sub>), што је највероватнији узрок неподударности резултата у различитим експерименталним испитивањима оксидације ових површина.

Добро је познато да површинско чишћење, оксидација и било који хемијски и физички третман површине утичу на њена електронска својства, али и на својства свих структура које се на њој могу формирати. Хемијски процеси на површини CdTe се тако испитују и да би се разјаснила улога оксидног слоја у раду соларних ћелија [72], као и утицај дебљине слоја оксида на формирање високо ефикасних p–n спојева и пасивизације међуповршина [9], [71].

## 2. Рендгенско зрачење и његова интеракција са материјом

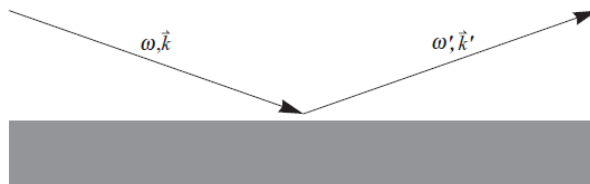
Рендгенско зрачење (X–зрачење) се у електромагнетном спектру налази на крајим таласним дужинама од ултраљубичастог (UV) зрачења и оквирно захвата област од 100 eV до 100 keV. Граница између ултраљубичастог и рендгенског зрачења није јасно дефинисана, и обично се сматра да се она налази на око 10 nm [73]. Често се среће подела X–зрачења према енергији, на меко које заузима област од 100 eV до 3 keV и тврдо X–зрачење изнад 3 keV [73]. Интеракција рендгенског зрачења са материјом може да доведе до апсорпције, еластичног и нееластичног расејања фотона, емисије електрона и флуоресцентног зрачења (слика 2.1). Иако су сви ови процеси суштински повезани, из угла експериментатора је пожељно користити сваки од њих понаособ.



Слика 2.1. Интеракција зрачења са материјом.

Еластично тј. Томсоново расејање рендгенског зрачења, чини основу методе рендгенске дифракције и јавља се када при интеракцији фотона (са фреквенцијом  $\omega$  и таласним вектором  $\vec{k}$ ) са електронима не долази до промене фреквенције, а таласни вектор мења свој правац. Овај процес је приказан на слици 2.2. Он се у класичној физици објашњава тако што упадни електромагнетни талас изазива осциловање електрона у атому, а то осциловање постаје извор секундарног електромагнетног поља исте фреквенције коју има упадни талас. Други значајан тип интеракције рендгенског зрачења са материјом је нееластично, тј. Комптоново расејање где се, за разлику од претходног случаја и фреквенција фотона мења, односно смањује. Енергија коју фотон изгуби у овој интеракцији може да изазове и прелазе електрона, сличне онима у процесу апсорпције. Пошто је таласна дужина рендгенског зрачења реда величине међуатомских растојања, мерењем његовог расејања је могуће прикупити информације о локалном краткодметном окружењу атома у материјалу. Уколико у материјалу постоји периодична уређеност дугог домета, узорак на ком долази до расејања рендгенског зрачења има улогу дифракционе решетке. Мерењем угаоне

дистрибуције расејаног зрачења добија се дифрактограм. Дифракција рендгенског зрачења може послужити за одређивање димензија и структуре јединичне ћелије, тако што се дифракциони угао доведе у везу са растојањем и међусобним положајем кристалографских равни, што је од суштинског значаја за испитивање кристалних структура [74].



**Слика 2.2.** Сликровити приказ еластичног расејања ( $\omega' = \omega$ ) рендгенског зрачења.

Апсорпција X–зрачења у материјалу омогућава прецизно одређивање енергија везе електрона на унутрашњим (обично 1s и 2p) орбиталама елемената у системима различитих хемијских и структурних својстава. Уколико енергија упадног X–зрачења превазилази везивну енергију атомског нивоа електрона, побуђени фотоелектрон ће имати довољно енергије да напусти атом и нађе се у његовом окружењу [75]. На основу карактеристичних детаља апсорпционог спектра може се одредити атомски број елемента на коме се апсорпција дешава, оксидационо (валентно) стање атома апсорбера и структура (број и врста атома и дужине веза) његовог окружења, применом XAFS (*X–ray Absorption Fine Structure*) технике. Детекција се може вршити коришћењем пропуштеног зрачења, фотона насталих у процесу флуоресценције и електрона („*total electron yield*“). Емисије електрона које прате процес апсорпције X–зрачења су у основи различитих експерименталних метода. Тако се у фотоелектронској спектроскопији рендгенским зрачењем (XPS) која је главна експериментална метода у овом раду, користе емитовани фотоелектрони, о чему ће много детаљније бити речи у наредном поглављу. Упражњено место, тј. шупљина у електронском омотачу атома, која настаје након емисије фотоелектрона, у врло кратком времену се попуњава неким од електрона са виших енергијских стања. Процес релаксације може да се одигра на више начина, процесом флуоресценције која је у основи методе XRF (*X–ray Fluorescence*) или Ожеовим процесом [74], названим тако по француском физичару Пјеру Ожеу (Pierre Auger). У овом процесу настају Ожеови електрони који се такође користе при анализи у Ожеовој спектроскопији (*Auger Electron Spectroscopy*, AES).

### 3. Фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

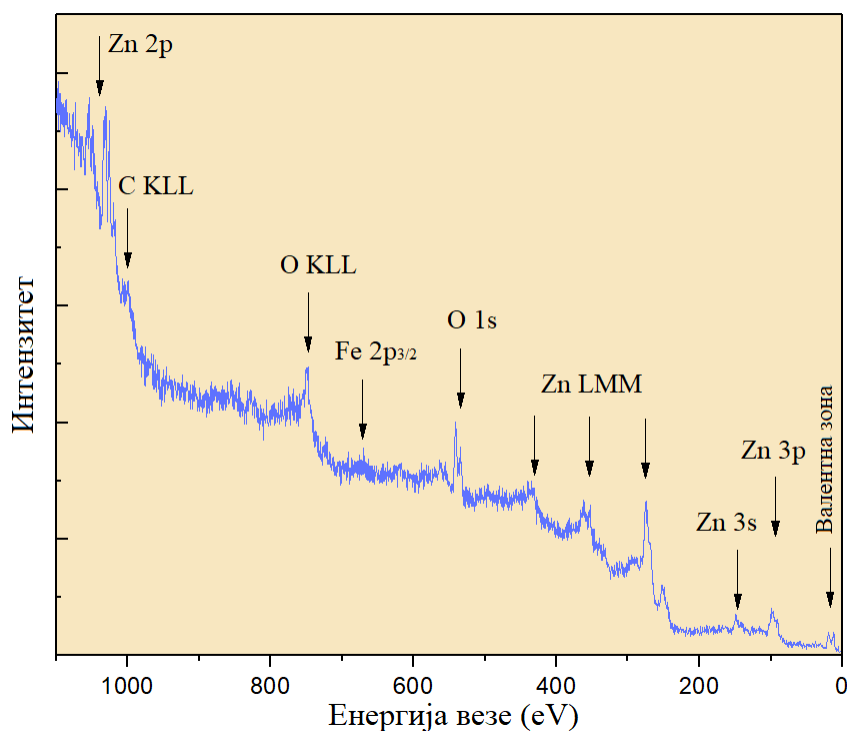
Електронска спектроскопија је општи израз за методе анализе код којих се испитивање система врши на основу енергијских дистрибуција електрона, емитованих или расејаних са површине. Фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем, XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) или како се још назива, електронска спектроскопија за хемијску анализу, ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) припада овим методама, као и већ поменутом Ожеовој спектроскопији. XPS метода је заснована на фотоелектричном ефекту који је откривен на самом почетку двадесетог века, али је њен развој за аналитичке примене почео током 60-их година. Тада су развијени енергијски спектрометри довољно високе резолуције и нове технике добијања и мерења ултра-високог вакуума. Ови технолошки продори су омогућили установљивање утицаја хемијског стања атома на енергије везе његових електрона, као и снимање спектра са површина високе чистоће.

Након апсорпције фотона довољно велике енергије  $h\nu$ , емитује се фотоелектрон са неког од унутрашњих атомских нивоа са кинетичком енергијом  $E_k(e^-) = h\nu - E_b - \phi_s$ .  $\phi_s$  је радна функција спектрометра, док је  $E_b$  енергија везе електрона мерена у односу на Фермијев ниво узорка, која представља карактеристику испитиваног система и даје информацију о њему. Енергије фотона које се типично користе у фотоелектронској спектроскопији се крећу у распону од далеке UV до X области електромагнетног спектра, односно типично од 500 eV до 1100 eV. Стандардно се као побудно зрачење пре свега користе  $K_{\alpha 1,2}$  линије Al (1486.6 eV) или Mg (1253.6 eV). Ове две линије су неразложени дублети које прате сателити и заочно зрачење, због чега се у склопу XPS спектрометара користе и монохроматори рендгенског зрачења. Фотоелектрони прелазе релативно кратка растојања кроз испитивани материјал пре него што се нееластично расеју у интеракцији са атомима и другим електронима. Последица тога је велика површинска осетљивост методе XPS, због чега се овом техником обично врши испитивање површинских слојева чврстих узорака, дебљине од 20 до 50 Å [76].

Пошто фотоелектронска спектроскопија даје директну информацију о електронским стањима испитиваног система, односно енергијама везе електрона у њему, овом техником се може извршити идентификација свих елемената периодног система, осим водоника и хелијума. Ова два елемента имају веома ниске вредности ефикасног пресека за емисију фотоелектрона и немају унутрашње енергијске нивое погодне за фотоелектронску емисију [77]. XPS метода омогућава да се на основу хемијског помераја одреди оксидационо стање и додатне информације о хемијским везама елемента апсорбера. Површинска осетљивост у комбинацији са квантитативном анализом састава и анализом хемијског стања, чине ову методу методом избора у области испитивања површина [78].

### 3.1 Изглед XPS спектра и сложени ефекти

Расподела фотоелектрона по кинетичкој енергији даје фотоелектронски спектар који се често представља и као расподела по енергији везе електрона (слика 3.1). Број линија у XPS спектру одговара броју попуњених енергијских нивоа различитих атома у систему, чија је енергија везе нижа од енергије упадног X-зрачења. Положај ових линија на енергијској скали директно указује на енергију везе електрона у њиховим орбиталама и омогућава непосредну идентификацију атома апсорбера.



**Слика 3.1.** Прегледни фотоелектронски спектар ZnO праха допираног гвожђем; карактеристичне линије цинка, кисеоника, гвожђа и угљеника су означене стрелицама; уочљиво је преклапање Ожеове линије  $Zn_{L3M45M45}$  са угљениковом  $1s$  линијом [79].

Будући да је тачан положај XPS линија условљен природом хемијских веза у узорку (тзв. хемијски померај), XPS се користи и за добијање тих информација. Облик линија XPS спектра је конволуција оригиналне енергијске дистрибуције фотоелектрона са три функције које представљају инструментално проширење [80]: Гаусове функције која описује монохроматичност фотона, резолуције анализатора електрона (такође Гаусова функција) и природног профила побудног X-зрачења који је у форми Лоренцове функције полуширине обрнуто пропорционалне времену које систем проведе у побуђеном стању (Хајзенбергов принцип неодређености).

Интензитет одређене спектралне линије зависи од концентрације атома дате врсте у узорку, на основу чега може квантитативно да се одреди састав испитиваног узорка. Релативна концентрација елемената у испитиваном узорку се по правилу одређује на основу односа интензитета XPS линија у фотоелектронском спектру и атомских фактора осетљивости који одговарају коришћеном XPS уређају. Коришћени фактори осетљивости

обухватају и инструменталне ефекте, пре свега зависност трансмисије спектрометра од кинетичке енергије фотоелектрона, што је карактеристика конкретног уређаја [81].

Према закону о одржању енергије, збир енергије упадног фотона и енергије почетног стања атома ће бити једнак збиру енергије крајњег стања јона и кинетичке енергије електрона. Најчешће ће крајње стање атома бити исто као почетно, само без емитованог фотоелектрона (иста електронска конфигурација), што се у спектру види као главна линија. Положај главне линије у спектру је дефинисан енергијом везе електрона пре емисије, дакле, почетним стањем атома. Хемијски померај, о коме ће касније бити речи, је на пример последица почетног стања атома. Међутим, у експерименталном спектру се могу јавити и додатне структуре, од којих се неке користе и у аналитичке сврхе. Уколико крајње стање атома има промењену електронску конфигурацију (ексцитација преосталих везаних електрона) имаће и већу потенцијалну енергију и тада ће на основу закона о одржању енергије, кинетичка енергија електрона бити умањена у односу на претходни случај. У спектру се тада јављају структуре познате под називом *shake up* и *shake off* сателити. Веома ретко ово побуђено крајње стање може бити доминантно или чак једино [82].

### 3.1.1 Додатне структуре у спектру

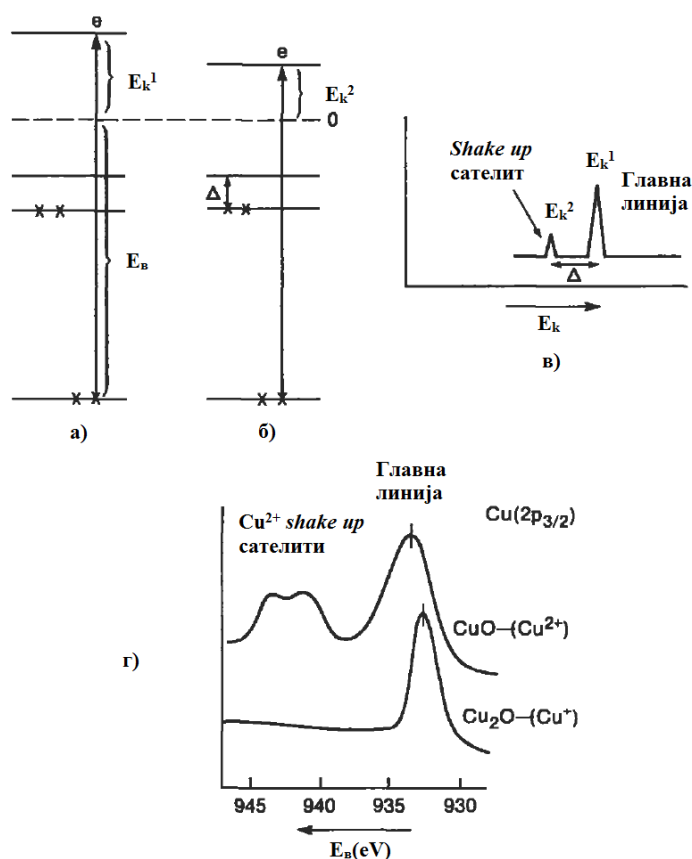
Првобитно се на сложеност XPS спектра гледало као на проблем при њиховој анализи, али је врло брзо утврђено да те додатне структуре у спектру могу да пруже корисне информације о испитиваном систему. У том смислу, од посебног значаја је хемијски померај XPS линије, који је последица дејства непосредне околине на енергију везе електрона у атому апсорберу. Пре развоја XPS методе веровало се да хемијске везе не утичу на енергије електрона на унутрашњим атомским орбиталама. Међутим, електронски спектри молекула су показали да се енергија унутрашњих електрона при везивању атома у молекуле мења, што је значило да формирање веза утиче на унутрашње атомске орбитале и да зависи од природе везе и непосредне околине атома апсорбера [83]. Овај ефекат је назван хемијски померај и он је одређен бројем и врстом хемијских веза које дати атом апсорбер формира у различитим једињењима, која се на тај начин могу идентификовати. Ако посматрамо атом апсорбер који је наградио везу са атомом неког електронегативнијег елемента, потоњи ће као такав јаче привлачити валентне електроне (формира се поларна веза) и довести до слабења (екранизације) поља језгра атома апсорбера електронским облаком. Самим тим ће унутрашњи електрони атома апсорбера бити јаче везани, што се одражава на повећање њихове енергије везе. Слично, када атом апсорбер гради везу са електропозитивнијим елементом јавља се супротан ефекат, енергије везе електрона слабе, и линије се у XPS спектру померају у десно. На хемијски померај утичу [76]:

- Хемијске везе атома апсорбера са атомима из непосредног окружења које померају положај XPS линије на енергијској скали, мењајући релаксационе енергије атомских нивоа апсорбера. Дobar пример за то су органски молекули код којих линија атома угљеника има различите положаје у зависности од тога које хемијске везе он гради у различитим молекулима.
- Координациони број и врста атома у координационом окружењу, утичу на број и карактеристике (ако сви атоми нису исти) хемијских веза, а тако и на померај линије у XPS спектру, због чега се може јавити више линија које потичу са истог апсорбера зависно од карактеристика његове прве координације.

У XPS спектру се поред главне линије могу јавити и тзв. сателитски пикови, названи тако зато што прате главну линију на вишим енергијама везе. Осим што прате главну линију, ове структуре могу утицати и на њену асиметричност, углавном код проводних материјала.



Као што фотопобуђени електрон осећа присуство других електрона, тако ће и околни електрони осећати његово присуство, али и одсуство у атому, након емисије. Након емисије фотоелектрона, интеракција међу електронима се мења (хамилтонијан система није исти пре и после фотоемисије), а релаксација система може да иде различитим путевима у различита крајња стања. На неком од могућих путева (релаксације) система ка крајњем стању, може се побудити и неки од валентних електрона атома апсорбера (слика 3.2(б)), због чега се енергија побуде у том случају троши и на емисију фотоелектрона и на побуђивање атома апсорбера. Тада ће фотоелектрон који се детектује имати кинетичку енергију умањену за износ енергије побуде, а линије које настају на овај начин ће номинално показивати већу енергију везе фотоелектрона него главна линија (слика 3.2(в)). Ове линије су познате под називом *shake up* сателити и њихов положај на енергијској скали може се одредити из релације  $A + h\nu \rightarrow A^{+*} + e^-$ , где је са  $A^{+*}$  означено стање побуђеног јонизованог атома. Због мале вероватноће догађаја, *shake up* сателити су обично слабог интензитета, али се у неким случајевима може десити да ова линија буде приближног интензитета као и главна линија, поготово код парамагнетних материјала. Пошто су у процес који доводи до појаве *shake up* сателита укључена и валентна електронска стања, они са собом носе и хемијске информације [82]. У неким случајевима поред емисије фотоелектрона долази и до побуде другог електрона у енергијски континуум, односно, до вишеструке јонизације атома апсорбера. Одговарајућа структура у спектру се зове *shake off* сателит [84].



**Слика 3.2.** Шематски приказ енергијских нивоа електрона: **а)** процес емисије фотоелектрона са унутрашњег нивоа у ком учествује један електрон; **б)** процес у коме учествују два електрона, фотоелектрон са унутрашњег нивоа и побуђени валентни електрон; **в)** шематски приказ XPS спектра добијеног као резултат процеса а) ( $E_k^1$ ) и б) ( $E_k^2$ ); **г)**  $\text{Cu}-2p_{3/2}$  XPS спектри  $\text{Cu}^+$  у  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  у  $\text{CuO}$ . У другом спектру су јасно изражене *shake up* структуре. Преузето уз дозволу издавача Elsevier–оригинално дело аутора [85].

На слици 3.2(г) су приказани XPS спектри  $2p_{3/2}$  линије Cu за  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  у два различита оксида. Осим очекиваног хемијског помераја, у спектру је присутна и изражена *shake up* структура, која уз хемијски померај, може да послужи за додатну карактеризацију система. То је посебно важно када се пореде резултати добијени у различитим лабораторијама, или када је при мерењу присутан проблем површинског наелектрисавања узорка.

### 3.1.2 Атом са више електрона

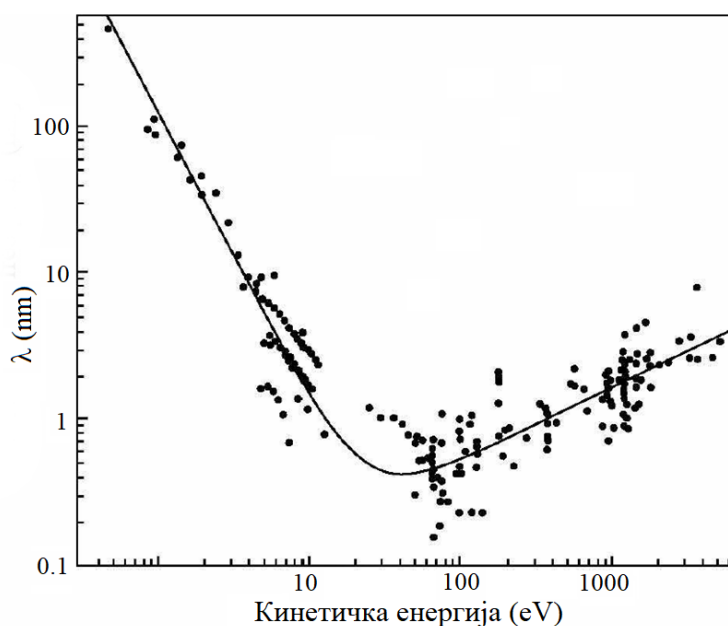
У случају вишеелектронских система, осим горе приказаних линија, у спектру се јављају и дублети на растојању  $\Delta E$ , са тачно одређеним односом интензитета, по чему се може утврдити њихово порекло. Дублети у XPS спектру настају као последица спин–орбитног спрезања између спина електрона и угаоног момента његове орбитале, што се одражава на енергију везе електрона. Када је орбитни угаони момент  $L > 0$  постоји мала разлика у енергијама електрона са истим  $n$  и  $L$  квантним бројевима, као последица различите оријентације њиховог спина, што се у спектру уочава као дублет. Енергија електрона зависиће од главног квантног броја ( $n$ ), орбитног угаоног момента ( $L$ ) и укупног угаоног момента,  $J = L + S$ , где је  $S$  спин електрона. Сабирањем квантних вектора добија се интензитет (апсолутна вредност)  $J$ , па ће тако за  $L = 1$ ,  $J = 3/2$  и  $1/2$ , за  $L = 2$ ,  $J = 5/2$  и  $3/2$ ... Посебно, у случају симетричне  $s$  орбитале када је  $L = 0$ ,  $J = 1/2$  и  $1/2$  због апсолутне вредности, а последица тога је да су све  $s$  орбитале са једним пиком у спектру, док су све остале орбитале дублети. Ова стања су дегенерисана јер постоји више стања са истом енергијом, а степен дегенерације (број стања) је једнак  $2J+1$ . Када је размак електрона у дублету релативно мали, тако да су ефикасни пресеци за фотоелектронску емисију и трансмисионе функције спектрометра практично једнаке, релативни интензитети пикова дублета су дати односом њихове дегенерације стања. Према томе, односи интензитета  $p$  линија ће бити 2:1, зато што у стању  $p_{3/2}$  постоје 4 електрона а у стању  $p_{1/2}$ , 2 електрона. Са порастом атомског броја спин–орбитно спрезање постаје све јаче и усложњава фотоелектронски спектар, али на познати начин, због чега може бити од помоћи при његовом тумачењу, уколико нпр. дође до преклапања неких линија [76].

Осим поменутих, код елемената који имају неспарене електроне на валентним нивоима, може се јавити њихово спрезање са електронима унутрашњих нивоа ( $3d$ ,  $4f$ ) који остају неспарени након емисије фотоелектрона. Ово води већем броју могућих крајњих стања и вишеструком цепању линија у спектру, које је слабије изражено од спин–орбитног цепања и знатно сложеније. Присуство неспарених електрона на валентним нивоима, па тиме и степен цепања XPS линија, веома зависи од хемијских веза које посматрани атом гради и његовог окружења [86].

Увек присутан ефекат је смањење укупне енергије јона насталог фотопобудом услед релаксације осталих електрона према насталој шупљини, што за последицу може имати нешто већу вредност кинетичке енергије фотоелектрона. Тада ће одговарајуће измерене енергије везе електрона имати нижу вредност од својствене вредности енергије датог нивоа у атому, што треба узети у обзир када се упоређују теоријске и експерименталне вредности енергије везе електрона у атому, при детаљној интерпретацији ефеката електронске структуре [85].

### 3.2 Површинска осетљивост XPS методе

Када се XPS спектроскопија користи за проучавање чврстог агрегатног стања, фотоелектрон ће при проласку кроз узорак интераговати са другим електронима, као и фононима. Фотоелектрони чија се енергија није знатније променила су од највећег интереса, јер носе жељене информације о основној електронској структури испитиваног система. На пример, при енергији фотоелектрона од око 50 eV емитованих унутар неког метала, средња дужина слободног пута између два нееластична судара,  $\lambda$ , је типично око 0.5 nm. Према томе, електрони који су емитовани из дубине веће од 1 nm ће са огромном вероватноћом доживети енергијске губитке. Пошто кинетичка енергија фотоелектрона директно зависи од енергије фотона, мењањем енергије упадних фотона се може утицати на испитивану дубину материјала из које се могу добити информације XPS методом.



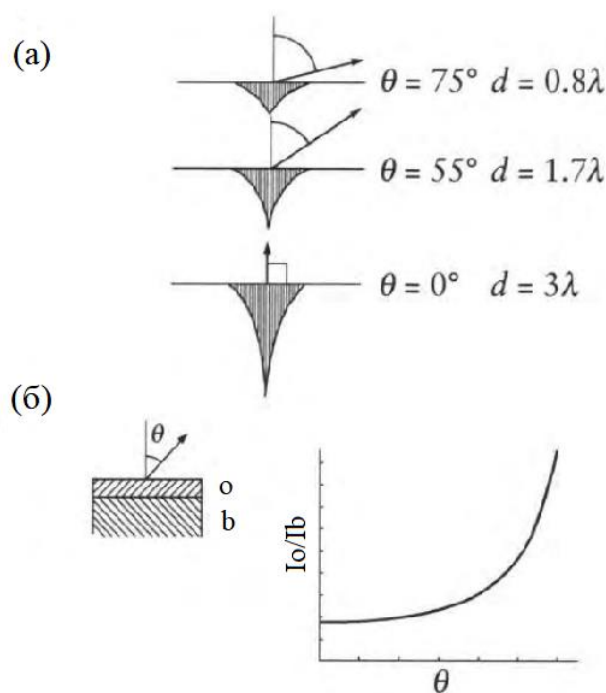
**Слика 3.3.** Зависност средње дужине слободног пута за нееластичне сударе од кинетичке енергије фотоелектрона. Преузето уз дозволу издавача John Wiley and Sons—оригинално дело аутора [87].

На слици 3.3 се види да се са фотоелектронима са енергијама већим од 100 eV могу испитивати дубине материјала између 1 и 5 nm, али и да фотоелектрони са енергијама мањим од 10 eV такође могу да допру до површине са већих дубина, у неким случајевима и до 100 nm [85]. Главне (најизраженије) линије у XPS спектру (слика 3.1) потичу од фотоелектрона који нису променили енергију током транспорта кроз материјал. Они су емитовани из површинског слоја материјала, док електрони из дубљих слојева углавном доприносе позадини фотоелектронских линија. Ако се са  $I_0$  означи укупан флуks електрона емитованих са неке дубине  $d$ , тада се флуks електрона који се нису нееластично расејали може представити изразом [84]:

$$I_d = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}} \quad (3.1)$$

где је  $\theta$  угао емисије детектованих електрона мерен у односу на нормалу на површину,  $d/\cos \theta$  је пут који електрон пређе кроз материјал, а  $\lambda$  средња дужина слободног пута

електрона за нееластичне сударе. Мада је горњи израз само апроксимативан, будући да су занемарени ефекти еластичног расејања фотоелектрона на атомима, он веома добро описује очекивани тренд. На основу њега се види да је у току мерења могуће мењати дубину до које се врши анализа, детекцијом фотоелектрона на различитим вредностима угла  $\theta$ . Ово је веома корисно, посебно код узорка неуниформних по дубини, јер омогућава разликовање сигнала који потичу из површинских атомских слојева и оних на већој дубини (слика 3.4(a)). Када се врши детекција при  $\theta = 0^\circ$ , информациона дубина је тада највећа и типично се креће до 25 атомских слојева (око 8 nm) [85]. Повећањем угла  $\theta$  постиже се већа површинска осетљивост, тако да сигнал који потиче са површине бива појачан, а сигнал са веће дубине слаби. Ово је представљено на слици 3.4(б). Техника XPS са различитим угловима емисије или детекције (*Angle Resolved XPS, AR-XPS*) је заснована на овом принципу и омогућава и одређивање дебљине слојева, али и процену састава по дубини, праћењем промене интензитета различитих сигнала са углом  $\theta$ .

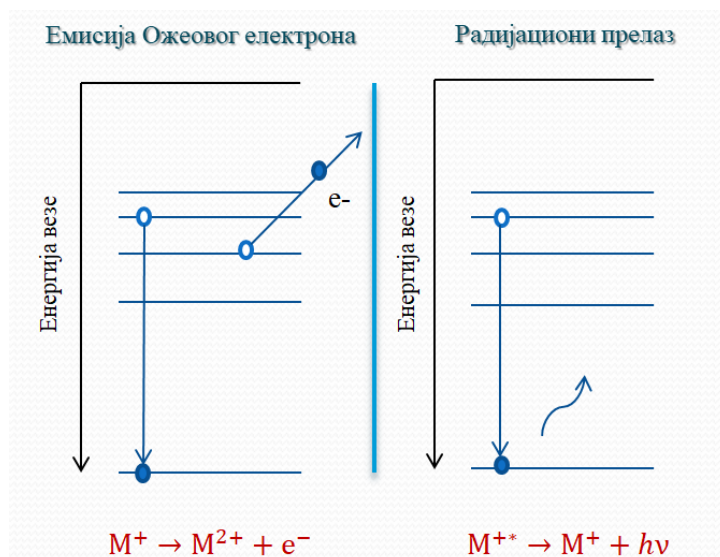


**Слика 3.4.** Емисија фотоелектрона на одређеним вредностима  $\theta$ ; (а) анализирана дубина као функција  $\theta$ ; осенчено су сликовито приказане области узорка са којих потичу фотоелектрони детектовани на одређеном углу  $\theta$ , (б) слој оксида (о) прекрива површину материјала (б); однос интензитета сигнала који потичу из ових области у функцији угла  $\theta$ . Преузето уз дозволу издавача John Wiley and Sons—оригинално дело аутора [84].

XPS са различитим угловима емисије се често користи, када за то постоје задовољени услови. Испитивани узорци не треба да буду превише мали, али ни сувише велики, када се промена угла  $\theta$  постиже ротацијом узорка, што је најчешћи случај у пракси. Она је врло осетљива на морфологију површине, тако да је важно да узорци буду довољно мале храпавости. Почетне претпоставке које често не могу у потпуности бити испуњене су да је узорак латерално униформан, акцептансни угао анализатора мали, а ефективна дужина атенуације иста за све углове емисије. У пракси се подразумева већи број мерења на истом узорку чиме се повећава тачност, постоји потреба за добрим познавањем структуре узорка и тежња ка што бољем односу сигнал/шум у снимљеним спектрима [88]. О ефектима морфологије површине узорка на *AR-XPS* мерења ће бити више речи у поглављу 6.2.1.а.

### 3.3 Емисија Ожеових електрона побуђена X–зрачењем

Најзначајнији секундарни процес до ког може да дође током релаксације система након фотоелектронске емисије је емисија Ожеових електрона (слика 3.5). Вероватноћа да се догоди емисија Ожеових електрона је знатно већа од вероватноће радијационог прелаза. Први процес се одиграва у времену од  $10^{-15}$  s, а други од  $10^{-12}$  s.

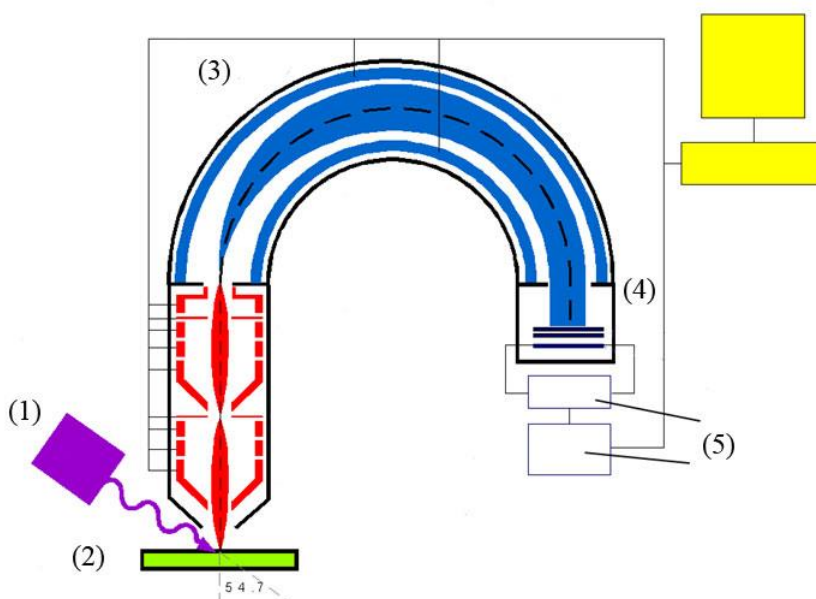


Слика 3.5. Секундарни процеси који прате емисију фотоелектрона.

Појава електрона са квантованом енергијом у маси секундарних електрона, током озрачивања узорка X–зрачењем, указује на Ожеов ефекат. Кинетичка енергија Ожеовог електрона не зависи од енергије побудног рендгенског зрачења (није неопходно коришћење монохроматског зрачења) него од енергијских нивоа атома између којих долази до прелаза, што омогућава директну идентификацију елемента апсорбера. Примера ради, код KLL Ожеовог прелаза побуђивање електрона из K нивоа иницира прелаз електрона са L нивоа који попуњава упражњено место, а потом се енергија ослобођена при овом прелазу троши на ексцитацију другог (Ожеовог) електрона са L нивоа. Мерењем кинетичке енергије Ожеових електрона може се добити информација о карактеристичним енергијама електрона у атомима испитиваног система, на чему је заснована и Ожеова спектроскопија. Ожеове линије подлежу хемијском померају, па се и оне могу користити за анализу материјала и одређивање хемијских веза, поготово ако хемијски померај није довољно уочљив у чистом XPS спектру. На пример, XPS пикови  $Zn^{2+}$  и  $Zn^0$  се тешко разликују док су одговарајући Ожеови пикови померени један у односу на други за приближно 3 eV [85]. Ожеови електрони имају веома мале енергије и допиру са дубина од око 10–100 Å што спектрометрију Ожеових електрона чини методом која је такође погодна за анализу површина. Врло практичан начин да се уклони утицај ефекта наелектрисавања површине, који се често среће при експерименталном раду, је употреба модификованог Ожеовог параметра. Модификован Ожеов параметар,  $\alpha'$ , је дефинисан као збир кинетичке енергије Ожеовог електрона и енергије везе фотоелектрона истог елемента  $\alpha' = E_b + E_k^{Auger}$  [76]. Положаји обе ове линије су у спектрима подложни померају услед ефекта наелектрисавања површине, они су исте величине, али супротно усмерени, тако да се међусобно поништавају и наелектрисавање површине тако нема утицај на модификован Ожеов параметар.

### 3.4 Шема фотоелектронског спектрометра

Шема типичног уређаја који се користи за XPS мерења је приказана на слици 3.6, а сам уређај на слици 3.7. Основне компоненте фотоелектронског спектрометра су: извор побудног зрачења (1), комора у којој је смештен узорак (2), анализатор енергија електрона (3) и детектор (4) који је повезан са одговарајућим системом за аквизицију (5) за обраду излазних сигнала и њихово бележење на енергијској скали. Систем за аквизицију контролише и напоне детектора и потенцијале спектрометра.

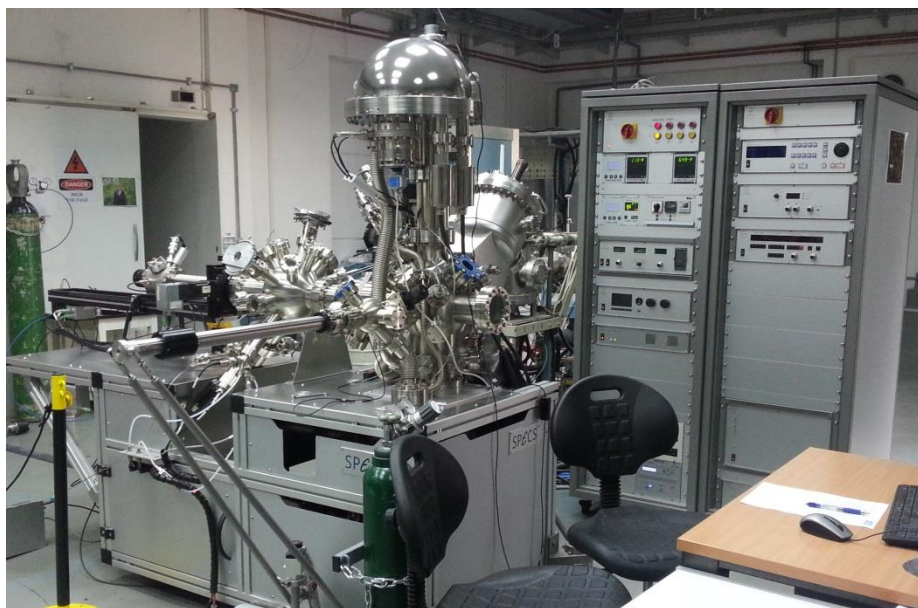


Слика 3.6. Шема фотоелектронског спектрометра.

Комора у којој је смештен узорак евакуисана је до притиска од око  $10^{-9}$  mbar како би се спречили судари побуђених фотоелектрона са атомима гаса, несметан рад извора X-зрачења за који је потребан висок напон, али пре свега адсорпција резидуалног гаса на површини узорка током мерења. За увођење узорка у главну комору служи преткомора која је евакуисана до притиска реда величине  $10^{-7}$  mbar. Под дејством побудног X-зрачења из узорка се емитију фотоелектрони и то у свим правцима, а само део њих се у облику уског снопа кроз разрез коморе уводи у електрон-оптички систем спектрометра на чијем крају се налази хемисферични анализатор са детектором. Баш као и остатак система, и спектрометар је евакуисан на притисак реда величине  $10^{-9}$  mbar [76].

Хемисферични анализатор се састоји пре свега од улазних и излазних разреза и две концентричне хемисферичне електроде. Напон између хемисферичних електрода дефинише кинетичку енергију електрона који ће проћи и кроз улазни и кроз излазни разрез анализатора (енергију пролаза), те доспети до детектора. Мада би се променом овог напона могло вршити скенирање енергије детектованих електрона, такав поступак се никада не примењује у XPS мерењу. Наиме, трансмисија анализатора је директно сразмерна енергији пролаза, док је његова резолуција обрнуто сразмерна овој енергији. Према томе, скенирање енергије променом енергије пролаза кроз анализатор, би довело до тога да се резолуција спектрометра мења са детектованом енергијом. Из тог разлога се XPS спектри увек снимају у режиму

фиксне енергије пролаза односно фиксне трансмисије анализатора (*Fixed Analyzer Transmission*), што подразумева и фиксну резолуцију. Скенирање енергије се заправо врши у електрон–оптичком систему који се налази испред анализатора. Он се састоји од система електростатичких сочива у коме се електрони успоравају од њихове иницијалне енергије до енергије пролаза. На пример, ако је енергија пролаза 40 eV, електрони енергије 1000 eV ће бити детектовани успоравањем електрона за 960 eV, док ће електрони енергије 500 eV бити детектовани њиховим успоравањем за 460 eV. Енергија пролаза дефинише трансмисију, односно интензитет сигнала, и резолуцију мерења: што је ова енергија већа, трансмисија је већа а резолуција мања, и обрнуто.



*Слика 3.7. Фотоелектронски спектрометар у Лабораторији за атомску физику у Институту за нуклеарне науке Винча.*

Детекција наелектрисаних честица, укључујући електроне, се врши на принципу електронске мултипликације. Материјал детектора има велики коефицијент секундарне електронске емисије, и у форми је једне (*channeltron*) или великог броја паралелних (*channelplate*) цеви на чијим је крајевима примењен високи напон: улаз је на ниском, а излаз на високом потенцијалу. Ударањем у зид цеви, електрон избија секундарне електроне, који се затим убрзавају и усмеравају у електричном пољу према крају цеви. У наредном судару са зидовима долази до даље електронске мултипликације која доводи до лавинског ефекта. У зависности од типа детектора, појачање може бити у опсегу од  $10^6$  до  $10^8$  електрона по упадном електрону. Излазни сигнал се затим додатно појачава и обрађује, тако да се за сваки упадни електрон добија на излазу интензиван напонски импулс који бива детектован од стране система за аквизицију.

XPS техником се могу испитивати узорци у сва три агрегатна стања, мада је већина спектрометара конструисана за рад са чврстим узорцима. За рад су најпогоднији узорци који су глатки и равни, али се може радити и са прашкастим узорцима, при чему димензије испитиване површине крећу од 1 cm x 1 cm, до знатно мањих, 70  $\mu$ m x 70  $\mu$ m. XPS техником се могу испитивати различите врсте материјала, као што су метали, керамике и полупроводници, али и биолошки и органски материјали и полимери.

Као што је већ наглашено, XPS спектроскопија омогућава квантитативну анализу састава, одређивање хемијског стања атома апсорбера, применљива је на различите врсте материјала (од биолошких материјала до метала) и недеструктивна је. Њени основни недостаци су што у класичној поставци не омогућава добру просторну резолуцију, а осетљивост јој се, у зависности од елемента, креће у опсегу 0.01–0.3 ат.%, због чега се обично не користи за анализу елемената у траговима. Такође, она се не може користити за детекцију водоника и хелијума. Иако је техника у основи недеструктивна, може да се догодити да побудно рендгенско зрачење оштети узорак, посебно ако је он од органских материјала, али је то оштећење и даље мање од оног које настаје при коришћењу других електронских или јонских спектроскопских техника. Ако је количина података (број различитих линија и њихов квалитет) коју треба добити велика, XPS метода може да захтева дуго време аквизиције спектра, које тада уместо уобичајених неколико минута, може да достигне и велики број сати [85].



### 3.5 Анализа резултата XPS мерења

Приликом тумачења XPS спектра треба водити рачуна о неколико фактора. Када се анализирају резултати добијени са узорак који нису претходно очишћени у вакууму (јонско распршивање, одгревање...), нечистоће које су готово увек присутне на површини, битно утичу на слабљење интензитета свих линија у XPS спектру. Други важан фактор који утиче на резултате XPS мерења, тако што доводи до померања XPS линија у спектру, је наелектрисавање (промена потенцијала) површине непроводних узорак током самог експеримента. Ако је то наелектрисавање хомогено, овај ефекат се обично превазилази коришћењем C-1s XPS линије угљеника који је увек присутан у нечистоћама. Тада се C-1s XPS линија користи као референтна и у односу на њу се врши систематски померај свих осталих XPS линија у спектру испитиваног узорка. Хемијској идентификацији органске фазе се треба пажљиво приступити ако се има у виду да њен састав веома зависи од супстрата и услова у којима је узорак чуван [89]. У пракси се, и то доста често, јављају ситуације у којима ова линија угљеника не може да се користи као референтна, јер њен тачан положај зависи и од радне функције анализираних узорка [90]. Осим тога, уколико је површина узорка нехомогено наелектрисана, поред промене положаја јавља се и промена облика XPS линија у спектру, што додатно отежава хемијску карактеризацију [91]. У оваквим случајевима често се уместо апсолутних положаја користе релативни положаји спектралних линија и Ожеов параметар. Упркос распрострањеној примени C-1s XPS линије као референтне, њен положај на енергијској оси веома често није поуздан [89], [90], због тога, али и због ефекта наелектрисавања површине непроводних узорка, у овој Тези ће акценат бити стављен управо на употребу релативних положаја спектралних линија и Ожеовог параметра.

Услед саме природе површине узорка, која има различиту структуру и електронска стања, а самим тим и другачија својства од запремине, рутинска XPS анализа састава може да доведе до значајне грешке у случају када узорак није униформан у оквиру информационе дубине мерне технике. Неуниформност може да настане током његове синтезе (депозиција ултратанког слоја, имплантација јона ниских енергија итд.), и/или услед специфичне термодинамике површине, која може да фаворизује површинску сегрегацију неког од елемената. Често је површина узорка прекривена танким слојем органских молекула, а уколико је нпр. изражено храпава, не може се адекватно очистити јонским распршивањем, због ефекта заклањања појединих делова површине узорка. Ови проблеми анализе састава површина нису карактеристични само за XPS, већ су присутни код свих техника код којих се након озрачивања узорка детекција врши на основу емисије или расејања честица. Специфична врста информација које пружа XPS спектроскопија омогућава да се добије конкретнији увид у природу неуниформности области узорка непосредно испод површине. Прво се из интензитета XPS линија може утврдити састав материјала, а затим се на основу истих експерименталних података може извршити идентификација хемијских веза. Како су ове две врсте информација међусобно зависне, резултати изведени на основу њих морају бити у сагласности. Уколико се покаже да нису, морају се пронаћи додатни разлози за такво тумачење, рецимо тако што се у њега укључи неуниформност површине.

#### 3.5.1 Квантитативна анализа резултата XPS мерења помоћу фактора осетљивости

Фактори осетљивости се користе у рутинском приступу квантитативној анализи XPS мерења, који обично даје доста добре резултате, али је слабо применљив код узорак који су неуниформни, било по дубини, било латерално. У основи приступа који користи факторе осетљивости је претпоставка да на однос средњих дужина слободног пута електрона за нееластичне сударе, односно ефективних дужина атенуације, не утиче матрица. Међутим, у

случају узорака код којих фотоелектрони потичу из различитих хемијских фаза, читав концепт престаје да важи, јер односи ефективних дужина атенуације више не зависе само од односа кинетичких енергија електрона који дају одређене XPS линије. Ово ће бити детаљније објашњено у даљем тексту.

Анализа састава методом XPS заснива се на мерењу интензитета карактеристичних XPS линија, који директно одговарају одређеним атомима и њиховим концентрацијама у анализираној запремини<sup>1</sup>. За дату кинетичку енергију фотоелектрона  $E$ , интензитет измерене XPS линије, након одузимања позадине,  $dI(E,z)$  који потиче из слоја дебљине  $dz$  на дубини  $z$ , може се написати као [84]:

$$dI(E, z) = J_x \cdot n \cdot \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \left[ 1 + \frac{\beta}{4} \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \psi) \right] \cdot T(E) \cdot e^{-\frac{z}{\lambda}} \cdot dz \quad (3.2)$$

где је:  $J_x$  – флуks упадног X–зрачења тј. број фотона по јединици површине у јединици времена;  $n = N \cdot x$  – апсолутна концентрација емитујућих атома, где је  $N$  укупан број свих атома по јединици запремине, а  $x$  релативна концентрација емитујућих атома;  $\sigma$  – изотропни део ефикасног пресека за фотоелектронску емисију;  $\beta$  – фотојонизациони параметар асиметрије;  $\psi$  – угао између правца упадног зрачења и правца емитованог фотоелектрона;  $T(E)$  – трансмисиона функција спектрометра;  $\lambda(E)$  – средња дужина слободног пута електрона за нееластичне сударе. При извођењу горњег израза је занемарен ефекат еластичног расејања електрона при њиховом транспорту кроз материјал. Ефекат еластичног расејања фотоелектрона ће бити касније разматран.

Фотони који доспеју у узорак ће са одређеном вероватноћом бити апсорбовани и довести до фотоелектронске емисије. Ова вероватноћа је квантитативно описана диференцијалним ефикасним пресеком за фотоелектронску емисију,  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \left[ 1 + \frac{\beta}{4} \cdot (1 - 3 \cos^2 \psi) \right]$ , који је у општем случају анизотропан. У специјалном случају када је  $\psi = \arccos(1/3^{1/2}) = 54.7^\circ$ , израз у малој загради је нула, а ефикасни пресек је изотропан. Ово је добро познати „магични“ угао, карактеристичан за геометрију велике већине XPS система.

Трансмисиона функција је одређена производом просторног угла спектрометра ( $\Delta\Omega$ ), акцептансне површине ( $U$ ) и ефикасности детекције ( $D$ ):

$$T(E) = \Delta\Omega \cdot U \cdot D \quad (3.3)$$

За XPS спектрометре који раде са фиксним трансмисионим режимом анализатора (FAT), трансмисиона функција се може написати у нешто једноставнијем облику:

$$T(E) = \frac{k}{E^n} \quad (3.4)$$

где је  $k$  – константа која укључује различите инструменталне факторе,  $E$  – кинетичка енергија фотоелектрона и  $0.5 < n < 1$  [92]. За уређај коришћен у овом раду  $n = 1$ , тако да ће се за трансмисиону функцију надаље користити израз  $T(E) = k/E$ .

Рана експериментална мерења у којима је праћена промена интензитета сигнала са дебљином слоја имала су за циљ да процене осетљивост површинских метода [87], [93], [94] и указала су на приближно експоненцијалну зависност у којој као експоненцијални параметар фигурише  $\lambda$ . Средња дужина слободног пута је основни параметар материјала који одређује површинску осетљивост мерења, а може се израчунати коришћењем експерименталних података (оптичка мерења и мерења сигнала еластично расејаних

<sup>1</sup> Запремина је дефинисана акцептансном површином спектрометра и информационом дужином коришћене технике.

електрона) [95], [96] или апроксимативних модела од којих је, као најпоузданији, најчешће у употреби TRP–2M формула [95].

Након интеграције израза (3.2), уз претпоставку да је расподела атома емитера униформна по дубини и да је због геометрије експеримента анизотропни члан ефикасног пресека (израз у средњој загради)  $\approx 1$ , добија се често коришћени полазни израз за квантитативну анализу XPS спектра [81], [84]:

$$I(E) = J_x \cdot n \cdot \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \frac{k}{E} \cdot \lambda(E) \quad (3.5)$$

Из (3.5) се види, да је у апроксимацији униформне расподеле атома емитера, интензитет сигнала  $I(E)$  директно пропорционалан њиховој концентрацији,  $n$ . Међу различитим величинама које су обухваћене константом пропорционалности само су  $\lambda$  и  $N$  карактеристике материјала.

Првобитно се за квантификацију резултата XPS мерења користио одговарајући моноатомски референтни узорак [76]. Помоћу њега се одређивала релативна концентрација емитерујућег елемента,  $x$ , у испитиваном узорку, на основу релације  $x = x_{\text{ref}} \cdot \frac{I}{I_{\text{ref}}}$ , при чему су мерења вршена на истом уређају. Да би горња једнакост била задовољена мора бити испуњено  $\frac{N \cdot \lambda}{N_{\text{ref}} \cdot \lambda_{\text{ref}}} = 1$ , а одступање овог односа од јединице (његове вредности се крећу у опсегу од 0.3 до 3 [88]) доводи до великог утицаја материјала (матрице) на резултат XPS мерења. У овом приступу, однос  $I_{\text{ref}}/x_{\text{ref}}$  представља релативни фактор осетљивости (*Relative Sensitivity Factors – RSF*) емитерујућег елемента, мерен у односу на референтни узорак.

Веома важан напредак у квантификацији учињен је током седамдесетих година увођењем једињења поуздане стехиометрије, пре свега флуорида, као референтних узорака [81]. У овом приступу се користи већ поменута слаба зависност односа нееластичних дужина слободног пута различитих фотоелектрона од матрице: овај однос у веома доброј апроксимацији зависи само од односа кинетичких енергија фотоелектрона. Поред тога, тиме је постигнуто и да однос сигнала који потичу од испитиваног елемента и флуора не садржи укупну концентрацију атома  $N$  (скратиће се), чиме је и други важан узрок матричних ефеката елиминисан. Сваком елементу који гради флуорид може се придружити релативни фактор осетљивости у односу на флуор. У случају електронегативних елемената, коришћена су једињења калијума као секундарни референтни узорци. Тако су уведени такозвани атомски фактори осетљивости (*Atomic Sensitivity Factors – ASF*) који, како ћемо видети, практично зависе само од карактеристика атома, и код којих су матрични ефекти знатно умањени [84]. Атомски фактор осетљивости елемента  $Y$ ,  $ASF_Y$ , мерен у односу на флуор ће бити:

$$\frac{I_Y}{I_F} = \frac{x_Y \cdot \sigma_Y \cdot T(E_Y) \cdot \lambda(E_Y)}{x_F \cdot \sigma_F \cdot T(E_F) \cdot \lambda(E_F)} = ASF_Y \quad (3.6)$$

У њему фигуришу чисто атомски параметри (ефикасни пресеци), инструментални параметри, позната стехиометрија референтног узорака, али и  $\lambda$ , за који се и тада знало да јако зависи од материјала. Међутим, у веома доброј апроксимацији однос  $\lambda_Y/\lambda_F$  је једнак  $(E_Y/E_F)^{0.66}$ , где су  $E_Y$  и  $E_F$  кинетичке енергије фотоелектрона одговарајућих линија елемената  $Y$  и  $F$ . Слаба зависност односа средњих дужина слободног пута електрона за нееластичне сударе од матрице је кључни разлог успеха примене атомских фактора осетљивости за квантитативну карактеризацију XPS резултата. Ова сазнања су потврђена резултатима обимног експерименталног рада великог броја истраживача из разних научних, и

лабораторија водећих компанија које су производиле XPS инструменте током седамдесетих и почетком осамдесетих година [81], [88].

Још један врло значајан корак напред у квантитативној анализи XPS резултата је учињен током деведесетих година када је постало јасно да еластично расејање фотоелектрона на атомима, које је до тада било занемарено, има значајан утицај на вероватноћу емисије фотоелектрона на одређеној енергији [97]–[100]. Путања фотоелектрона ка површини, услед еластичних судара, може бити знатно измењена у односу на до тада разматрану праволинијску. Имајући ово у виду, експоненцијалну функцију у изразу (3.2) је било потребно заменити сложенијом функцијом којом би се узимао у обзир читав низ пратећих феномена при кретању фотоелектрона од момента њиховог настанка до напуштања материјала. Тако је уведена функција EDDF (*Emission Depth Distribution Function*),  $\varphi(z)$ , која по дефиницији даје вероватноћу да фотоелектрон напусти материјал у одређеном стању, у одређеном правцу и са одређене дубине  $z$  [101]. EDDF се добија употребом Монте Карло (*Monte Carlo*) методе за симулацију кретања фотоелектрона и Ожеових електрона, а веома добро слагање је добијено и решавањем Болцманове (*Boltzmann*) кинетичке једначине у транспортној апроксимацији. Један од аналитичких израза који представља решење ове једначине, а који је најпоузданији, универзални облик EDDF, и често се користи у применама XPS које су тема овог рада, је [102]:

$$\varphi(z, \theta) = \varphi_i(z, \theta) - \frac{\beta}{4} \varphi_a(z, \theta) \quad (3.7)$$

где су  $\varphi_i(z, \theta)$  и  $\varphi_a(z, \theta)$  изотропни и анизотропни доприноси функцији EDDF,  $\theta$  је емисиони угао (угао између нормале на површину узорка и правца емисије фотоелектрона). Изотропни и анизотропни члан се могу написати у развијеном облику [103] и тада се види да они зависе од три параметра који су карактеристика материјала ( $\lambda$ ,  $\lambda_{tr}$  и  $\beta$ ) и два инструментална параметра (углова  $\psi$  и  $\theta$ ). Транспортна слободна дужина пута,  $\lambda_{tr}$ , представља дужину пута између два еластична судара са атомима мете при којима је електрон „значајно“ променио правац кретања. Познавање EDDF функције, која у општем случају није експоненцијална, је од великог значаја јер омогућава да се на основу ње добију многи значајни транспортни параметри који описују површинску осетљивост различитих електронских спектроскопија.

Након сазнања о ефектима еластичног расејања, дефинисан је нови транспортни параметар, у случају када се слабљење мереног интензитета сигнала може апроксимирати експоненцијалном функцијом, за одређене примене и опсег дебљина материјала. Тај параметар је ефективна дужина пригушења/атенуације (*Effective Attenuation Length – EAL*) и означава се са  $L$  [104], [105]. Може се довести у везу са EDDF функцијом и приказати као негативна реципрочна вредност нагиба природног логаритма ове функције

$L = - \left[ \frac{d \ln \varphi(z, \theta)}{dz} \right]^{-1}$ , што представља локалну  $L$  вредност. Практична  $L$  вредност, дефинисана за одређени опсег дебљина, као дебљина слоја на коме сигнал опада  $e$  пута, и њена средња вредност, су чешће у употреби при одређивању дебљине слоја из разлога који су практичне природе, али пре свега оправдани [104].  $L$  вредности се могу израчунати за сваку XPS линију и материјал од интереса. У том контексту је посебно погодна одговарајућа NIST–ова база података [106]. Уколико би се занемарило еластично расејање фотоелектрона, негативна реципрочна вредност нагиба природног логаритма функције EDDF би била  $\lambda = - \left[ \frac{d \ln \varphi^{nel}(z, \theta)}{dz} \right]^{-1}$ . Јасно је да у нееластичној апроксимацији  $L$  постаје  $\lambda$ , али је значајно приметити и да, када би се у горњи израз уместо  $\varphi^{nel}$  уврстила  $\varphi$ , резултујућа  $L$  вредност би била тачна у опсегу дебљина у ком се функција EDDF може сматрати приближно експоненцијалном.

Ефекат еластичног расејања фотоелектрона на XPS мерења се може интерпретирати на следећи начин. У случају његовог одсуства сви фотоелектрони путују праволинијски, тако да ће средња вредност дубине са које потичу фотоелектрони који нису доживели нееластични судар, бити једнака  $\lambda$ . Услед еластичног расејања, трајекторија постаје криволинијска, а  $\lambda$  тада представља средњу дужину трајекторије на којој фотоелектрони нису доживели нееластичан судар. Док је у претходном случају атенуација сигнала једнака  $e^{-z/\lambda}$ , сада ће она износити  $e^{-s/\lambda}$ , где је  $s$  дужина трајекторије електрона у материјалу. Самим тим, када је правац емитованих фотоелектрона нормалан на површину, информациона дубина ће бити мања, односно  $L$  је мање од  $\lambda$ . Као последица овог продора у области, направљена је и NIST–ова база података [106] у којој се за задати узорак, геометрију експеримента, енергију електрона и параметар  $\beta$ , могу добити:  $\lambda$  (на основу експерименталних података или неке од апроксимативних формула модела, попут TPP–2M),  $\lambda_{tr}$ ,  $\varphi(z)$ , а одатле и ефективни параметар асиметрије,  $\beta_{eff}$ ,  $L$  и још неки параметри попут средње дужине бега и информационе дубине. Све ове величине су у NIST–овом стандарду данас егзактно дефинисане на основу функције EDDF.

Да би се ефекат еластичног расејања узео у обзир, у израз (3.2) се уводи функција EDDF [107].

$$dI(E, z) = J_x \cdot n \cdot \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \frac{k}{E} \cdot \varphi(z) \cdot dz \quad (3.8)$$

Величине  $J_x$ ,  $k$  и  $4\pi$  су исте за сваку експерименталну XPS линију, те се могу објединити у једну константи  $A$ . За познату матрицу могуће је израчунати EDDF за било коју фотоелектронску линију, а самим тим и њен интеграл по  $z$  у опсегу од 0 до  $\infty$ , који се у литератури зове квантитативна дужина атенуације [88]. Баш као и у случају  $\lambda$ , и однос квантитативних дужина атенуације веома слабо зависи од матрице. Константа  $A$  је у принципу непозната, због чега се на овај начин не могу директно одредити апсолутне концентрације елемената. Међутим из односа интензитета линија у фотоелектронском спектру могу да се добију релативне концентрације елемената у испитиваном узорку. Сам поступак је у потпуности еквивалентан оном код увођења атомских фактора осетљивости, с тим што се  $\lambda$  мења квантитативном дужином атенуације. Важно је напоменути да је квантификацију XPS резултата помоћу фактора осетљивости исправно вршити само када сви сигнали потичу из исте матрице. Ако то није случај, потребно је кренути од „првих принципа“. Од посебног интереса за овај рад је чест случај узорка неуниформног по дубини. Коришћењем раније уведене апроксимације  $\varphi(z) \approx \exp(-z/L)$ , што је данас стандардни приступ [88], добија се често коришћени израз за диференцијални интензитет:

$$dI(E, z) = A \cdot n(z) \cdot \frac{\sigma}{E} \cdot e^{-\frac{z}{L}} \cdot dz \quad (3.9)$$

Квантификацију у случају оваквог узорка тада није могуће вршити на основу фактора осетљивости, већ сложенијим поступцима о чему ће бити речи у даљем тексту.

### 3.5.1.a Постојећи поступци анализе узорака по дубини

Постоји неколико начина да се испитивани узорак анализира по дубини. Сукцесивним јонским распршивањем и снимањем спектра, може се на основу промена у спектрима утврдити редослед различитих структурних области по дубини, уколико оне постоје. Оно што је недостатак овакве анализе је трајна промена структуре површине услед интеракције јонског снопа са њом. При испитивању узорака у овом раду, због потребе да се утврди утицај дуготрајног излагања ваздуху на површински састав, ово није била метода избора, али је умерено јонско распршивање рађено у циљу чишћења површина.

У случају када је познат тачан састав сваке области у узорку, односно када се на основу идентификације хемијских веза утврди састав запреминске области и танког слоја на површини, а уз то је исти елемент присутан у обе области (рецимо метал и његов оксид), из односа интензитета та два доприноса истој фотоелектронској линији може се израчунати дебљина танког слоја.

Још један од поступака који се често користи при испитивању узорака по дубини је техника AR-XPS где се мерења врше при различитим угловима емисије фотоелектрона и на тај начин се мења информациона дубина технике (детаљно описано на стр. 29). Принцип овог поступка је практично исти као у претходном случају с тим што се већим бројем мерења постиже већа тачност. Ипак, испитивани узорци треба да буду довољно велики и довољно мале хрпавости да би се поступак применио, што је представљало ограничење за анализу узорака који су испитивани у овом раду.

### **3.5.2 Теоријска анализа XPS спектра на основу „првих принципа“**

Када су узорци неуниформни по дубини, као што је то случај са узорцима који су испитивани у овом раду, апсолутне концентрације се више не могу сматрати константним. Ако је могуће моделовати овакав узорак као вишеслојну структуру, при чему је сваки слој униформан, апсолутна концентрација се може сматрати константном само унутар сваког појединачног слоја. Због специфичне природе испитиваних узорака у овом раду ће бити примењен модел развијен у циљу добијања информација о сложеној структури површина, не занемарујући при томе разлике у слабљењу сигнала при проласку кроз различите слојеве, што се најчешће ради коришћењем рутинског приступа.

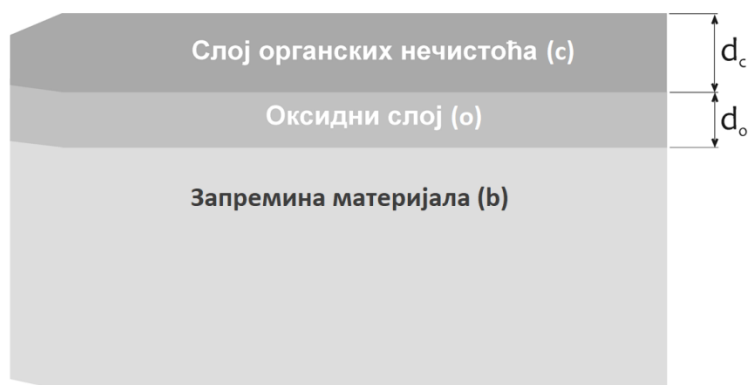
На самом почетку је потребно одредити редослед постојећих области из XPS спектра на основу промене интензитета одговарајућих доприноса са јонским распршивањем. Са овом информацијом даље је неопходно идентификовати фазе у оквиру сваке од уочених области коришћењем хемијског помераја одговарајућих линија, али и модификованог Ожеовог параметра. Како би се идентификовале фазе које чине оксидни слој може се додатно користити и однос релативних интензитета линија елемента који гради оксид и кисеоника. Овај однос директно одговара односу броју атома тог елемента и кисеоника у траженом оксиду. Идентификација фаза које сачињавају слој нечистоћа, због великог броја различитих могућности, представља сложен проблем. Утврђено је да доминантна C-1s линија у испитиваним узорцима потиче од zasiћених угљоводоника који садрже и извесну количину кисеоникових атома. Стога је овај слој, по узору на [108], моделован парафинском матрицом (C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>) која садржи мали удео кисеоникових атома. Фитовање C-1s и O-1s линија омогућава да се одреди тип C-O веза које су присутне у овом слоју, као што су атоми кисеоника уграђени у ланац алкана (C-O-C везе) или атоми водоника супституисани -OH групама (C-OH везе), итд. Релативни интензитет одговарајућег доприноса у линији C-1s директно одговара уделу угљеникових атома који чине одређену везу са кисеоником, што омогућава да се одреди релативна концентрација атома кисеоника у слоју нечистоћа. На основу ових претпоставки о парафинској матрици, могуће је израчунати апсолутне концентрације водоника, кисеоника и угљеника у овом слоју. Очекивано је да запремина материјала има састав који одговара синтетисаним узорцима, али је могуће да он одступа од стехиометријског, у делу запремине који је доступан испитивању, односно из којег допире XPS сигнал („активног“ слоја запремине).

Када су све фазе идентификоване може се прећи на извођење израза за интензитета који потичу од одређеног елемента унутар сваког од постојећих слојева. Да би се они добили, израз (3.9) се интегрално у одговарајућим границама по дубини z. Овим поступком се показује да ће интензитет фотоелектронске линије, односно флуks фотоелектрона из

запремине (или неког од дубљих слојева у случају вишеслојних система) при проласку кроз површински слој слабити по изразу који је еквивалентан Ламбер–Беровом (*Beer–Lambert*) закону [84]. Са друге стране, у случају сигнала који потиче из слоја коначне дебљине  $d$ , његов интензитет ће бити сразмеран  $1 - e^{-d/L}$ . Вишеслојни модел ће бити илустрован на примеру двослојног система (слика 3.8), којим се могу приказати и узорци испитивани у овом раду. Циљ ове анализе је да се одреди структура узорка која ће бити конзистентна са XPS резултатима, односно идентификованим хемијским везама и интензитетима линија.

### 3.5.2.a Двослојни модел примењен на испитиване системе

Посматрајмо систем који чине запремина материјала (балк), слој оксида дебљине  $d_o$ , и површински слој органских нечистоћа дебљине  $d_c$ . Како је већ речено, слој органских нечистоћа је слој на површини узорка у чији састав типично улазе С, Н и О, док слој оксида чине оксиди елемената који су присутни у систему.



Слика 3.8. Површинска структура узорка прекривеног слојем оксида дебљине  $d_o$  и слојем нечистоћа дебљине  $d_c$ .

Можемо написати изразе за интензитете компонената (i, j и k) које одговарају областима посматраног система, а који се добијају интеграцијом изрази (3.9):

$$I_i^c = A \cdot N_c \cdot x_i \cdot \frac{\sigma_i}{E_i} \cdot L_i^c \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_c}{L_i^c}}\right) \quad (3.10)$$

$$I_j^o = A \cdot N_o \cdot x_j \cdot \frac{\sigma_j}{E_j} \cdot L_j^o \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_o}{L_j^o}}\right) \cdot e^{-\frac{d_c}{L_j^c}} \quad (3.11)$$

$$I_k^b = A \cdot N_b \cdot x_k \cdot \frac{\sigma_k}{E_k} \cdot L_k^b \cdot e^{-\frac{d_o}{L_k^o}} \cdot e^{-\frac{d_c}{L_k^c}} \quad (3.12)$$

Чиниоци облика  $e^{-d_c/L}$  и  $e^{-d_o/L}$  су последица слабљења сигнала при проласку кроз слојеве дебљине  $d_c$  и  $d_o$ . Основна претпоставка модела је да се свака област састоји само од једне (униформне) фазе, у којој сваки од елемената гради само једну врсту хемијских веза. Ако је исти елемент присутан у више од једне области, одговарајућа XPS линија ће представљати суперпозицију више доприноса (компонената).

Изрази (3.10)–(3.12) могу да се представе и у следећем облику:

$$\frac{I_i^c \cdot E_i}{\sigma_i \cdot L_i^c \cdot A} = N_c \cdot x_i \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_c}{L_i^c}}\right) \quad (3.13)$$

$$\frac{I_j^o \cdot E_j}{\sigma_j \cdot L_j^o \cdot A} = N_o \cdot x_j \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_o}{L_j^o}}\right) \cdot e^{-\frac{d_c}{L_j^o}} \quad (3.14)$$

$$\frac{I_k^b \cdot E_k}{\sigma_k \cdot L_k^b \cdot A} = N_b \cdot x_k \cdot e^{-\frac{d_o}{L_k^o}} \cdot e^{-\frac{d_c}{L_k^c}} \quad (3.15)$$

Све величине са леве стране једнакости (3.13)–(3.15), осим константе А, су познате, укључујући и експериментално измерене интензитета појединачних доприноса. Због тога је потребно извршити нормализацију, након чега се добија скуп вредности које ће бити означене као  $S_1$ . Десне стране ових једнакости зависе искључиво од састава и дебљине различитих слојева и састава дела запремине из које допире XPS сигнал. Поступци за одређивање дебљине слојева ће бити детаљно описани у поглављима 6.2.1 и 6.2.2 на конкретним примерима. Према томе, за претпостављену структуру, за сваку детектовану XPS линију у спектру се могу добити одговарајући изрази у складу са десном страном једнакости (3.13)–(3.15), који ће након нормализације бити означени као  $S_2$ . Одговарајуће вредности  $S_1$  и  $S_2$  се тада могу директно поредити и када се постигне њихово слагање, може се сматрати да је одређена структура испитиваног узорка која је конзистентна са резултатима мерења.

### 3.5.3 Статистичке флукуације при мерењу интензитета XPS линија

Неодређеност резултата било ког мерења често се тумачи као мера непоузданости измерене вредности, иако је заправо реч о повећању поузданости целокупног поступка, јер је тако одређен оквир унутар којег можемо сматрати да резултат одговара стварној вредности мерене величине. На неодређеност резултата мерења утиче велики број фактора и практично је немогуће узети у обзир сваки од њих, ма колико се детаљно и одговорно приступило процесу мерења и анализе резултата. Да би се неодређеност описала квантитативно, треба је довести у везу са параметром који даје меру расипања измерених вредности око вредности коју можемо сматрати за најприближнију стварној. Једна од могућности је да се неодређеност процени из статистичке расподеле већег броја мерења, а друга је коришћење вероватноће расподеле претпостављене на основу искуства, или неке друге одреднице. У оба случаја, параметар који је мерило неодређености је стандардна девијација.

Да би се детектовао фотоелектрон, осим његове емисије мора бити испуњен и читав низ других услова, услед чега је то веома редак догађај, са малом вероватноћом дешавања. Због тога број електрона детектованих у јединици времена, на некој одређеној енергији, неће бити сталан, чак и ако се сви експериментални услови одржавају константним, него ће током времена флукуирати око неке средње вредности. Веома ретки, дискретни случајни догађаји, подлежу Поасоновој (Poisson) расподели. Она је одређена само једном величином—средњом вредношћу резултата мерења  $\chi$ , која се још назива и параметар расподеле. Ако нека случајна променљива подлеже Поасоновој расподели, вероватноћа њеног појављивања се може приказати као  $P(k) = e^{-\chi} \cdot \frac{\chi^k}{k!}$ , где је  $k$  број реализованих догађаја у јединици времена, или простора. На основу централне граничне теореме, у граничном случају, када је број догађаја веома велик, Поасонова расподела прелази у Гаусову расподелу [109]. Иако постоји суштинска разлика у природи ове две расподеле, јер је Гаусова расподела континуална, а Поасонова дискретна, обе описују стохастичке догађаје и у граничном случају  $k \gg 1$  попримају исти облик. Због тога, детекција емитованих фотоелектрона подлеже Поасоновој



расподели, која је симетрична око средње вредности  $\chi$  и има стандардну девијацију једнаку  $\chi^{1/2}$  ( $\sigma$  код Гаусијана), што је поткрепљено и многобројним експерименталним резултатима (укључујући и XPS мерења).

Флуктуација дискретног сигнала доводи до статистичког шума, или шума сачме (shot noise) који је искључиво последица стохастичке природе процеса који се мери [110]. Шум сачме је открио Шотки (W. Schottky), испитујући флуктуације струје у вакуумским цевима. Он је утврдио да су оне последица флуктуација броја електрона који су емитовани са катоде и падају на аноду, слично бомбардовању мете сачмом, због чега долази до варијације броја електрона који производе мерени електрични сигнал. Овај шум је последица статистичке природе испитиваног процеса доводи до неодређености при мерењу независно од квалитета детектора и компонената његовог електричног кола. Код XPS мерења такву статистичку природу има процес фотоелектронске емисије, те сходно томе и детекције фотоелектрона. У пракси се XPS спектрометар постави на неку енергију и током времена аквизиције се одбројавају детектовани импулси. Затим се спектрометар помера на нову вредност енергије и поступак се понавља. Уколико је на свакој вредности енергије време мерења довољно дуго, добијене вредности прате Поасонову расподелу, са неком средњом вредношћу  $\chi$ . Опис таквог мерење Гаусовом расподелом, показао би да је резултат мерења са вероватноћом од 68.2% у интервалу  $\chi \pm \chi^{1/2}$ . Сигнал измерен детекцијом фотоелектрона није број импулса на конкретној енергији већ површина испод криве која одговара суми интензитета дискретних енергија (интегралу) измереног интервала, од које је одузета позадина. Дакле, уместо конкретне вредности  $\chi$ , посматра се сума  $\chi$  вредности у датом енергијском интервалу (после одузимања позадине), због чега је и израз за неодређеност нешто другачији. Досадашње разматрање је коректно ако је ниво позадине далеко нижи од интензитета корисног сигнала, али када то није случај флуктуације позадине битно утичу и на флуктуације сигнала [111].

Шум сачме и математички формализми за његов третман добро су познати већ дуго времена. Њихова имплементација на основу Монте Карло методе у програму *CasaXPS*, који је коришћен за обраду резултата приказаних у овом раду, омогућава једноставно израчунавање апсолутних маргина неодређености, односно стандардне девијације добијеног резултата. На пример, ако је измерена површина XPS линије I, а стандардна девијација  $\sigma$ , добијена вредност I се са вероватноћом од 68.2% налази у интервалу  $I \pm \sigma$ . Овакве маргине се могу добити за сваку XPS линију и директно утичу на маргине грешке при одређивању концентрације елемента [112].

## 4. Експериментални рад

### 4.1 Рендгенска структурна анализа (*X-ray Diffraction, XRD*)

Поликристални узорци  $\text{Cd}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{Te}_{1.00}$  (узорак СТ1),  $\text{Cd}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Te}_{0.97}\text{Se}_{0.03}$  (узорак СТ2),  $\text{Cd}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Te}_{0.97}\text{S}_{0.03}$  (узорак СТ3),  $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_{0.97}\text{Se}_{0.03}$  (узорак СТ4) и  $\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$  (узорак ZТ) [67]–[70], [113], [114], синтетисани су Брицмановом методом у Институту за физику Пољске академије наука у Варшави, Пољска. Поступак синтезе Брицмановом методом која припада синтези из растопа је описан у поглављу 1.2.2а. Кристална структура испитиваних узорак одређена је техником рендгенске дифракције на прашкастим узорцима. Узорци СТ2 и СТ3 су анализирани коришћењем дифрактометра PHILIPS 1050 (40 kV, 20 mA) са Cu–K $_{\alpha 1,2}$  зрачењем у Браг–Брентано геометрији, у опсегу углова  $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ , са кораком  $0.05^{\circ}$  и временом експозиције 3 s по кораку. Узорци СТ4 и ZТ су снимани на дифрактометру Siemens D5000 са кораком  $0.02^{\circ}$  и временом експозиције 2 s по кораку, коришћењем истог упадног зрачења, геометрије и опсега угла као у претходном случају.

### 4.2 Микроскопија атомских сила (*Atomic Force Microscopy, AFM*)

Микроскоп атомских сила ради на принципу микроскопа са скенирајућом сондом, при чему се мери сила узајамног дејства врха сонде и површине узорка. Најзначајнија у овом случају је Ван дер Валс–ова сила, али осим ње постоје и електростатичке и магнетне силе, силе хемијских веза, капиларне силе итд. Мерна сонда уређаја, која се користи за скенирање површине узорка, је флексибилна микрогредица са оштрим врхом (иглом) на њеном слободном крају. Савијање сонде је пропорционално сили и служи као основни податак на основу кога се реконструише слика површине. Основни режими рада ових микроскопа су контактни, безконтактни и "tapping" режим. У контактном режиму рада гредица клизи по површини узорка и тако се постиже висока резолуција, али може доћи до оштећења површине, због чега се овај режим користи углавном за узорке врло правилних, глатких површина. Уколико је недеструктивност битан услов, при испитивању се користи безконтактни режим, код кога је резолуција смањена. Током скенирања гредица осцилује изнад површине узорка, а на основу промене резонантне фреквенције (самим тим и амплитуде осциловања) гредице, се добија топографска слика узорка. "Tapping" режим је аналоган безконтактном, али је код њега амплитуда осциловања већа, тако да у најнижој тачки циклуса врх додирује узорак, и он представља побољшање безконтактног режима у смислу боље резолуције. Праћењем фазног помераја осциловања гредице такође је могуће реконструисати слику површине узорка и на тај начин (*Phase imaging*) се добијају слике фазног контраста. Овај сигнал је врло осетљив на промене неких карактеристика материјала као што су адхезија, тврдоћа, састав, вискоеластичност, и зато тумачење ових слика није једнозначно. Са друге стране, веома је корисно разматрати и топографске и фазне слике површине, чије истовремено снимање омогућава "tapping" режим, на тај начин одређеним топографским тачкама могу да се припишу извесна својства [115]. На пример, хомогеност фазне слике површине указује на латералну униформност првог монослоја узорка.

Површинска топографија узорак СТ(2–4) и ZТ испитивана је помоћу уређаја "Multimode quadrex SPM–Nanoscope IIIe controller" (Veeco Instruments, Inc.). Коришћен је стандардни (tapping) режим рада и комерцијална игла за микроскопију атомских сила са пречником мањим од 10 nm (*NanoScience–Team Nanotec GmbH Solid Nitride Cone*). За одређивање хрпавости површине коришћен је програмски пакет "WSxM" [116]. Средња

квадратна храпавост добијена је из неколико микроскопских слика снимљених са резолуцијом ( $2 \times 2$ )  $\mu\text{m}$  на различитим тачкама површине узорака. Поред тога, резултати AFM мерења су коришћени и за одређивање површинске дистрибуције локалних нагиба анализираних површина. Ове дистрибуције су употребљене за додатно унапређење анализе резултата XPS мерења.

#### **4.3 Масена спектрометрија секундарних јона мерењем времена прелета (*Time of Flight–Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF–SIMS*)**

Масена спектроскопија секундарних јона мерењем времена прелета је заснована на раздвајању компоненти испитиваног узорка различитог односа масе и наелектрисања,  $m/z$ . Анализирани узорак се бомбардује примарним јонима што доводи до распршивања различитих честица са површине узорка, од којих су за ову технику од значаја секундарни јони. Настали секундарни јони се убрзавају у електричном пољу и затим раздвајају по маси на основу времена прелета, односно на бази чињенице да се јони исте енергије, али различите масе, крећу различитим брзинама.

Масени спектри позитивних секундарних јона у опсегу 0.5–200  $m/z$  мерени су техником времена прелета јона на уређају “*VG Ionex IX23LS TOF–SIMS*” [117], [118]. Као упадни (примарни) сноп коришћен је сноп фокусираних  $\text{Ga}^+$  јона са енергијом од 15 keV и струјом од 15–20 nA, којим је скенирана површина димензија  $220 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$  током времена 120 s. Висока масена резолуција је остварена коришћењем кратких импулса примарних јона, са временом трајања од 40 ns. За добијање профила расподеле елемената по дубини, коришћена је метода са двоструким јонским снопом, где се поред  $\text{Ga}^+$  јона користе и  $\text{O}_2^+$  јони енергије 8 keV за распршивање узорка (извор јона “*Duoplasmatron DP50B*”) у временским интервалима у трајању до 120 s.

#### **4.4 Фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрачењем (*X–ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*)**

Мерења XPS спектра извршена су на уређају “*VSW XPS*”, са монохроматским Mg– $\text{K}_\alpha$  извором (средња енергија фотона 1253.6 eV) и енергијским анализатором “*Class 100*”, који се налазе у оквиру експерименталног система посебно конструисаног за карактеризацију површина [119]. Узорци нису хемијски третиран пре мерења, и по пријему су унети у вакуумску комору под притиском од  $2\text{--}3 \cdot 10^{-9}$  mbar. Мерењу XPS спектра претходило је чишћење читаве површине узорака у вакуумској комори снопом  $\text{Ar}^+$  јона енергије 3 keV са упадним углом од  $45^\circ$ . Бомбардовање јонским снопом често доводи до нежељених ефеката, као што су преференцијално распршивање и пост–колизииони процеси (дифузија, површинска сагрегација, површинска реконструкција...), који могу проузроковати модификацију састава испитиваних површина. Стога је у циљу одређивања оптималних услова распршивања, извршена серија пробних мерења на узорку СТ1. Прва серија мерења извршена је по пријему узорка, друга, истог дана након 10 циклуса распршивања, а трећа, наредног дана након додатних 10 (укупно 20) циклуса распршивања. Стање узорака након треће серије прихваћено је као оптимално, а разлози за то ће бити детаљније образложени у наредном поглављу. Сходно томе, сви остали испитивани узорци су очишћени коришћењем 20 циклуса распршивања, са укупним флуksom јона  $\text{Ar}^+$  од око  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Процењено је да се на овај начин уклања око 1.5 до 2 монослоја органских нечистоћа [120].

Калибрација енергијске осе је извршена помоћу XPS линије Ag–3d<sub>5/2</sub> (368.22 eV [121]) монокристалног Ag (110) узорка и Au–4f<sub>7/2</sub> линије (83.96 eV [121]) поликристалног Au узорка. Прегледни спектри<sup>2</sup> су снимани у режиму рада у коме анализатор пропушта енергију од 44 eV (*Fixed Analyzer Transmission mode* FAT 44), са кораком 0.5 eV и временом аквизиције 0.5 s по каналу. Детаљни спектри карактеристичних XPS линија снимани су у режиму рада у коме анализатор пропушта енергију од 22 eV (FAT 22), са кораком 0.1 eV и временом аквизиције 4 s по каналу. Енергијски интервали око одговарајућих XPS линија примесних атома (S, Se, Mn и Fe) скенирани су у много дужим временским интервалима (од 16 до 44 s по каналу).

У току фотоемисије, на површинама широкозонских CdTe и ZnTe полупроводника долази до нагомилавања наелектрисања<sup>3</sup> што, услед електростатичких ефеката, доводи до померања линија у XPS спектру. Овај ефекат је, у већој или мањој мери, примећен у узорцима допираним гвожђем<sup>4</sup>, а може се довести у везу и са количином органских нечистоћа на површини узорака. Наиме, након јонског распршивања са снопом малог флукса, значајна количина органских нечистоћа која остаје на површинама узорака повећава површинску проводљивост и смањује нагомилавање наелектрисања. Поред тога, када се, као у овом раду, за анализу XPS спектра користи немонохроматски извор X–зрачења, обично у околини узорка постоји велики број слободних електрона који такође доприносе смањењу ефекта наелектрисавања. У случају када је површинско наелектрисање униформно (све линије у спектру су систематски померене за неку константну вредност) и стабилно (положај линија се не мења приликом поновљеног мерења), корекција енергијске осе се врши у односу на познату енергију XPS линије неког од елемената присутног на површини узорка (обично C–1s). На овај начин су извршене грубе корекције енергијске осе спектра свих испитиваних узорака, осим узорка СТ3, чији резултати указују да му је површина неуниформно наелектрисана. Све релевантне хемијске информације су одређене на основу релативних положаја одговарајућих XPS линија и модификованих параметара Ожеових линија, чиме је знатно умањен утицај ефекта наелектрисавања површине узорака.

---

<sup>2</sup> Прегледни спектри су они који обухватају широк опсег енергија.

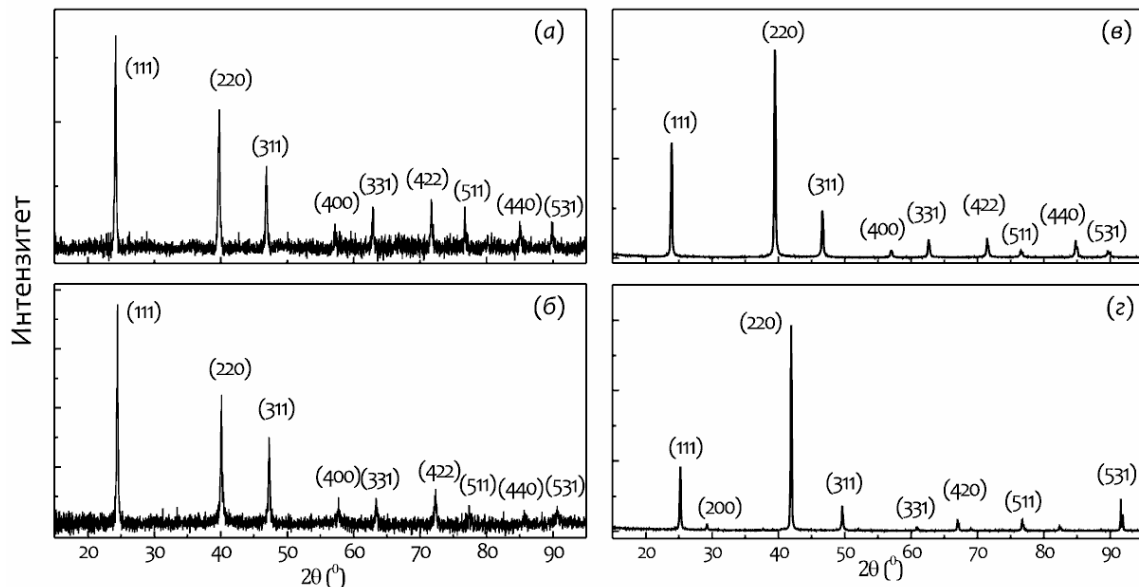
<sup>3</sup> Ефекат наелектрисавања је, иначе, посебно својствен диелектрицима.

<sup>4</sup> За разлику од узорака допираних гвожђем СТ(1–3) и ZT, ефекат наелектрисавања није примећен на површини узорка СТ4 који је допиран манганом.

## 5. Резултати

### 5.1 Резултати структурне анализе дифракцијом рендгенских зрака (XRD)

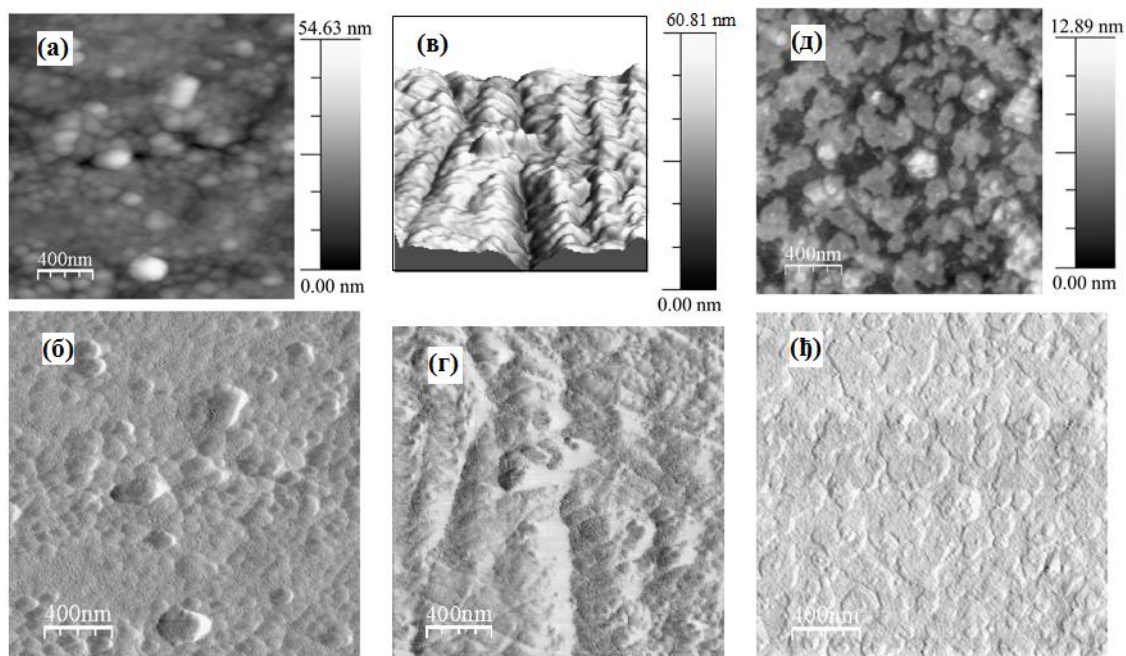
Дифрактограми испитиваних узорака, приказани на слици 5.1, карактеристични су за сфалеритну, површински центрирану кубну структуру по којој кристалишу једињења CdTe и ZnTe. Дифракциони пикови су индексирани на основу поређења са ICSD картицом бр. 620530 и одговарају CdTe (узорци СТ2–СТ4)), односно ZnTe (узорак ZT). На основу дифрактограма се може закључити да у узорцима нису присутне секундарне кристалне фазе. Израчунате вредности параметара решетке узорака СТ2, СТ3 и СТ4 су редом 6.442 Å, 6.396 Å и 6.467 Å и оне су блиске вредности за чист CdTe, која износи 6.481 Å. Слично је уочено и у случају узорка ZT, где је израчуната вредност параметра 6.094 Å, док код чистог ZnTe она износи, 6.103 Å.



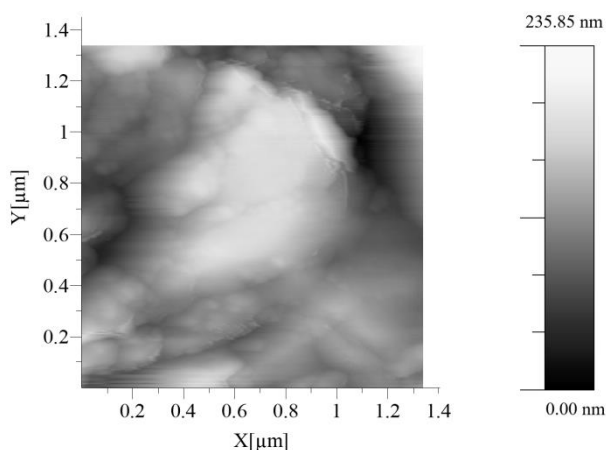
Слика 5.1. Дифрактограми узорака (а) СТ2, (б) СТ3, (в) СТ4 и (г) ZT [68], [113], [114].

## 5.2 Резултати AFM мерења површина

Површинска топографија и слике фазног контраста узорка СТ2, СТ3 и СТ4 и површинска топографија узорка ZT, снимљене помоћу микроскопа атомских сила (AFM), приказане су на сликама 5.2 и 5.3 [67], [69], [70].



**Слика 5.2.** Слике површинске топографије (горе) и фазног контраста (доле) узорка СТ2 (а, б), СТ3 (в, г) и СТ4 (д, ж) снимљене AFM микроскопом [67], [70].



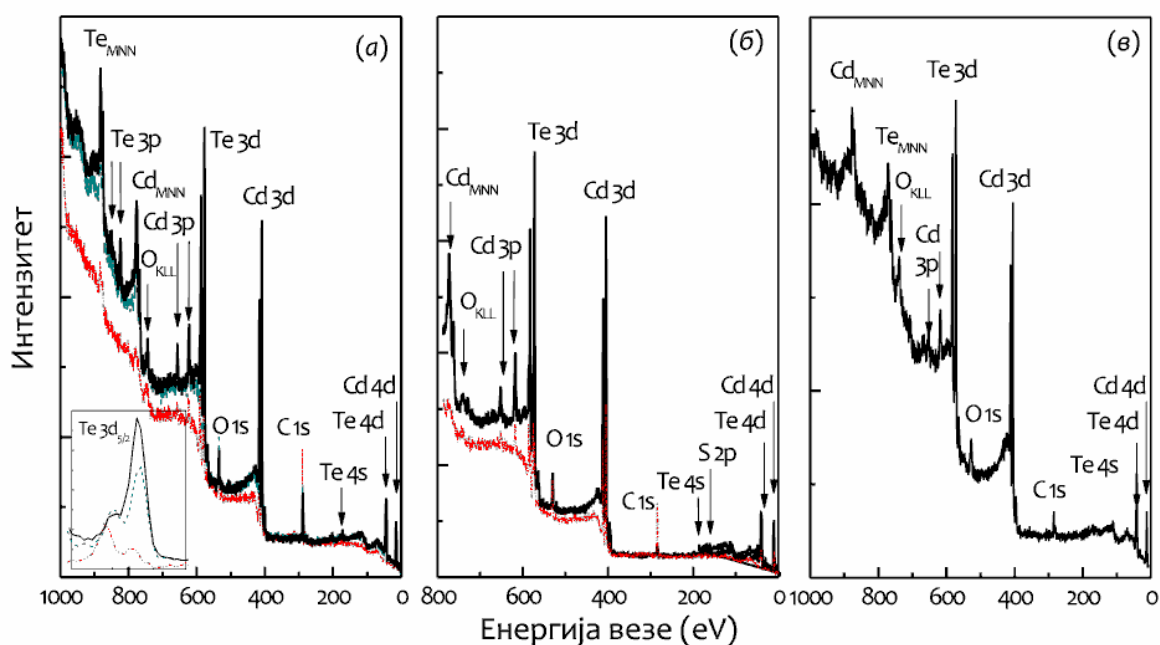
**Слика 5.3.** Слика површинске топографије узорка ZT снимљена AFM микроскопом [69].

Примећује се да је морфологија површина различитих узорка веома различита. На површини узорка СТ2 уочавају се сферична зрна типична за поликристалне узорке, док полиедарска зрна на површини СТ4 указују на већу кристаличност овог узорка [122]. Површину узорка СТ4 одликује и најмања средња квадратна храпавост, која износи 1.7 nm (у поређењу са 4.9 nm у СТ2, 6.1 nm у СТ3 и чак 30 nm у ZT). Максимална разлика измерена од врха до дна једне структуре на површини достиже 235.8 nm у узорку ZT, 60.8 nm у узорку СТ3, 54.6 nm у узорку СТ2, и само 12.9 nm у узорку СТ4. Анализа слика фазног контраста јасно указује на латералну униформност састава површина испитиваних узорка.

## 5.3 Резултати XPS мерења

### 5.3.1 Прегледни XPS спектри

Прегледни XPS спектри изабраних узорака приказани су на слици 5.4. На спектрима се јасно уочавају типичне XPS линије (Cd–3p, –3d, –4d; Te–3p, –3d, –4s, –4d, O–1s) и Ожеове линије (Cd<sub>MNN</sub>, Te<sub>MNN</sub>, O<sub>KLL</sub>) кадмијума, телура и кисеоника, као и карактеристична XPS линија угљеника (C–1s). Након пажљивог скенирања одговарајућих енергијских интервала, уочене су и карактеристичне XPS линије селена (Se–3d), на површини узорака СТ2, СТ4 и ZT, сумпора (S–2p) на површини узорка СТ3 и мангана (Mn–2p) на површини узорка СТ4. На површинама узорака допираних гвожђем (СТ(1–3) и ZT), унутар информационе дубине коришћене технике која износи приближно 8–10 nm, није уочено присуство гвожђа, иако се номинална вредност његове концентрације (0.5–1.5 at.%) налази изнад границе осетљивости мерења.



**Слика 5.4.** Прегледни XPS спектри узорака СТ1(а), СТ3 (б) и СТ4 (в). Спектри снимљени по пријему узорака означени су црвеном (тачкастом) линијом, спектри након 10 циклуса распршивања – зеленом (испрекиданом) линијом, и спектри након 20 циклуса распршивања – црном (пуним) линијом. Детаљни спектар Te–3d<sub>5/2</sub> XPS линије који се јавља у енергијском интервалу 600–570 eV је приказан у исечку.

На основу фазних слика површина (слика 5.2), се види да су површине узорака првобитно биле равномерно прекривене слојем органских нечистоћа. Као што се може уочити на слици 5.4(а), сигнали који потичу од С и О се драстично смањују након првих десет циклуса распршивања. Пораст интензитета Те и Cd линија и промена облика позадине, такође указују да јонско распршивање уклања горње слојеве површинских нечистоћа. Након додатних десет циклуса распршивања смањује се садржај С и О, али се у исто време мења и облик Te–3d линије. Ова линија се састоји од два доприноса који потичу од две различите фазе<sup>5</sup> у којима је телур конститутивни елемент. Интензитети оба ова доприноса се повећавају

<sup>5</sup> Доприноси истог елемента различитим фазама (нпр. телур у CdTe и оксидној фази) могу се раздвојити у поступку фитовања XPS и Ожеових линија.

након првих десет циклуса распршивања. Међутим, интензитет доприноса на мањој енергији везе наставља да се повећава и након додатних десет циклуса распршивања, док интензитет доприноса на већој енергији везе улази у zasiћење (види слику 5.4(a) – исечак). Ово јасно показује да у току последњег циклуса распршивања, јонско бомбардовање проузрокује промену једне од телурових фаза. Да би се смањило ефекат промене површинског састава јонским распршивањем, број циклуса није даље повећаван, тако да су површине свих испитиваних узорака третиране са 20 циклуса. Значајна количина угљеникових једињења, која је преостала на површинама узорака након распршивања, делимично екранира сигнал који долази из слојева испод њих, али, као што је раније напоменуто, помаже да се смањи ефекат површинског наелектрисавања. Ово слабљење сигнала услед проласка кроз слој нечистоћа, узето је у обзир у поступку квантитативне анализе, која ће бити приказана у једном од наредних поглавља.

### 5.3.2 Карактеристичне фотоелектронске (XPS) линије

Елементални састав површина испитиваних узорака, одређен из интензитета карактеристичних XPS линија [67], [68], [70] помоћу Вагнерових (Wagner) атомских фактора осетљивости и под претпоставком да су узорци униформни [81], [123], приказан је у табели 5.1.

**Табела 5.1.** Елементални састав површина испитиваних узорака одређен применом Вагнерових атомских фактора осетљивости. Статистичке грешке мерења дате су у заградама.

Узорак	Релативна концентрација (%)					
	C	O	Cd, Zn	Te	Se, S	Fe, Mn
СТ1 <sup>*</sup>	48.8	15.4	19.0	16.8	–	0
[70]	(2.1)	(2.0)	(1.4)	(1.3)	–	0
СТ2 <sup>*</sup>	31.6		18.7	16.1	трагови	0
[67]	(3.4)	(2.3)	(2.1)	(2.1)		0
СТ3	31.8	20.3	25.4	20.5	2.0	0
[70]	(2.7)	(1.9)	(1.9)	(1.7)	(0.7)	0
СТ4	31.1	24.8	21.1	18.8	0.8	3.4
[67]	(3.9)	(2.0)	(1.2)	(1.2)	(0.1)	(0.6)
ZT	43.4	24.7	17.0	13.3	1.6	0
[68]	(3.0)	(2.3)	(1.8)	(1.5)	(0.8)	

\*Узорци чија је површина налик на CdTe.

Овде треба нагласити да услов униформности у опсегу информационе дубине технике није задовољен, с обзиром на то да су површине узорака прекривене танким оксидним слојем и слојем органских нечистоћа. То је експериментално утврђено на основу промене површинског састава услед јонског распршивања површина узорака – интензитети XPS линија угљеника и кисеоника су се током распршивања смањивали, док су се истовремено повећавали интензитети XPS линија кадмијума и телура које потичу из CdTe фазе [70]. С обзиром на то да је структура узорака вишеслојна, сигнал који потиче из дубљих слојева биће екраниран горњим површинским слојевима. Због релативно мале информационе дубине XPS технике (8–10 nm) [81], и њене зависности од кинетичке енергије фотоелектрона, одређивање тачних информационих дубина различитих XPS линија није тривијално, тим више што оне зависе и од врсте материјала. У том смислу, подаци представљени у табели 5.1, који су добијени коришћењем рутинског приступа за анализу XPS спектра, ће се



мењати током јонског распршивања и могу се користити само за квалитативну процену дистрибуције појединих елемената по дубини. Релативне концентрације елемената присутних на површинама испитиваних узорака, одређене не узимајући у обзир доприносе угљеника и кисеоника, приказане су у табели 5.2 [67], [68], [70]. Карактеристичне XPS линије Cd–3d<sub>5/2</sub>, Te–3d<sub>5/2</sub>, O–1s, Zn–2p<sub>3/2</sub>, Mn–2p<sub>3/2</sub>, Se–3d и S–2p приказане су на сликама 5.5 и 5.6. Резултати анализе XPS линија су приказани у табелама 5.3 и 5.4.

**Табела 5.2.** Релативне концентрације елемената присутних на површинама испитиваних узорака. Одговарајуће номиналне концентрације дате су у заградама.

Узорак	Концентрација (%)				Cd/Te	Катјон/ анјон	Одступање од номиналне конц. (%)	
	Cd,Zn	Te	Se, S <sup>#</sup>	Fe,Mn*			ΔCd/Cd	ΔTe/Te
<b>CT1</b>	53.1 (48.5)	46.9 (50)	–	0 (1.5)	1.13 (0.97)	1.13 (1.0)	9.48	–6.20
<b>CT2</b>	53.7 (49.5)	46.3 (48.5)	трагови (1.5)	0 (0.5)	1.16 (1.02)	1.16 (1.0)	8.48	–4.54
<b>CT3</b>	53.8 (49.5)	41.4 (48.5)	4.8 <sup>#</sup> (1.5)	0 (0.5)	1.30 (1.02)	1.16 (1.0)	8.0	–17.15
<b>CT4</b>	48.0 (47.5)	42.7 (48.5)	1.7 (1.5)	7.6* (2.5)	1.14 (0.98)	1.25 (1.0)	1.05	–11.96
<b>ZT</b>	53.3 (49.0)	41.7 (45.5)	5.0 (4.5)	0 (1.0)	1.28 (1.08)	1.14 (1.0)	8.78	–8.35

Током теоријске обраде (фитовања) експерименталних XPS линија позадина је узета у обзир на основу Ширлијевог (Shirley) приступа, а саме линије су описане псеудо–Воитовим (*pseudo-Voigt*) функцијама ГЛ(70), и ГЛ(30)<sup>6</sup>. Након одузимања позадине, Cd–3d<sub>5/2</sub> и Zn–2p<sub>3/2</sub> линије су фитоване са по једним ГЛ(70) профилем (види слику 5.5(а–д)), а Te–3d<sub>5/2</sub> линије са два ГЛ(70) профила исте ширине на полувисини (види слику 5.5(ђ–и)). Линије O 1s су фитоване са два ГЛ(30) профила исте ширине на полувисини (види слику 5.5(ј–л,м)).

Положаји Cd–3d<sub>5/2</sub> и Zn–2p<sub>3/2</sub> XPS линија су готово неосетљиви на промене хемијског окружења и стога ове линије нису погодне за анализу веза које граде кадмијум и цинк. Међутим, управо због те неосетљивости, ове линије могу послужити као енергијска референца за различита једињења кадмијума и цинка. На основу релативних положаја Te–3d<sub>5/2</sub> и Se–3d XPS линија, и Cd<sub>MNN</sub> и Zn<sub>LMM</sub> Ожеових линија, у односу на Cd–3d<sub>5/2</sub> и Zn–2p<sub>3/2</sub> XPS линије, могу се добити прецизније хемијске информације него када се користе апсолутни положаји линија.

Релативни положаји Te1 компоненте Te–3d<sub>5/2</sub> линије су блиски вредностима које се очекују у чистом CdTe (узорци CT1–CT4), односно ZnTe (узорак ZT) [124]. Te2 компонента потиче од неког оксида телура (TeO<sub>2</sub>, CdTeO<sub>3</sub> или ZnTeO<sub>3</sub> [124]), што се може закључити на основу релативних положаја Te1 и Te2 линија (види табелу 5.4). Промена односа релативних интензитета Te1 и Te2 линија након распршивања (види слику 5.4), јасно указује да се испод оксидног слоја налази CdTe.

<sup>6</sup> Профили ГЛ(30) и ГЛ(70) представља производ Лоренцовог (Л) и Гаусовог (Г) профила у односу 30:70 и 70:30, респективно.

**Табела 5.3.** Резултати анализе XPS линија O–1s и Te–3d<sub>5/2</sub>. Положаји линија дати су у (eV), а релативни интензитети у (%).

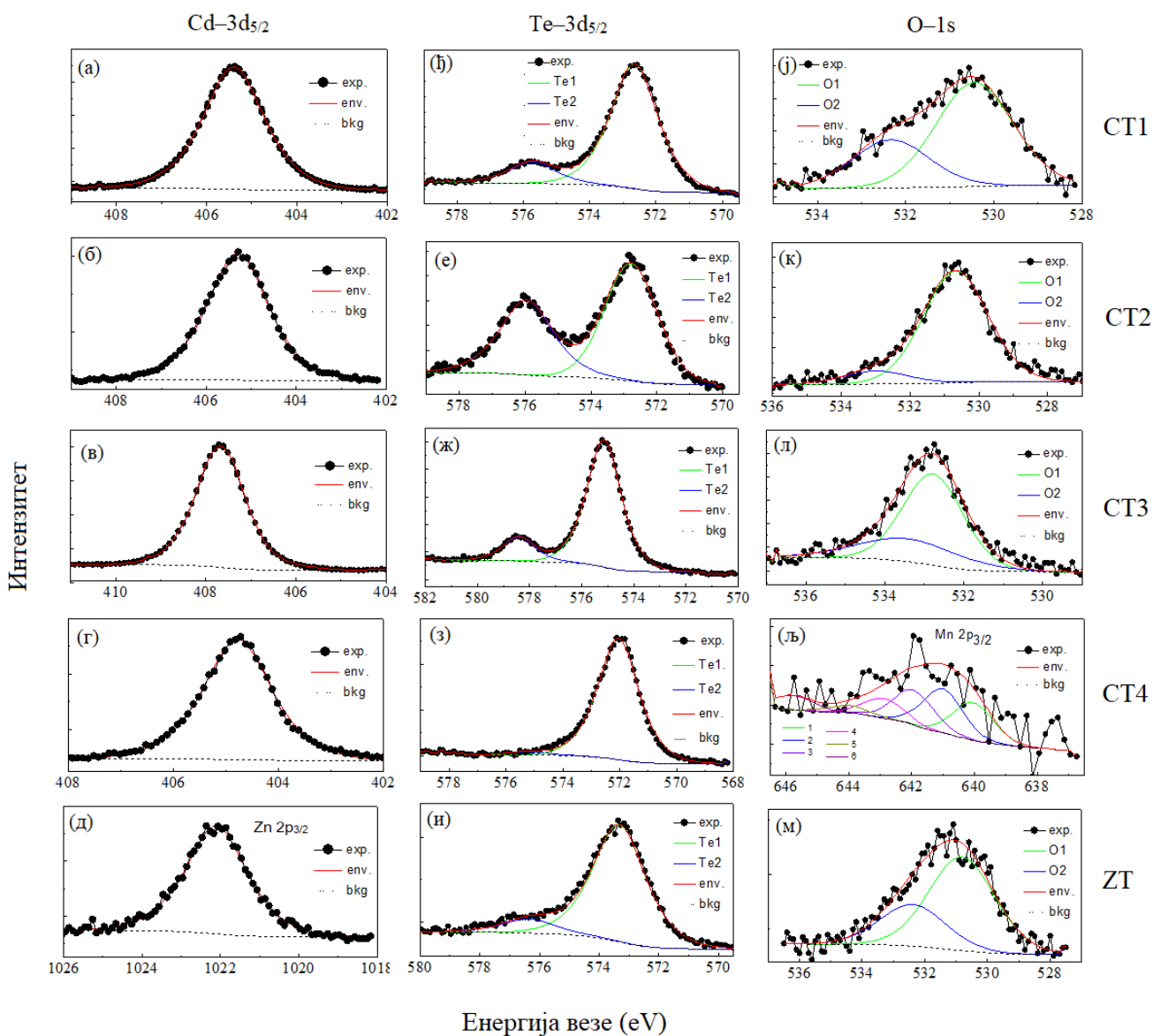
	O1 (оксид)		O2 (органска јед.)		Te1 (CdTe, ZnTe)		Te2 (оксид)	
	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)
CT1 [70]	530.4	68.3	532.3	31.7	572.7	85.2	575.7	14.8
CT2 [67]	530.7	89.4	533.0	10.6	572.8	59.5	576.0	40.5
CT3 <sup>#</sup> [70]	532.8	70.4	533.4	29.6	575.1	84.9	578.4	15.1
CT4 [67]	–	–	–	–	572.1	97	575.3	3.0
ZT [68]	530.8	69.0	532.4	31.0	573.5	89	576.5	11.0

#Положаји XPS линија у спектру узорка CT3 нису кориговани због неуниформног наелектривања површине.

**Табела 5.4.** Положаји Cd–3d<sub>5/2</sub> и Zn–2p<sub>3/2</sub> XPS линија [67], [68], [70]; релативни положаји Te1 и Te2 компоненте Te–3d<sub>5/2</sub> линије и O1 компоненте O–1s линије из табеле 5.3. Референтне вредности ових положаја у неким једињењима од интереса [81], дате су у циљу поређења.

	Cd 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Te1–Cd (eV)	Te2–Cd (eV)	Te2–Te1 (eV)	Te2–O1 (eV)	O1–Cd (eV)
CT1	405.4	167.3	170.3	3.0	45.3	125.0
CT2	405.3	167.5	170.7	3.2	45.3	125.4
CT3	407.7	167.4	170.7	3.3	45.6	125.1
CT4	404.8	167.3	170.5	3.2	–	–
CdTe	405.5	167.0	–	–	–	–
TeO <sub>2</sub>	–	–	–	–	45.5–45.9	–
CdTeO <sub>3</sub>	405.5	–	170.2	–	45.3	124.9
CdO	404.2	–	–	–	–	126.6–127.3
CdSO <sub>4</sub>	405.4	–	–	–	–	125.2
	Zn 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Zn–Te1 (eV)	Zn–Te2 (eV)	Te2–Te1 (eV)	Te2–O1 (eV)	Zn–O1 (eV)
ZT	1022.1	448.6	445.6	3.0	45.7	491.3
ZnTe	1021.6	449.4	–	–	–	–
ZnO	1021.8	–	–	–	–	491.2

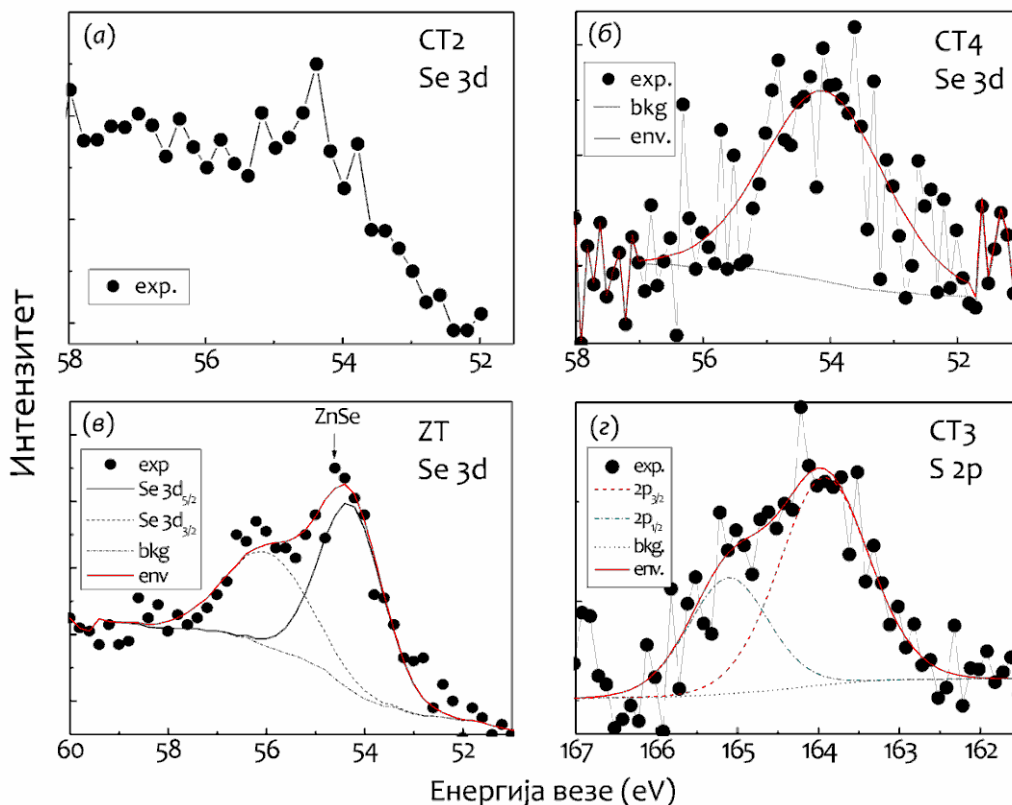
Линија O–1s се такође састоји од два доприноса (две компоненте) који потичу од кисеоника везаног у оксидима (компонента O1) и кисеоника везаног у органским једињењима (компонента O2). Експериментално одређене енергије O1 компоненте су блиске онима које се очекују у TeO<sub>2</sub>, CdO и неким комплексним оксидима (CdTeO<sub>3</sub>, ZnTeO<sub>3</sub>) [121], док се допринос O2 може приписати C–O–C, C–OH и C=O везама [121]. С обзиром на то да се енергија везе O–1s у оксидима од интереса налази унутар уског енергијског интервала [44], [73], за добијање хемијских информација су уместо апсолутних положаја, коришћени релативни положаји одговарајућих XPS линија.



**Слика 5.5.** Експерименталне  $Cd-3d_{5/2}$  XPS линије и одговарајући фит узорка (а) CT1, (б) CT2, (в) CT3, (г) CT4 и (д)  $Zn\ 2p_{3/2}$  линија узорка ZT;  $Te-3d_{5/2}$  XPS линије узорка (ђ) CT1, (е) CT2, (ж) CT3, (з) CT4, (и) ZT;  $O-1s$  линије узорка (ј) CT1, (к) CT2, (л) CT3, (м) ZT;  $Mn-2p$  линија узорка CT4 (њ); За израчунавање позадине (bkg) коришћен је Ширлијев алгоритам. Обвојница (env) је приказана пуном линијом.

На основу релативних положаја компоненти  $Te2-O1$  и  $O1-Cd$  (види табелу 5.4), може се закључити да компонента O1 у узорцима CT(1–4) потиче од  $CdTeO_3$  или  $TeO_2$ , и да се присуство CdO може у потпуности искључити. Релативно мала концентрација телура везана у оксидима узорка CT4 и ZT указује на могуће постојање и неких других оксида ( $MnO$ ,  $ZnO$ ,  $TeO_2$  и/или  $ZnTeO_3$ ) у испитиваној области уз површину. Разлика положаја  $Te2-Te1$  у узорку ZT (3 eV, види табелу 5.4) је знатно мања од очекиваног хемијског помераја између  $ZnTe$  и  $TeO_2$  (3.5 eV [121]), што такође указује на могућност присуства комплексних оксида, или мешавине оксида.

Mn-2p<sub>3/2</sub> XPS линија<sup>7</sup> узорка CT4 (види слику 5.5(љ)) има веома широку и сложену структуру услед ефекта вишеструког цепања линија у спектру<sup>8</sup> [73], [125], што отежава анализу хемијских веза које гради манган. Поред тога, због делимичног преклапања Mn-2p<sub>3/2</sub> линије у MnTe (640.8 eV) и MnO (640.4–642.5 eV) [118], очекује се приближно исти релативни положај XPS линија које потичу од Mn-Te и Mn-O веза. Због тога смо се, при идентификацији веза које у испитиваном узорку гради манган, ослонили на чињеницу да у експерименталном спектру није уочен интензивни сателитски пик који обично прати Mn-Te везе<sup>9</sup> [126]. Због тога је експериментална Mn-2p<sub>3/2</sub> линија моделована под претпоставком да потиче од MnO, а параметри фита су преузети из модела који су предложили аутори у [127]. Фина структура Mn-2p<sub>3/2</sub> линије је представљена као суперпозиција шест ГЛ(30) профила (означених бројевима 1–6 на слици 5.5(љ)), а једини слободни параметри фита, који дефинишу ограничења (ширине, релативне интензитета и релативне положаје) за преосталих пет пикова, су положај и интензитет првог пика. Веома добро слагање модела са експерименталним резултатом потврђује да је у узорку CT4 манган претежно везан као MnO. Треба напоменути да одсуство сателитског пика Mn-2p<sub>3/2</sub> линије може бити последица постојања много интензивније Cd-3p<sub>1/2</sub> линије у њеној близини. Због тога се постојање извесне фракције Mn атома везаних за Te, посебно дубље испод површине узорка, не може у потпуности искључити.



Слика 5.6. Експерименталне Se-3d XPS линије и фит узорка (а) CT2, (б) CT4 и (в) ZT и (з) S-2p XPS линија и фит узорка CT3.

<sup>7</sup> Линија је снимљена са дугим временом аквизиције од 44 s по каналу.

<sup>8</sup> Због раздвајања електронских нивоа услед електростатичких ефеката, спин-орбитне интеракције и ефеката кристалног поља, XPS линија прелазног метала која потиче од једне хемијске везе, обично се састоји од неколико компоненти.

<sup>9</sup> Овај пик се јавља као последица трансфера наелектрисања из спољашње 5p љуске телура у непопуњену манганову 3d љуску, и померен је за око 5.3 eV у односу на основну Mn-2p<sub>3/2</sub> линију.

У спектру узорка СТ2, у опсегу енергија у коме се очекује Se–3d XPS линија, постоји карактеристична структура суперпонирана на позадину (види слику 5.6(a)), што указује да је селен присутан у приповршинским слојевима који су на самој граници информационе дубине технике. За разлику од узорка СТ2, Se–3d линија је јасно уочена на  $\approx 54.1$  eV у узорку СТ4 (види слику 5.6(b)) и на  $\approx 54.3$  eV у узорку ZT (види слику 5.6(v)). Ова линија је моделована помоћу два ГЛ(30) профила чији интензитети задовољавају услов који проистиче из спин–орбитног спрезања,  $3d_{5/2}:3d_{3/2}=3:2$ . Релативни положај Se–3d у односу на Cd–3d<sub>5/2</sub> линију узорка СТ4 (350.7 eV), налази се унутар енергијског интервала који је типичан за материјале у којима се формирају Cd–Se везе ( $351.0 \pm 0.4$  eV [121]). Положај Se–3d<sub>5/2</sub> линије у узорку ZT се веома добро слаже са положајем који је уочен у чистом ZnSe (54.5 eV [121]). Релативни положај XPS линије која карактерише Se–O везе је на много већим енергијама (примера ради у SeO<sub>2</sub> он је на 59–60 eV [121]), због чега се присуство оксида селена у испитиваним узорцима може искључити.

Експериментална S–2p XPS линија<sup>10</sup> узорка СТ3 са теоријским фитом, приказана је на слици 5.6(г). Теоријски однос интензитета доприноса који одговарају S–2p<sub>3/2</sub> линији (енергија везе 163.9 eV) и S–2p<sub>1/2</sub> линији (енергија везе 165.1 eV) је 2:1, а растојање између њих је 1.18 eV [81]. Разлика између измерених положаја Cd–3d<sub>5/2</sub> и S–2p<sub>3/2</sub> (243.8 eV) линија је блиска вредности која је нађена у CdS (243.6 [128], 243.4 eV [129]), али је знатно већа него у CdSO<sub>4</sub> (236.6 eV [128]), што искључује присуство сулфатне фазе на површини узорка. Иако је формирање површинског слоја сулфата на сулфидним материјалима који су изложени оксидацији (водена пара, O<sub>2</sub>) енергијски повољно [44], [130], у узорку није уочено присуство S–O веза.

Линија угљеника C–1s фитована је са два доприноса (није приказано). Интензитет линије који потиче од C–C и C–H веза је доминантан (88.3% у узорку СТ1; 78% у узорку СТ2; 76.2% у узорку СТ3; 73% у узорку ZT), док се остатак може приписати C–O и/или C–OH везама (11.7% у узорку СТ1; 22% у узорку СТ2; 23.8% у узорку СТ3; 27% у узорку ZT).

### 5.3.3 Ожеове линије

Пошто су положаји Cd–3d<sub>5/2</sub> XPS линије у CdO, CdTe, CdSe и металном Cd блиски [81], није могуће одредити које везе гради кадмијум у испитиваним узорцима само на основу анализе XPS спектра. Слично важи и за Zn–2p<sub>3/2</sub> линију. У том смислу су информације које се добијају анализом Cd<sub>M4(5)N45N45</sub> Ожеових линија знатно поузданије. Да би се уклонио утицај који на резултате има ефекат наелектрисавања површине, при анализи је коришћен модификовани Ожеов параметар ( $\alpha'$ ), о коме је већ било речи у одељку 3.3. Параметар  $\alpha'$  је у овом случају дефинисан на основу енергије везе ( $E_b$ ) Cd–3d<sub>5/2</sub> XPS линије и кинетичке енергије ( $E_k^{\text{Auger}}$ ) Cd<sub>M4(5)N45N45</sub> Ожеове линије:

$$\alpha' = E_b(\text{Cd} - 3d_{5/2}) + E_k(\text{Cd}_{M4(5)N45N45}) \quad (5.1)$$

Строго говорећи, анализа заснована на модификованим Ожеовим параметрима је применљива само у случају када Cd гради једну врсту веза, што значи да би нам примена овог метода омогућила да одредимо само везу Cd–Te која је у узорку највише заступљена. Да би се утврдило могуће присуство оксидних фаза CdTeO<sub>3</sub>, CdO и/или металног Cd(0), у овој Тези је примењен потпуно нови приступ за моделовање Ожеових линија, који се заснива на суперпозицији линија које потичу од различитих фаза које гради кадмијум. За дефинисање

<sup>10</sup> Линија је снимљена са високом резолуцијом од 16 s по каналу.

облика Ожеових  $Cd_{M4N45N45}$  и  $Cd_{M5N45N45}$  линија у  $CdTe$ ,  $CdTeO_3$ ,  $CdO$  и  $Cd(0)$ , коришћени су подаци из литературе [131]–[136], који су затим фитовани на суперпозицију више Гаусијана. При томе је усвојено да је позадина дефинисана линеарном функцијом. Линија  $M_4$  је фитована на једну компоненту (пик 1) у свим једињењима, осим у металном  $Cd(0)$ , за који су коришћене три компоненте (пикови 1–3). Линија  $M_5$  је фитована на три компоненте у свим једињењима (пикови 4–6), осим у  $CdO$  где постоје две компоненте (пикови 4 и 5). На слици 5.7 су приказане Ожеове линије  $Cd_{M4(5)N45N45}$  узорака СТ2 и СТ4, заједно са резултатима фитовања са којима је постигнуто најбоље слагање са експерименталним резултатима. Релативни положаји ( $\Delta E_i = E_1 - E_i$ ), релативни интензитети<sup>11</sup> ( $C_i$ ) и ширине ( $w_i$ ) свих компоненти дати су у табели 5.5. Положаји  $M_4$  линије који потичу од  $CdTe$ ,  $CdTeO_3$  и  $Cd(0)$ , израчунати су на основу одговарајућих Ожеових параметара и експерименталних положаја XPS линије  $Cd-3d_{5/2}$  као:

$$E_k^{Cd_{M4N45N45}} = \alpha' - E_b^{Cd3d_{5/2}} \quad (5.2)$$

Ови положаји су на слици 5.7 означени стрелицама. Да би се, коришћењем горе описаног поступка, проценила концентрација кадмијума у различитим фазама, варирани су положај и интензитет првог пика ( $E_k^{Auger} \pm 0.2$  eV), док су сви остали параметри израчунати поштујући одговарајућа ограничења (види табелу 5.5).

**Табела 5.5.** Параметри фитовања Ожеових  $Cd_{M4(5)N45N45}$  линија у  $CdTe$ ,  $CdTeO_3$ ,  $CdO$  и  $Cd$  [131]–[136], који су касније коришћени за анализу спектра узорака СТ2 и СТ4 [67].

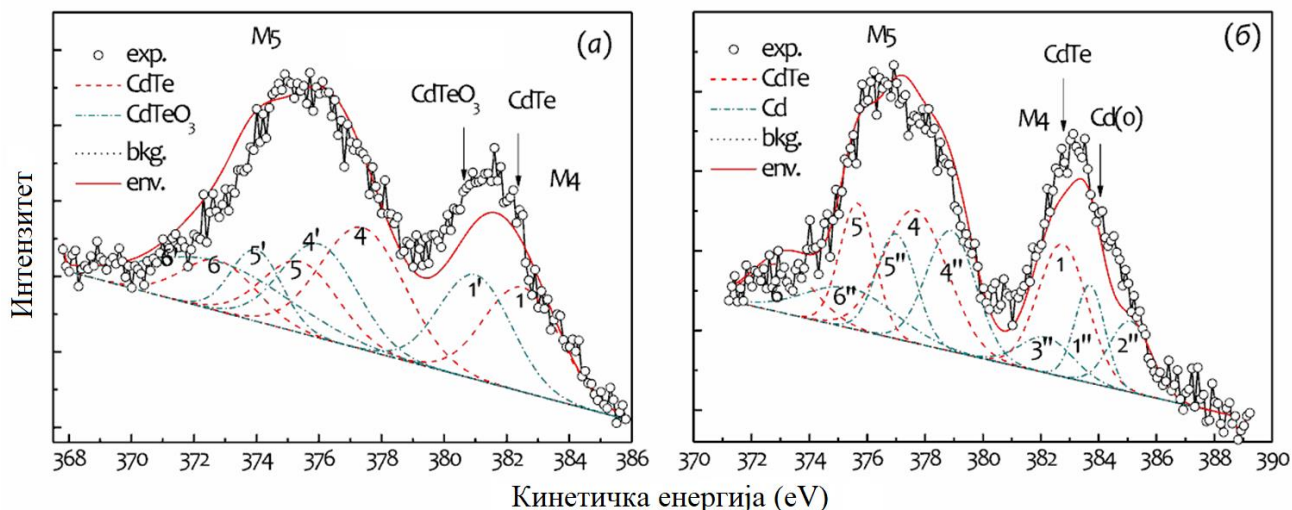
Линија	Параметри	CdTe	CdO	CdTeO <sub>3</sub>	Cd(0)	
$Cd_{M4N45N45}$	$\alpha'$ (eV)	787.6	786.7	785.8	788.8	
	$E_k^{Auger}$	узорак СТ2	382.3	381.4	380.5	383.5
	(eV)	узорак СТ4	382.8	381.9	381	384
	1	$\Delta E_1$ (eV)	0	0	0	0
		$C_1$	0.289	0.221	0.294	0.135
		$w_1$ (eV)	2.5	2.9	2.8	1.0
	2	$\Delta E_2$ (eV)	–	–	–	–1.4
		$C_2$	–	–	–	0.138
		$w_2$ (eV)	–	–	–	1.8
	3	$\Delta E_3$ (eV)	–	–	–	1.5
$C_3$		–	–	–	0.088	
$w_3$ (eV)		–	–	–	1.9	
$Cd_{M5N45N45}$	4	$\Delta E_4$ (eV)	5.1	5.9	5.0	4.8
		$C_4$	0.377	0.403	0.280	0.277
		$w_4$ (eV)	2.6	3.8	2.4	1.8
	5	$\Delta E_5$ (eV)	7.1	8.5	7.0	6.7
		$C_5$	0.197	0.376	0.142	0.192
		$w_5$ (eV)	1.8	8.1	1.7	1.3
	6	$\Delta E_6$ (eV)	9.7	–	8.3	8.3
		$C_6$	0.137	–	0.284	0.170
		$w_6$ (eV)	2.5	–	5.3	3.8

Мали број слободних параметара довео је до извесног одступања између експерименталних и теоријских резултата, што може бити и последица чињенице да су подаци из литературе, који

<sup>11</sup> Релативни интензитет линије дефинисан је као површина пика подељена са укупном површином обе Ожеове линије.

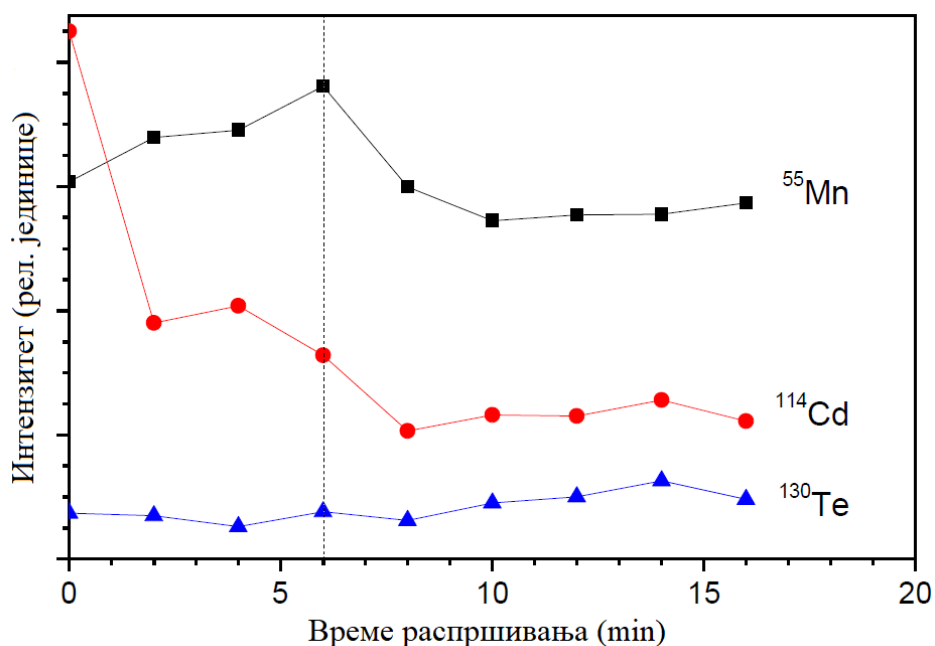
су овде употребљени за фитовање, добијени на другачијим узорцима и коришћењем другачијих експерименталних уређаја. Најбољи теоријски опис (фит)  $Cd_{M4(5)N45N45}$  Ожеових линија узорка СТ2 добијен је суперпозицијом 52% CdTe и 48% CdTeO<sub>3</sub> (види слику 5.7(a)).

Овај резултат донекле одступа од резултата добијених анализом Te-3d<sub>5/2</sub> XPS линије (59.5% Te у CdTe; 40.5% Te у оксидној фази – види табелу 5.3), што се делимично може приписати већем координационом броју кадмијума у CdTeO<sub>3</sub> (Cd атоми имају шест O атома у непосредном окружењу, док атоми Te формирају тригоналне призме TeO<sub>3</sub>) [137]. Пошто је, због мање кинетичке енергије Ожеових електрона, Ожеов сигнал у овом случају “површински осетљивији” него XPS сигнал, може се очекивати да релативни интензитет сигнала CdTeO<sub>3</sub> фазе (која је ближа површини) у односу на интензитет CdTe сигнала буде повећан. Фит који се добија као суперпозиција сигнала који потичу од CdTe и CdO сличног је квалитета, али је резултат физички нереалан јер даје само 28% CdTe и 72% CdO, те знатно одступа од састава који је одређен анализом XPS спектра. Због тога овај фит није приказан на слици 5.7. Најбољи фит  $Cd_{M4(5)N45N45}$  Ожеових линија узорка СТ4, добијен је суперпозицијом доприноса који потичу од 55% CdTe и 45% Cd(0) (види слику 5.7(б)). Анализа XPS спектра показује да је неколико процената Cd атома везано и за Se, али како се интензитет овог доприноса налази унутар експерименталне грешке, он није укључен у фит.



**Слика 5.7.** Спектри Ожеових  $Cd_{M4N45N45}$  и  $Cd_{M5N45N45}$  линија (а) узорка СТ2 и (б) узорка СТ4 [67]. Доприноси интензитету М4 линије: CdTe – пик 1; CdTeO<sub>3</sub> – пик 1’; Cd(0) – пикови 1’’– 3’’. Доприноси интензитету М5 линије: CdTe – пикови 4 – 6; CdTeO<sub>3</sub> – пикови 4’– 6’; Cd(0) – пикови 4’’– 6’’. Све линије су описане Гаусовим профилем; позадина (bkg) је линеарна; обвојница (env) је представљена пуном (црвеном) линијом.

Да би се боље разумео састав површине узорка СТ4, урађено је профилисање његовог састава по дубини методом секундарне јонске масене спектрометрије на бази времена прелета, а тако добијена расподела елемената по дубини приказана је на слици 5.8. Брзина распршивања површине узорка O<sub>2</sub><sup>+</sup> јонима, износила је приближно 1.7 nm/min, на основу чега можемо да закључимо да се током првих 5–6 минута распршивања анализира слој дебљине 8–10 nm, који одговара информационој дубини XPS спектроскопије.



**Слика 5.8.** Распореда елемената по дубини узорка СТ4 одређена методом “TOF–SIMS”,  $^{55}\text{Mn}$  (квадрати),  $^{114}\text{Cd}$  (кругови) и  $^{130}\text{Te}$  (троуглови) [67].

Као што се може видети на слици 5.8, горњи површински слојеви узорка СТ4 обогаћени су манганом и кадмијумом. Примећује се и да у овој области постоји дефицит телура, што је у сагласности са површинским саставом који је добијен анализом XPS и Ожеових спектра (види табелу 5.2).

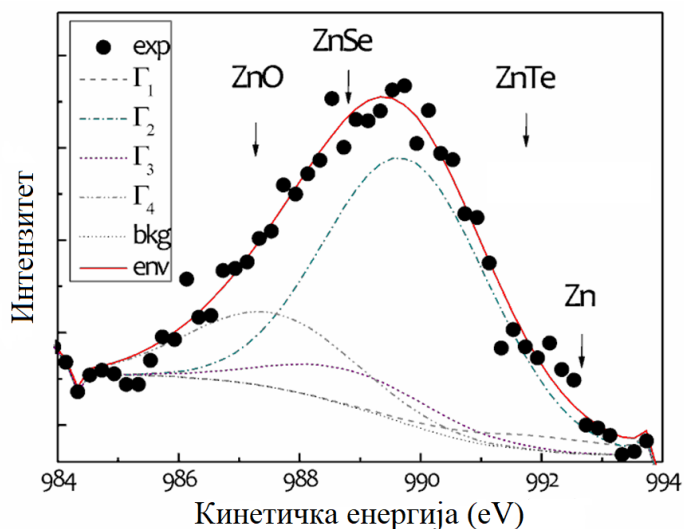
XPS спектри узорка ZT су показали присуство 69.4% Zn–Te и 9.4% Zn–Se веза у анализираној површинској области. Порекло преосталих 21.2% веза које гради цинк, разјашњено је анализом Ожеових спектра. За прву процену заступљености различитих фаза претпостављено је да се Ожеова линија сваке фазе може представити Гаусијаном и да су они једнаке полуширине. Апсолутни положај Ожеове  $\text{Zn}_{\text{LMM}}$  линије је одређен помоћу модификованих Ожеових параметара ( $\alpha'$ ) једињења ZnO, ZnTe, ZnSe и металног Zn(0) [84], [138] (види табелу 5.6) и измереног положаја Zn– $2p_{3/2}$  XPS линије. Резултат фита Ожеове  $\text{Zn}_{\text{L3M45M45}}$  линије коришћењем четири Гаусијана ( $\Gamma 1 - \Gamma 4$ ) исте полуширине, приказан је на слици 5.9.

**Табела 5.6.** Модификовани Ожеови параметри ( $\alpha'$ ) линије  $\text{Zn}_{\text{L3M45M45}}$ , положаји Ожеових линија у неким једињењима од интереса [84], [138] и њихови релативни интензитети у узорку ZT.

Једињење	$\alpha'$ (eV)	Ожеова линија $\text{Zn}_{\text{L3M45M45}}$	
		Положај (eV)	Рел. инт. (%)
ZnO	2010.1	985.8	19.1
ZnSe	2011.5	987.2	9.2
ZnTe	2012.2–2012.9	988.1	68
Zn	2013.4–2014.4	990.3	3.7



Однос интензитета компонента Г1 и Г2 одражава однос фаза ZnTe:ZnSe у овом узорку. Обе компоненте Г1 и Г2 су померене ка нижим кинетичким енергијама за приближно 0.5 eV, вероватно због специфичности самог хемијског окружења (мешавина ZnTe и ZnSe). Већина преосталих цинкових атома (компонента Г3) везана је за кисеоник. Допринос металног цинка (компонента Г4) се налази унутар експерименталне грешке, тако да његово присуство није могуће поуздано одредити.



**Слика 5.9.** Спектар Ожеове  $Zn_{L3M45M45}$  линије узорка ZT [68]. Компоненте Г1 – Г4 редом потичу од фаза ZnTe, ZnSe, ZnO и металном Zn(0). Позадина (bkg) је приказана испрекиданом, а обвојница (env) пуном линијом.

## 6. Дискусија

### 6.1 Анализа XPS спектра

Анализа XPS спектра показала је да постоје значајне разлике у саставу површина испитиваних узорака у амбијенталним условима. На површини узорака СТ1–4 (који у основи имају CdTe фазу) и у области непосредно испод ње, уочен је вишак Cd и сходно томе, недостатак Te (види табелу 5.2). Слично важи и за узорак ZT, који у основи има ZnTe фазу. Највеће одступање од номиналног састава је уочено на површини узорка СТ4, што је у првом реду последица површинске сегрегације Mn (7.6 at.% на површини, наспрам номиналних 2.5 at.% у узорку – види табелу 5.2) [67], [139]. Незнатно одступање састава од стехиометријског односа може бити и последица недовољно прецизних атомских фактора осетљивости који се користе за анализу XPS спектра. Већа одступања од стехиометрије често су проузрокована варијацијама у површинској морфологији [131], [140], [141], чиме би се делимично могло објаснити одступање од стехиометријског односа Cd:Te у узорцима СТ2 и СТ3, али не и у узорку СТ4, чија површина је изразито глатка (види слику 5.2). Далеко је вероватније да до одступања од стехиометријског односа долази услед неуниформности састава испитиваних површина по дубини. Подсећања ради, релативне концентрације елемената (види табелу 5.1) су добијене на основу интензитета XPS линија које су екраниране слојем органских нечистоћа, а та ефикасност екранирања расте са смањењем кинетичке енергије фотоелектрона [121]. Слабије екранирање Cd-3d<sub>5/2</sub> у односу на Te-3d<sub>5/2</sub> XPS линију, доводи до већег интензитета сигнала који потиче од кадмијума тј. привидног вишка кадмијума, што може бити један од разлога зашто је на површинама узорака СТ1–4 детектована повишена концентрација овог елемента. Сличан ефекат се може очекивати и у случају Se и S, због слабије ефикасности екранирања њихових XPS линија (Se-3d и S-2p) [81]. Са друге стране, информациона дубина Zn-2p<sub>3/2</sub> фотоелектронске линије је знатно мања од информационе дубине Te-3d<sub>5/2</sub> линије, те је уочени вишак цинка на површини узорка ZT недвосмислен и мора се приписати његовој неуниформној расподели по дубини.

Присуство и катјонских (Mn) и ањонских (Se) примеса уочено је у испитиваној површинској области узорка СТ4, што није случај код осталих узорака. Ово се посебно односи на одсуство Fe у површинским слојевима чија дебљина одговара информационој дубини технике, упркос чињеници да је номинална концентрација гвожђа у узорцима СТ1–3 (0.5–1.5 at.%) и ZT (1 at.%) знатно изнад границе осетљивости експерименталног уређаја за овај елемент. Испод оксидног слоја који покрива CdTe матрицу у узорку СТ2, селен је откривен у траговима. У одсуству Fe и Se, површински састав узорака СТ1 и СТ2 који су прекривени CdTeO<sub>3</sub> оксидом, практично је исти као и састав (110) неполарне површине CdTe која је у току дужег периода била изложена ваздуху [15], [142]. За разлику од узорка СТ2, селен је јасно уочен у узорцима СТ4 и ZT, а сумпор у узорку СТ3. Релативно одступање односа катјон/ањон од очекиване номиналне вредности је упоредиво у свим узорцима допираним гвожђем (СТ1 – СТ3 и ZT) упркос варијацијама у Cd/Te односу (види табелу 5.2). Уочени катјон/ањон дисбаланс на површинама узорака СТ3, СТ4 и посебно ZT, се не може приписати искључиво разликама у информационој дубини XPS линија од интереса, тако да је највероватније последица и прерасподеле атома у близини површине узорака [143].

Дубински профили узорка СТ4 добијени техником TOF-SIMS потврђују резултате анализе XPS података – процес оксидације површине прати њено обогаћење кадмијумом и манганом (види табелу 5.2). Оксидни слој претежно чини MnO, док Te-оксида има само у траговима, што указује да Mn драстично мења услове оксидације на (110) површини CdTe. У систему Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te формира се значајна количина MnO након само једног сата изложености

ваздуху, што указује да оксидација доводи до површинске сегрегације мангана [139], [144]. Са друге стране, примећено је да и у амбијенталним условима, Mn мигрира до четвртог атомског слоја испод CdTe (110) површине, при чему основна структура остаје непромењена и поред постојања јаке хибридизације између мангана и телура [145]. Стога је разумно претпоставити да до површинске сегрегације мангана долази због преовлађујућег утицаја Mn(d)–O(p) хибридизације у односу на Mn(d)–Te(p) хибридизацију. Присуство кадмијума нулте валенце Cd(0) на површини узорка СТ4 је донекле неочекивани резултат. Ипак, како вишак Cd у односу на Te није превелик, могуће је да Cd формира један издвојен континуирани слој који слабо интерагује са осталим слојевима у оквиру информационе дубине технике. На тај начин, слој богат кисеоником који се налази у непосредној близини, могао је настати прерасподелом адсорбованог кисеоника из CdTeO<sub>3</sub> у неки од бинарних оксида телура (нпр. TeO<sub>2</sub>). Постојање ефективно металног површинског слоја је додатни узрок одступања од стехиометријског односа Cd:Te и одсуства наелектрисавања површине узорка СТ4.

Сложени феномени уочени на површинама испитиваних узорка у амбијенталним условима постају јаснији када се узму у обзир релевантне термодинамичке величине [24], [44], [146]–[150]. Према топлотама (енталпијама) формирања (види табелу 5.1), CdTeO<sub>3</sub> је најстабилнија од могућих оксидних фаза, чиме се може објаснити њено присуство на површинама узорка СТ(1–3), док је формирање FeO и SeO<sub>2</sub> у CdTe матрици енергијски мање повољно од формирања CdTeO<sub>3</sub> и TeO<sub>2</sub>. Површинска сагрегација сумпора у узорку СТ3, вероватно произилази из тенденције да се смањи површинска енергија CdTe [151] ( $\gamma_{\text{CdTe}}=0.85 \text{ J/m}^2$  [24],  $\gamma_{\text{CdS}}=0.29 \text{ J/m}^2$  [152]), што је потпомогнуто чињеницом да мала дифузиона баријера S у CdTe (0.65 eV дуж правца [110], [153]) омогућава ефикасну миграцију сумпора на собној температури. Прерасподела атома у близини површине (сумпор се креће према површини, а телур од површине) уочена је и на границама CdTe/CdS поликристалних зрна [154], и до ње највероватније долази пре излагања узорка ваздуху. Присуство MnO на површини узорка СТ4, могло би се објаснити ако се узме у обзир чињеница да је овај оксид термодинамички стабилнији и од TeO<sub>2</sub> и од CdO, што доводи до тога да оксидација почиње његовим формирањем. Осим енталпијом формирања, прерасподела атома у горњим површинским слојевима (која се одвија и пре и у току оксидације узорка), је условљена и тенденцијом да слободна енергија површинског слоја узорка буде минимална. Метални Cd има много мању површинску енергију ( $\gamma_{\text{Cd}} = 0.593 \text{ J/m}^2$  [146]) од Fe ( $\approx 2.5 \text{ J/m}^2$  [146]), Mn ( $\gamma_{\text{Mn}} = 3.1 \text{ J/m}^2$  [146]) и MnO, као и CdTe (види табелу 6.1), што би могло да фаворизује сегрегацију Cd на површини. Осиромашење гвожђем у површинском слоју узорка, СТ(1–3) и ZT, је очито повезано са специфичном термодинамиком површина вишеккомпонентних II–VI полупроводника. Површинска оксидација, која нарушава структуру основне CdTe/ZnTe матрице проузрокује значајну атомску реорганизацију у првих неколико атомских слојева и утиче на миграцију Fe ка унутрашњости, чак и до слојева који нису под директним утицајем оксидације.

**Табела 6.1.** Термодинамичке величине неких једињења од интереса за узорке СТ1–СТ4:  $\Delta H_f$ –топлота формирања,  $\gamma$ –површинска енергија [24], [44], [147], [149].

Једињење	CdTe	CdSe	CdO	TeO <sub>2</sub>	CdTeO <sub>3</sub>	MnO	FeO	SeO <sub>2</sub>	CdSeO <sub>3</sub>
$\Delta H_f$ (kJ/mol)	–93.5	–71.5	–258.4	–320.4	–645.6	–385.2	–272	–110.6	–576.8
$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	0.85	0.94	–	–	–	1.247	–	–	–

Према резултатима анализе XPS спектра узорка ZT, горњи површински слој је сачињен од мешавине ZnO и неког оксида телура (TeO<sub>2</sub> или ZnTeO<sub>3</sub>) у односу ~ 2:1. Могуће присуство релативно мале количине ZnSe у оксидном слоју се не може у потпуности искључити, с обзиром на то да је измерени садржај Se на површини нешто већи од номиналне вредности (види табелу 5.2). Гвожђе се ни у овом узорку не налази унутар испитиване области (8–10 nm), тако да се испод оксидног слоја уочава само мешавина Zn–Te и Zn–Se веза. Чињеница да је горњи површински слој богат оксидом ZnO указује да оксидација погодује површинској сегрегацији Zn и да кисеоник на површини интерагује преваходно са Zn атомима (оксидација катјона је преференцијална [155]). Иако је површинска област узорка ZT незнатно обогаћена селеном, није детектовано присуство SeO<sub>2</sub>. С обзиром на то да у испитиваној области постоји дефицит телура, могуће је да и у овом узорку долази до прерасподеле атома током оксидације и/или јонског распршивања. Прерасподела атомских слојева Se и Te<sup>12</sup>, која је уочена и у ZnTe/CdSe супер–решеткама [135], потврђује претпоставку да се у вишекомпонентним системима Zn(Te,Se), Zn преференцијално везује за Se [68]. А како је Zn–Se веза јача од Zn–Te везе [68], а ZnSe има нижу топлоту формирања од ZnTe (види табелу 6.2), јасно је зашто се у процесу оксидације и формирању ZnO раскидају претежно Zn–Te везе. Један од разлога постојања вишка цинка, дефицита телура и потпуног одсуства гвожђа са површине узорка је и чињеница да је ZnO термодинамички стабилнији од TeO<sub>2</sub> и FeO (види табелу 6.2).

**Табела 6.2.** *Топлота формирања неких цинкових једињења од интереса.*

Једињење	ZnSe	ZnTe	ZnO	ZnTeO <sub>3</sub>	ZnSeO <sub>3</sub>	FeTe	FeSe
$\Delta_f H^\circ$ ехр. [kJ/mol]	-159.1	-119.3	-350.5	-725.4	-652.6	-62.8	-75.3

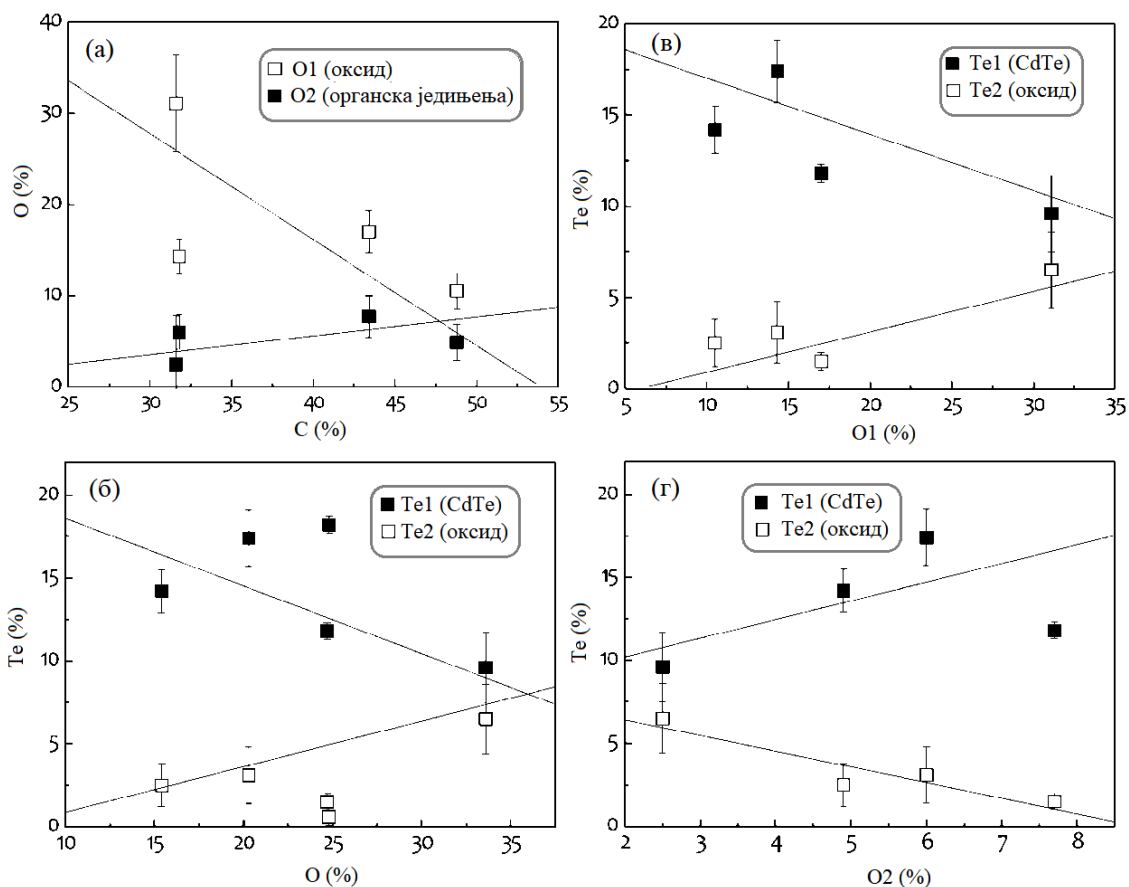
Комплексни оксиди ZnTeO<sub>3</sub> (Zn–O–O–Te–O) и ZnSeO<sub>3</sub> (Zn–O–O–Se–O) имају већу (термодинамичку) вероватноћу формирања од TeO<sub>2</sub> и SeO<sub>2</sub> [155], али је могуће да постоје извесне структурне баријере за њихово формирање. Поред тога, постоји могућност и да се комплексни оксиди под одређеним условима делимично разграђују дуж псеудобинарних линија ZnO–ZnTe, ZnO–Te и ZnTeO<sub>3</sub>–Te система Zn–O–Te [155].

Резултати указују да су сви узорци у одређеној мери прекривени оксидним слојем и слојем органских нечистоћа. Површински састав испитиваних узорка се разликује и према количини адсорбованог кисеоника, која је, према анализи Te–3d<sub>5/2</sub> XPS линије, највећа у узорку СТ2 (види табелу 5.1). Поред тога, иако су сви испитивани узорци били подвргнути истом поступку чишћења јонским снопом, измерени садржај угљеника на њиховим површинама се знатно разликује (види табелу 5.1), највероватније због различитих почетних дебљина слоја нечистоћа условљених различитом морфологијом површина<sup>13</sup>. Разлике у концентрацијама C и O и њихов међусобни однос на површинама различитих узорка се могу објаснити уколико се површинска оксидација и адсорпција угљоводоника посматрају као конкурентни процеси<sup>14</sup> [156]. Међузависност површинских концентрација кисеоника и угљеника приказана је на слици 6.1(а).

<sup>12</sup> Слично атомима сумпора, и атоми селена се крећу према површини, док се телурови атоми удаљавају од површине.

<sup>13</sup> Што је слој органских нечистоћа дебљи, то је сигнал угљеника интензивнији и екранирање је јаче изражено (што се одражава на интензитете фотоелектронских линија елемената који се налазе испод слоја нечистоћа). Осим тога, услед површинских неравнина значајни делови површине могу бити недоступни јонском снопу.

<sup>14</sup> Слична конкуренција постоји између процеса адсорпције угљоводоника и водене паре.



**Слика 6.1.** Међузависност површинске концентрације кисеоника и угљеника (а); зависност површинске концентрације телура од укупне концентрације кисеоника (б); кисеоника везаног у оксидима (в) и кисеоника везаног у органским једињењима (г). Експерименталне вредности приказане су квадратићима, а линије представљају линеарни фит.

Количина кисеоника који улази у састав органских једињења (компонента O2) је споро растућа (приближно) линеарна функција површинске концентрације угљеника. Пошто O2 и C потичу из истог слоја органских нечистоћа, логично је очекивати да ће интензитет њихових сигнала расти са дебелином тог слоја. Са повећањем концентрације угљеника тј. дебљине слоја нечистоћа, концентрација кисеоника који учествује у површинској оксидацији (компонента O1) линеарно се смањује, брзином која је знатно већа од брзине пораста O2 компоненте. Треба напоменути, да је претпостављена линеарна зависност приближно валидна само у случају релативно танког слоја нечистоћа (када се експоненцијално опадајућа функција може апроксимирати линеарном зависношћу)<sup>15</sup>. Елементалне концентрације Cd и Te у испитиваној области очекивано опадају са порастом концентрације O и C (није приказано). Промене површинских концентрација телура са кисеоником приказане су на слици 6.1(б–г). Како корелација између укупног сигнала кисеоника и телура може бити прилично сложена (види слику 6.1(б)), ми смо се фокусирали на однос између удела телура и кисеоника из два различита површинска слоја (види слике 6.1(в) и (г)).

Релација између концентрације телура (Te2) и кисеоника везаних у оксидима (допринос O1) (види слику 6.1(в)) је очекивана. Пошто O1 и Te2 потичу из истог, оксидног слоја, концентрација Te2 се повећава са O1. Слично томе, опадање концентрације Te1 са O1

<sup>15</sup> Поступак одређивања дебљине слоја нечистоћа у испитиваним узорцима, биће приказан у посебном поглављу.

је у сагласности са чињеницом да се више телура веже као  $\text{Te}_2$  у оксиду и да оксидни слој екранира сигнал који потиче из унутрашњости материјала.

Зависност интензитета телурових доприноса ( $\text{Te}_1$  и  $\text{Te}_2$ ) од кисеоника везаног у органским једињењима ( $\text{O}_2$ ) (види слику 6.1(г)) је веома занимљива. На основу уочене зависности између концентрације  $\text{O}_2$  и  $\text{C}$  (види слику 6.1(а)), сигнал који потиче од  $\text{O}_2$  се може посматрати и као мера дебљине слоја органских нечистоћа који екранира сигнал из дубљих површинских слојева. Допринос телура у оксидној фази ( $\text{Te}_2$ ) се заиста смањује са концентрацијом  $\text{O}_2$ , а сигнал који потиче од телура из  $\text{CdTe}$  фазе ( $\text{Te}_1$ ) се повећава са  $\text{O}_2$ . Иако је сигнал који потиче из  $\text{CdTe}$  фазе пригушен услед проласка кроз слој нечистоћа, види се да присуство угљоводоника утиче на пораст релативне концентрације телура у  $\text{CdTe}$  фази. Овај резултат је експлицитан доказ директне зависности између оксидације и адсорпције угљоводоника, два конкурентна процеса који се одвијају на површинама испитиваних узорака приликом излагања ваздуху. Адсорпција угљоводоника очигледно смањује брзину површинске оксидације, што за последицу има повећање концентрације телура везаног у  $\text{CdTe}$  ( $\text{ZnTe}$ ) са количином угљоводоника [157].

Приказани резултати указују да је понашање површина испитиваних вишекомпонентних II–VI полупроводника, у складу са општим законитостима процеса адсорпције. У амбијенталним условима, површина је изложена различитим гасовима (као што су  $\text{O}_2$  и водена пара) који могу допринети образовању оксида. Међутим, иако је због већих парцијалних притисака оксидационих агенаса вероватноћа њиховог адсорбовања већа, они имају ниске коефицијенте пријањања, те им је ефикасност адсорпције ниска [157]. Сходно томе, када ретки молекули угљоводоника дођу у додир са површином, постоји велика вероватноћа да ће они заузети хемијски активне положаје који су погодни за формирање оксида, због чега се ефикасност површинске оксидације смањује.

Описана анализа даје увид у општи тренд површинске оксидације испитиваних система и у исто време омогућава једноставан начин за почетну процену површинског састава вишекомпонентних II–VI полупроводника изложених ваздуху. Ипак, да би се узела у обзир неуниформност узорака по дубини, неопходно је применити знатно ригорознији третман, који ће бити представљен у наредном поглављу.

## 6.2 Одређивање састава површина неуниформних по дубини

Утицај распршивања јонским снопом на структуру XPS спектра (види слику 5.4) и резултати анализе карактеристичних XPS линија (види табеле 5.3 и 5.4) указују да се површинска структура испитиваних узорка може апроксимативно посматрати као двослојна. Наиме, површина самих узорка (која је по иницијалној претпоставци униформна) прекривена је танким слојем оксида, који у већој или мањој мери садржи телур, а изнад оксидног слоја се налази слој органских нечистоћа са релативно малим садржајем кисеоника. Када материјал није униформан, као што је то овде случај, одређивање релативне концентрације различитих елемената (употребом фактора осетљивости) је од секундарне важности. Примарно је одредити: (1) хемијске фазе (једињења) присутне у анализираној површинској области, (2) њихову заступљеност и (3) распоред фаза унутар узорка. Јединствене могућности технике фотоелектронске спектроскопије уз употребу модела, раније представљеног у поглављу 3.5.2, омогућавају добијање одговора на сва ова питања. Поступак који је описан у поглављу 3.5.2, у наредном поглављу ће бити детаљно примењен, али и допуњен на бази сазнања која је пружила опсежна анализа XPS и Ожеових спектра. На тај начин ће бити утврђен тачан састав, односно одређене хемијске фазе присутне у свакој од три различите области и процењена дебљина површинских слојева узорка СТ1–3 и узорка ZT<sup>16</sup>.

### 6.2.1 Одређивање дебљине оксидног слоја и различитих доприноса Cd–3d<sub>5/2</sub> и Zn–2p<sub>3/2</sub> XPS линијама

Приступ који се користи при одређивању дебљине оксидног слоја,  $d_o$ , је еквивалентан приступу који су првобитно увели аутори<sup>17</sup> [152], за анализу једнослојних структура, као што су метални узорци прекривени танким слојем оксида [158]–[161]. Претпоставимо да се систем састоји од фазе ‘b’ прекривене слојем ‘o’ оксида дебљине  $d_o$ , изнад кога је слој ‘c’ органских нечистоћа дебљине  $d_c$ . Ако је у фазама ‘b’ и ‘o’ присутан исти елемент ‘i’ ( $N_b, N_o$  – укупне атомске концентрације,  $x_i^b, x_i^o$  – релативне концентрације елемента ‘i’ у фазама ‘b’ и ‘o’), одговарајућа XPS линија елемента ‘i’ ће имати два доприноса. Интензитети ових доприноса се могу добити из израза (3.9) као:

$$I_i^o = J_x \cdot N_o \cdot x_i^o \cdot \frac{\sigma_i}{4\pi} \cdot \frac{k}{E_i} \cdot L_i^o \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_o}{L_i^o}}\right) \cdot e^{-\frac{d_c}{L_i^c}} \quad (6.1)$$

$$I_i^b = J_x \cdot N_b \cdot x_i^b \cdot \frac{\sigma_i}{4\pi} \cdot \frac{k}{E_i} \cdot L_i^b \cdot e^{-\frac{d_o}{L_i^o}} \cdot e^{-\frac{d_c}{L_i^c}} \quad (6.2)$$

Из односа интензитета датих израза (6.1) и (6.2)

$$\frac{I_i^o}{I_i^b} = \frac{N_o x_i^o L_i^o}{N_b x_i^b L_i^b} \left( e^{\frac{d_o}{L_i^o}} - 1 \right), \quad (6.3)$$

дебљина слоја ‘o’ се може изразити као:

$$d_o = L_i^o \cdot \ln \left( \frac{N_b x_i^b L_i^b I_i^o}{N_o x_i^o L_i^o I_i^b} + 1 \right). \quad (6.4)$$

<sup>16</sup> Структура површине узорка СТ4 је вишеслојна, што онемогућава примену модела.

<sup>17</sup> Разлика је у томе што се овде уместо средњих дужина слободног пута користе ефективне дужине атенуације.

Поступак одређивања дебљине на основу израза (6.4) је веома погодан зато што слој нечистоћа не утиче на однос интензитета линија  $I_i^o/I_i^b$ : кинетичка енергија фотоелектрона ова два доприноса истој линији је практично иста, тако да је и слабљење при проласку кроз слој нечистоћа једнако.

Однос атомских концентрација кисеоника и телура у оксидном слоју одређен је на основу интензитета компонената XPS линија, O1 и Te2, коришћењем израза:

$$\frac{S_{1,0}^o}{S_{1,Te}^o} = \frac{\frac{I_0^o \cdot E_0}{\sigma_0 \cdot L_0^o}}{\frac{I_{Te}^o \cdot E_{Te}}{\sigma_{Te} \cdot L_{Te}^o}} \quad (6.5)$$

С обзиром на то да се вредности ефективне дужине атенуације и кинетичке енергије линија O–1s и Te–3d<sub>5/2</sub> само незнатно разликују (види табеле 6.4 и 6.5), можемо написати:

$$\frac{S_{1,0}^o}{S_{1,Te}^o} \approx \frac{\frac{I_0^o}{\sigma_0}}{\frac{I_{Te}^o}{\sigma_{Te}}} \quad (6.6)$$

Однос  $S_i^o$  вредности кисеоника и телура у оксидном слоју узоракa CT(1–3), израчунат коришћењем израза (6.6) износи  $\approx 3$ . Нађени однос би, поред CdTeO<sub>3</sub> могла задовољити и мешавина две бинарне оксидне фазе (на пример TeO<sub>2</sub> и CdO). Осим што би у овом случају морао да буде задовољен услов да је однос две оксидне фазе 1:1, што је само по себи мало вероватно, одсуство CdO фазе (видети одељак 5.3.2) дефинитивно искључује ову могућност. На основу овога можемо само закључити да је оксидни слој у узорцима CT(1–3) сачињен од CdTeO<sub>3</sub>, што је у сагласности са резултатима анализе XPS и Ожеових спектра. Додатно је током примене модела, тестирана и могућност да оксидни слој у саставу има 50% оксида TeO<sub>2</sub> и 50% оксида CdO, али на тај начин није било могуће добити самоусаглашено решење, чиме је још једном потврђено да оксидни слој на површини узоракa CT(1–3) чини CdTeO<sub>3</sub>. Овај резултат је у супротности са неким ранијим студијама процеса оксидације CdTe заснованим искључиво на анализи XPS линија кадмијума [15], [84], које се (као што је раније напоменуто), не могу користити за поуздану идентификацију Cd веза. Са друге стране, постоје резултати који указују да током оксидације долази до формирања једино оксида телура [7], [71], али при извођењу таквог закључка XPS линија кадмијума није уопште анализирана. Присуство опречних резултата у литератури је могуће сагледати и успешно растумачити кроз механизам оксидације који је користећи методу псеудопотенцијала, предложила група аутора [66]. Као енергијски најстабилнија структура на (110) површини CdTe овде је издвојен комплекс са три атома кисеоника који је приказан раније на слици 1.10(б), што одговара оксидној структури на површини наших узоракa (CdTeO<sub>3</sub>). Истовремено се ова структура може посматрати и кроз два различита комплекса која гради кисеоник и то Cd–O и Te–O<sub>2</sub>, што је врло вероватно узрок неподударности објављених резултата.

Иако је већ детаљно описано у поглављу 3.5.2 згодно је на овом месту поново се подсетити да је приступ при одређивању састава и дебљине површинских слојева испитиваних узоракa јасно одређен следећим корацима:

- 1) Идентификација фаза сваке од три области, оксидне на основу релативног интензитета линија телура и кисеоника, нечистоћа на основу анализе C 1s и O 1s линија и претпоставке да је матрица парафин са одређеним уделом атома O и запреминске области на бази претпоставке састава који се очекује из синтезе;
- 2) Одређивање дебљине оксидног слоја коришћењем израза (6.4);



- 3) Дебљина слоја нечистоћа може се процени тако да се постигне самоусаглашено решење, у супротном се мења састав запреминске области и поступак враћа на тачку 2.

У првој апроксимацији, а имајући у виду резултате XPS анализе, претпостављени састав фазе 'b' у узорцима СТ(1–3) је CdTe, а у узорку ZT, ZnTe. Састав слоја нечистоћа је одређен поступком раније представљеним у одељку 3.5.2. Поређењем интензитета компонената Te–3d<sub>5/2</sub> XPS линије које потичу из CdTe и оксидног слоја кадмијум–телурита, CdTeO<sub>3</sub>, на основу израза (6.4) се одређује дебљина оксидног слоја.

Добијени однос концентрација кисеоника и телура у оксидном слоју у узорку ZT је 9.2, што је вредност знатно већа од очекиване под претпоставком да је у питању јединствена оксидна фаза ZnTeO<sub>3</sub>, и указује на то да оксидни слој чини мешавина оксида. С обзиром на резултате добијене анализом XPS спектра и Ожеовог спектра, претпостављено је да у састав оксидног слоја овог узорка улазе ZnO и TeO<sub>2</sub>, и то са знатно већим уделом оксида цинка. Осим тога, при анализи је претпостављено и да је TeO<sub>2</sub> фаза хомогено распоређена унутар овог оксидног слоја. Имајући у виду специфичност састава оксидног слоја на површини узорка ZT, јавила се потреба за модификовањем двослојног модела (описаног у поглављу 3.5.2), као и израза за одређивање  $d_o$ .

Почетни корак у том правцу је одређивање тачног састава оксидног слоја узорка ZT помоћу следећег итеративног поступка. На основу експериментално измереног интензитета и одговарајућих доприноса XPS линијама одређене су вредности  $S_{1,Te}^{TeO_2}$  и  $S_{1,O}^o$ . Пошто су кинетичке енергије Te–3d<sub>5/2</sub> и O–1s линија блиске, може се сматрати да су њихове L вредности приближно исте у било ком материјалу, те важи:

$$S_{1,O}^{TeO_2} = A \cdot N_{TeO_2} \cdot 0.667 \cdot a \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_o}{L_O^o}}\right) \cdot e^{-\frac{d_c}{L_O^c}} \quad (6.7)$$

где је  $a$  удео TeO<sub>2</sub> фазе у оксидном слоју. Аналогно важи и:

$$S_{1,Te}^{TeO_2} = A \cdot N_{TeO_2} \cdot 0.333 \cdot a \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_o}{L_{Te}^o}}\right) \cdot e^{-\frac{d_c}{L_{Te}^c}} \quad (6.8)$$

На основу претходно уведених претпоставки и израза (6.7) и (6.8), добија се  $S_{1,O}^{TeO_2} : S_{1,Te}^{TeO_2} = 2:1$ . На основу тога, могуће је израчунати  $S_{1,O}^{TeO_2} = 2 \cdot S_{1,Te}^{TeO_2}$ , а затим и  $S_{1,O}^{ZnO} = S_{1,O}^o - S_{1,O}^{TeO_2}$ , као и однос  $S_{1,O}^{ZnO} / S_{1,O}^{TeO_2}$ . Одавде се сада може израчунати удео TeO<sub>2</sub> у оксидном слоју,  $a$ .

Како је:

$$S_{1,O}^{ZnO} = A \cdot N_{ZnO} \cdot 0.5 \cdot (1 - a) \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_o}{L_O^o}}\right) \cdot e^{-\frac{d_c}{L_O^c}} \quad (6.9)$$

јасно је да је однос  $\frac{S_{1,O}^{ZnO}}{S_{1,O}^{TeO_2}} = \frac{N_{ZnO} \cdot 0.5 \cdot (1-a)}{N_{TeO_2} \cdot 0.667 \cdot a}$ , где је једина непозната  $a$ . Ако дефинишемо фактор  $k = S_{1,O}^{ZnO} \cdot N_{TeO_2} \cdot 0.667 / (S_{1,O}^{TeO_2} \cdot N_{ZnO} \cdot 0.5)$ , лако се показује да је  $a = 1/(1+k)$ . У првој итерацији се претпоставља<sup>18</sup> да је  $L_i^o = L_i^{ZnO}$ . За добијену вредност  $a$  се затим израчуна нова  $L$  вредност као  $L_i^o = aL_i^{TeO_2} + (1-a)L_i^{ZnO}$  са којом се улази у нову итерацију. Када се постигне задовољавајућа конвергенција, односно када се за задату вредност  $L_i^o$  добије вредност  $a$  из претходне итерације, одређивање  $L_i^o$  и  $a$ , које ће се користити у даљем рачуну, је завршено (табела 6.3). На овај начин је добијено да оксидни слој узорка ZT чини 78.8% ZnO, док је остатак од 21.2% TeO<sub>2</sub>.

**Табела 6.3.** Приказ вредности параметара добијених итеративним поступком.

Итерација	ZnO (%)	TeO <sub>2</sub> (%)	L <sub>o</sub> <sup>o</sup> (L <sub>Te</sub> <sup>o</sup> )	a
1	100	0	1.2760 (1.2160)	0.21164
2	78.836	21.164	1.2885 (1.2283)	0.21156
3	78.844	21.156	1.2885 (1.2283)	0.21156

Након одређивања састава оксидног слоја потребно је кориговати израз (6.4), тако што се сада у имениоцу под логаритмом појављује и фактор  $a$ :

$$d_o = L_{Te}^o \cdot \ln \left[ 1 + \frac{N_b x_{Te}^b L_{Te}^b L_{Te}^{TeO_2}}{a N_{TeO_2} x_{Te} L_{Te}^o L_{Te}^b} \right] \quad (6.10)$$

Доприноси свим XPS линијама анализираних узорака, осим линијама Cd–3d<sub>5/2</sub> и Zn–2p<sub>3/2</sub>, су добијени директно фитовањем експерименталних спектра. Због врло малог хемијског помераја, положаји доприноса овим линијама који потичу од телурида и оксида су веома блиски, тако да се морају одредити на начин сличан оном при одређивању дебљине оксидног слоја у узорку ZT. Пошто је састав запремине материјала и оксидне фазе претпостављен, а дебљина оксидне фазе  $d_o$  одређена, могу се написати изрази за доприносе интензитету линије Cd–3d<sub>5/2</sub>:

$$I_{Cd}^o = A \cdot N_o \cdot x_{Cd}^o \cdot \frac{\sigma_{Cd}}{E_{Cd}} \cdot L_{Cd}^o \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d_o}{L_{Cd}^o}} \right) \cdot e^{-\frac{d_c}{L_{Cd}^c}} \quad (6.11)$$

$$I_{Cd}^b = A \cdot N_b \cdot x_{Cd}^b \cdot \frac{\sigma_{Cd}}{E_{Cd}} \cdot L_{Cd}^b \cdot e^{-\frac{d_o}{L_{Cd}^o}} \cdot e^{-\frac{d_c}{L_{Cd}^c}} \quad (6.12)$$

Њихов однос је дат изразом (6.13) и може се једноставно израчунати, јер су вредности свих величина на десној страни познате и/или претпостављене.

$$\frac{I_{Cd}^o}{I_{Cd}^b} = \frac{N_o \cdot x_{Cd}^o \cdot L_{Cd}^o}{N_b \cdot x_{Cd}^b \cdot L_{Cd}^b} \cdot \left( e^{\frac{d_o}{L_{Cd}^o}} - 1 \right) \quad (6.13)$$

При раздвајању оксидног и запреминског доприноса XPS линији Zn–2p<sub>3/2</sub> у узорку ZT такође је потребно извршити корекцију увођењем фактора  $a$ , тако да израз за однос интензитета ова два доприноса постаје:

<sup>18</sup>  $L$  вредности TeO<sub>2</sub> и ZnO су врло блиске.

$$\frac{I_{Zn}^o}{I_{Zn}^b} = \frac{(1-a) \cdot N_{ZnO} \cdot 0,5 \cdot L_{Zn}^o}{N_b \cdot x_{Zn}^b \cdot L_{Zn}^b} \cdot \left( e^{\frac{d_o}{L_{Zn}^o}} - 1 \right) \quad (6.14)$$

Када су познати састав оксидног слоја и његова дебљина, може се израчунати допринос кадмијума у слоју непосредно испод оксида ( $I_{Cd}^b$ ), који је по претпоставци налик на CdTe. Из експериментално измереног интензитета Cd-3d<sub>5/2</sub> линије ( $I_{Cd}$ ) и односа  $I_{Cd}^o/I_{Cd}^b$  добијеног коришћењем израза (6.13),  $I_{Cd}^b$  се може изразити као:

$$I_{Cd}^b = \frac{I_{Cd}}{1 + \frac{I_{Cd}^o}{I_{Cd}^b}} \quad (6.15)$$

Допринос кадмијума који се налази у оксидној фази се добија као:

$$I_{Cd}^o = I_{Cd} - I_{Cd}^b \quad (6.16)$$

Аналогно се добија и допринос цинка у области непосредно испод оксида,  $I_{Zn}^b$ , коришћењем експериментално измереног интензитета Zn-2p<sub>3/2</sub> линије ( $I_{Zn}$ ) и израза (6.14), као и  $I_{Zn}^o$  одређеног на већ описан начин.

Како је већ наведено у одељку 3.5.2, слој органских нечистоћа се моделује као делимично оксидовани парафин. Његов тачан састав се одређује на основу анализе C-1s и O-1s линија, које омогућавају идентификацију C-O веза, као и релативних интензитета компоненти C-1s које су придружене C-C(H) везама и различитим типовима C-O веза. Да би се добила целовита слика о површинској структури испитиваног узорка, преостало је одредити и дебљину слоја нечистоћа. У циљу проналажења структуре за коју се S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> поклапају у оквиру статистичке грешке мерења, поново се примењује једна врста итеративног поступка:

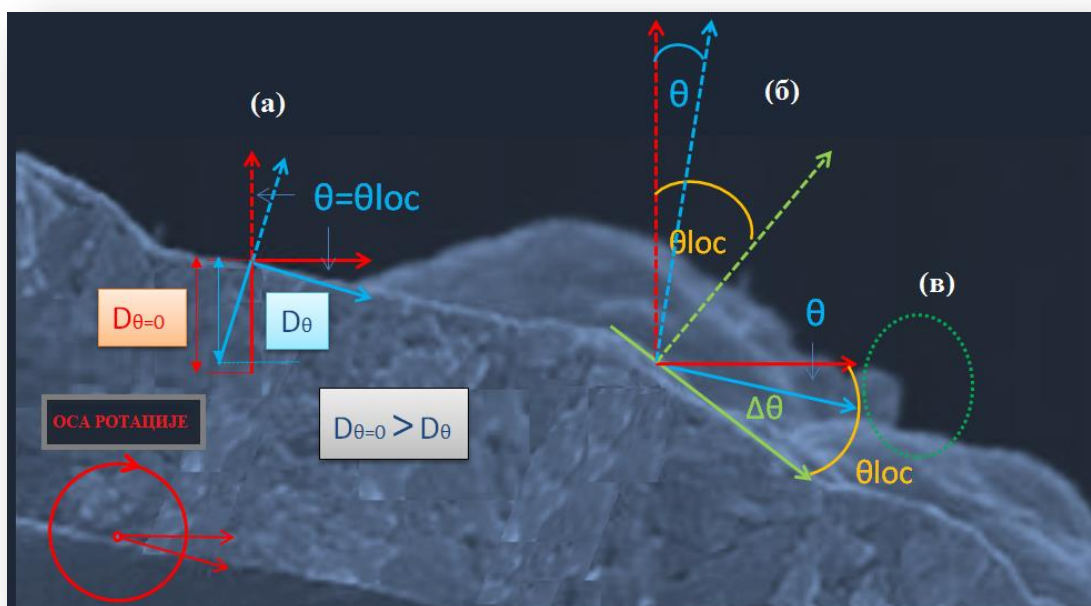
- 1) Вредности S<sub>1</sub> за сваку компоненту XPS спектра могу се добити коришћењем експерименталних података и израза (3.13)–(3.15);
- 2) Вредности S<sub>2</sub> је потребно изразити у функцији дебљине слоја нечистоћа ( $d_c$ ) коришћењем израза (3.13)–(3.15);
- 3) Последњи корак је проналажење вредности  $d_c$  за коју су вредности S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> (кораци 1 и 2) исте у оквиру статистичке грешке мерења.

Састав запреминске области се модификује и читава процедура се понавља све док се не добије структура која најбоље одговара експерименталним резултатима. Овај поступак ће бити детаљно представљен за узорке СТ(1–3) и ZТ у поглављу 6.2.2.

### 6.2.1.a Утицај морфологије површине на XPS мерења

Поступак описан у претходном одељку је, строго говорећи, коректан у случају латерално униформних и равних узорака. Под претпоставком да је испитивана површина латерално униформна, утицај површинске морфологије узорка је пре свега последица постојања локалних нагиба,  $\theta_{loc}$ . На слици 6.2 је приказана површина заротирана за угао  $\theta$ , на којој се уочавају области које можемо посматрати као равну површину и оне које су у мањој или већој мери храпаве. Локални нагиби утичу на информациону дубину технике и ефекте заклањања појединих делова површине, када је угао  $\theta$  различит од 0°. Ефекти заклањања долазе до изражаја у случају веома храпавих површина и тада је рад са јединственим углом  $\theta = 0^\circ$  супериоран у односу на XPS мерења при различитим угловима  $\theta$  (AR-XPS). У случају узорака неуниформних по дубини је значајније утврдити утицај храпавости на информациону дубину технике.

Ако се у првој апроксимацији занемари утицај угла  $\theta$  на ефективну дужину атенуације, локална информациона дубина,  $D_{loc}$ , је директно сразмерна косинусу локалног нагиба  $\theta_{loc}^0$ :  $D_{loc} \approx B \cdot \cos(\theta_{loc}^0)$ . Када се мерење обавља под углом  $\theta$  дефинисаним ротацијом узорка, тада ће у свакој тачки идеално равне површине важити да је  $\theta_{loc} = \theta$  (слика 6.2(а)), док у случају хрпаве површине, свакој тачки можемо придружити угао  $\Delta\theta$  који представља одступање локалног угла од  $\theta$  (слика 6.2(б)). У зависности од оријентације локалног нагиба у односу на осу ротације узорка,  $\Delta\theta$  може имати било коју вредност у опсегу од  $[-\theta_{loc}^0, \theta_{loc}^0]$ . Када су локални нагиби много мањи од угла ротације ( $\theta_{loc} \ll \theta$ ), апсолутна вредност релативне промене информационе дубине од тачке до тачке узорка ће бити  $\Delta D_{loc}/D_{loc} \leq \text{tg}(\theta) \cdot \theta_{loc}^0$ . Очигледно, промена информационе дубине од тачке до тачке површине узорка ће бити утолико израженија, уколико је угао ротације узорка већи. Мада тешко примењиво за реалне системе, ово разматрање осветљава срж проблема, како ћемо видети на следећем, реалнијем примеру.



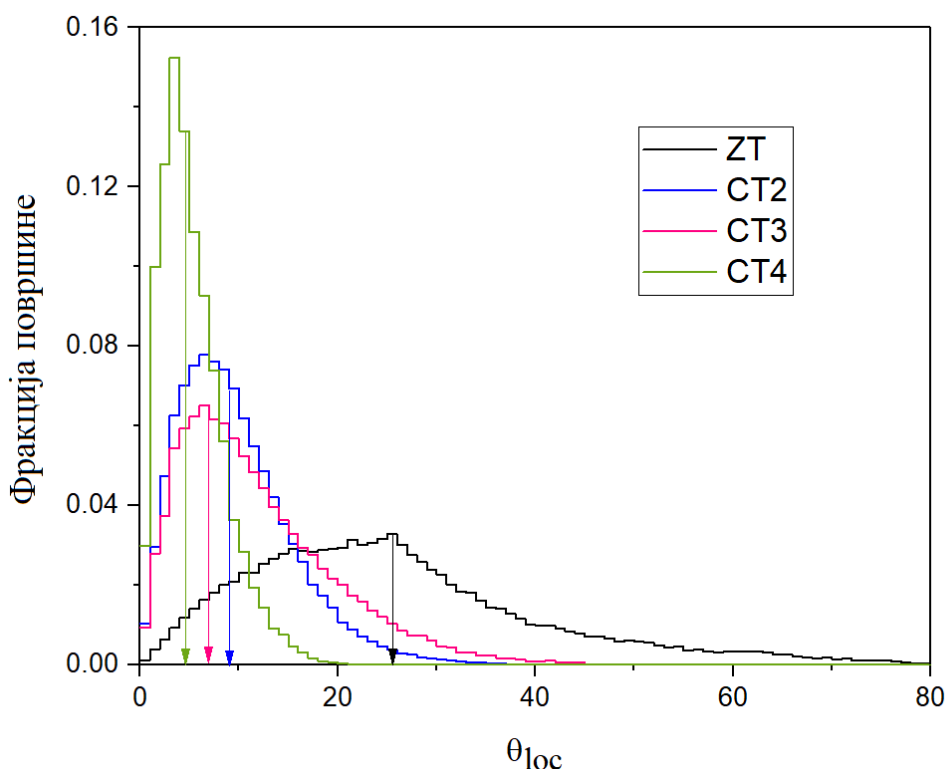
**Слика 6.2.** Ротирањем узорка и мерењем под конкретним углом  $\theta$  се смањује информациона дубина и постиже већа површинска осетљивост у односу на мерења при углу  $\theta=0$  (а); локални нагиби и одступање локалног угла  $\theta_{loc}$  од  $\theta$  (б); уоквирен је део површине на којој се може јавити ефекат заклањања, који постаје све израженији са повећањем угла ротације (в).

Нека локални углови неке конкретне површинске морфологије имају вредности у опсегу од  $0$  до  $15^\circ$ . Када је  $\theta = 0^\circ$ , локални нагиби ће бити у опсегу од  $0^\circ$  до  $15^\circ$ , што одговара максималним релативним променама информационе дубине у опсегу од око  $(\cos(15^\circ) - \cos(0^\circ)) / \cos(0^\circ) = -3.4\%$ . У овом случају је посебно згодно то што је косинус парна функција, тако да је  $\cos(15^\circ) = \cos(-15^\circ) = 0.966$ . Ово одступање је практично у оквирима постојеће грешке модела услед прорачуна ефективне дужине атенуације, експоненцијалне апроксимације атенуације итд. Истовремено, када је угао  $\theta = 40^\circ$ , локални нагиби ће имати било коју вредност у опсегу од  $25^\circ$  до  $55^\circ$ . Тада је максимално релативно одступање локалне информационе дубине  $D_{loc}$  од њене номиналне вредности  $D$  у интервалу од  $(\cos(55^\circ) - \cos(40^\circ)) / \cos(40^\circ) = -25.6\%$  до  $(\cos(25^\circ) - \cos(40^\circ)) / \cos(40^\circ) = 18.3\%$ . Даљи пораст угла ротације узорка, још више повећава овај интервал. Имајући у виду да угао ротације у AR-

XPS иде типично до  $70^\circ$ , јасно је да ће уведена грешка при анализи података бити драстична. Очигледно, XPS са јединственим углом, и то баш за  $\theta = 0^\circ$ , је супериоран у случају храпавих површина, док грешка коју уноси AR-XPS може бити велика. То што је косинусна функција парна, додатно фаворизује мерења за  $\theta = 0^\circ$ .

Поставља се питање како приступити мерењима оваквих површина. Очигледно је да ће због храпавости површине информациона дубина бити мања него у апроксимацији равне површине. Да би се локални нагиби узели у обзир уместо ефективних дужина атенуације  $L$ , користићемо њихову средњу вредност  $L \cdot \langle \cos(\theta_{loc}^0) \rangle$ . Овакав приступ је исправан искључиво за  $\theta = 0^\circ$ , зато што ће дистрибуција  $\theta_{loc}^0$  за сваки други угао  $\theta$  бити модификована на начин који зависи од релативних праваца осе ротације мете и локалних нормала на површину.

На слици 6.3 су приказане дистрибуције локалних нагиба за узорке СТ2–СТ4 и ZT, добијене на основу AFM мерења.



**Слика 6.3.** Угаоне дистрибуције локалних нагиба површина узорка СТ2–СТ4 и ZT; стрелицама су обележене средње вредности локалних нагиба.

Ове дистрибуције омогућавају да се израчунају средње вредности локалних нагиба и средње вредности косинуса угла  $\theta_{loc}$ . Средње вредности локалних нагиба код узорка СТ2, СТ3 и СТ4 су редом  $9.1^\circ$ ,  $6.9^\circ$  и  $4.8^\circ$ . У случају ZT средња вредност локалног нагиба је знатно већа и износи око  $25.3^\circ$ . Одговарајуће средње вредности косинуса код узорка који у основи имају CdTe су 0.982 (СТ2), 0.989 (СТ3), 0.999 (СТ4) и 0.876 за узорак ZT. Корекције за узорке СТ2–СТ4 се тако крећу од 0.1% до 1.8%, што је практично занемариво, ако се имају у виду други извори грешака. У случају узорка ZT, корекција је око 12.4%. Она ће бити узета у обзир увођењем одговарајућег корекционог фактора. Показало се да ова корекција у случају узорка ZT неће есенцијално утицати на резултате. Напомињемо да ће корекције бити уведене само за ефективне дужине атенуације у слојевима. У случају запреминске области, увођење корекције не би имало смисла јер су уместо ефективних, рачунате квантитативне дужине атенуације.

## 6.2.2 Анализа резултата XPS мерења без употребе Вагнерових фактора осетљивости

Анализи резултата претходило је прикупљање неопходних података који су дати у табелама 6.4 и 6.5 за XPS линије и материјале од интереса. У табели 6.5 су подаци који се односе на својства материјала, потребни за рачунање ефективних дужина атенуације. Сва мерења су вршена при таквој експерименталној поставци да је угао између правца упадног фотона и емитованог фотоелектрона  $\approx 54^\circ$  (магични угао), тако да је анизотропни члан ефикасног пресека у релацији (3.2) једнак 1.  $N_v$  је рачунат као број електрона који имају енергију везе већу од неке граничне вредности енергије (*cutoff energy*), за коју је узета вредност од 14 eV [162]. Овај податак је неопходан за прорачун  $\lambda$  на основу TPP–2M модела. Израчунате ефективне дужине атенуације одговарају експоненцијалној апроксимацији EDDF. Ефективне дужине атенуације кроз слој органских нечистоћа су израчунате за чисти парафин, с обзиром да мала промена састава нема великог утицаја на ове величине у оквиру TPP–2M модела.

**Табела 6.4.** Основни подаци за XPS линије од интереса. Редом су дате вредности кинетичких енергија ( $E$ ) фотоелектрона који одговарају одређеним линијама (као упадно зрачење је коришћена Mg–K $\alpha$  линија,  $E_{ph}=1253.6$  eV), Скофилдови (Schofield) ефикасни пресеци ( $\sigma/\sigma_C$ ) [163], параметри асиметрије ( $\beta$ ) [164] који су коришћени при рачунању ефективних дужина атенуације на основу NIST–ове базе података [106] и експериментално измерени интензитети линија испитиваних узорака.

Линија	S–2p	Se–3d	C–1s	O–1s	Cd–3d <sub>5/2</sub>	Zn–2p <sub>3/2</sub>	Te–3d <sub>5/2</sub>	
E (eV)	1091	1197	967	722	848	232	681	
$\sigma/\sigma_C$	1.74	2.46	1	2.85	11.91	18.01	17.70	
$\beta$	1.225	1.12	2	2	1.194	1.254	1.131	
I	CT1	–	–	617.1	511.2	3366.5	–	4581.7
	CT2	–	–	185.3	520.5	1529.7	–	2031.3
	CT3	43.6	–	328.9	555.7	3965.5	–	4914.1
	ZT	–	42.4	275.2	413.9	–	2075.8	1826.9

**Табела 6.5.** Основни подаци за материјале од интереса:  $\rho$ –густина,  $M$ –моларна маса,  $N$ –укупан број атома по јединици запремине,  $E_g$ –енергијски процеп на собној температури,  $N_v$ –број валентних електрона по молекулу и  $L$ –израчунате дужине атенуације за XPS линије од интереса\*.

Материјал	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	CdTe	TeO <sub>2</sub>	CdTeO <sub>3</sub>	ZnTe	ZnO	
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.78	6.2	5.67	6.41	6.34	5.61	
$M$ (g/mol)	366.7	240	159.6	288.0	193.0	81.38	
$N$ (10 <sup>22</sup> cm <sup>-3</sup> )	10.24	3.12	6.42	6.7	3.94	8.27	
$E_g$ (eV)	6.0	1.5	3.5	3.3	2.28	3.37	
$N_v$	158	18	14	30	18	16	
L (nm)	C 1s	3.122	–	–	–	–	
	O 1s	2.458	–	1.335	1.223	–	1.276
	Cd 3d <sub>5/2</sub>	2.803	1.656	1.518	1.390	–	–
	Te 3d <sub>5/2</sub>	2.344	1.405	1.274	1.167	1.343	1.216
	S 2p	3.448	1.836	–	1.707	–	–
	Zn 2p <sub>3/2</sub>	1.016	–	0.591	–	0.662	0.556
	Se 3d	3.724	2.162	2.016	1.844	2.067	1.944

\* За узорак ZT су коришћене ефективне дужине атенуације помножене корекционим фактором 0.876.

Након што су израчунате вредности ефективних дужина атенуације које су потребне за даљу анализу, укључујући и њихову корекцију због морфологије површине у случају узорка ZT, на основу израза (3.13)–(3.15), (6.4), (6.10), (6.13) и (6.14) су одређене вредности  $S_1$  свих саставних елемената. Овде је потребно нагласити да одређивању доприноса XPS линијама кадмијума и цинка помоћу израза (6.13) и (6.14), претходи рачунање дебљине оксидног слоја на основу израза (6.4) и (6.10), за претпостављени састав „активног“ слоја запремине узорка и оксидног слоја. Доприноси осталим XPS линијама су добијени директно фитовањем експерименталних спектра. Дебљина оксидног слоја, сви доприноси XPS линијама и  $S_1$  свих елемената у оквиру предложене структуре су величине које ће омогућити добијање целовите слике о површинском саставу узорака по дубини, за шта још увек недостаје дебљина слоја нечистоћа.

**Табела 6.6.** Вредности  $S_1$  са доприносима одговарајућим XPS линијама за сва четири узорка у последњој итерацији.

Узорак	Вредности $S_1$ и њихови доприноси									$S_{1,Se/S}$	$\frac{S_{1,O}^o}{S_{1,Te}^o}$
	$S_{1,C}$		$S_{1,O}$		$S_{1,Cd/Zn}$		$S_{1,Te}$				
СТ1	$34.2 \pm 2.1$		$16.0 \pm 2.0$		$26.6 \pm 1.4$		$23.2 \pm 1.3$		–	3.2	
	C–C	C–O	нечистоће	оксид	оксид	CdTe	оксид	CdTe			
	30.1	4.1	5.1	10.9	3.3	23.3	3.4	19.8			
СТ2	$19.9 \pm 2.7$		$35.0 \pm 3.4$		$24.2 \pm 2.0$		$20.9 \pm 1.9$		–	3.5	
	C–C	C–O	нечистоће	оксид	оксид	CdTe	оксид	CdTe			
	15.4	4.5	3.7	31.3	8.1	16.1	8.5	12.4			
СТ3	$19.3 \pm 2.7$		$18.6 \pm 1.9$		$33.0 \pm 1.9$		$26.3 \pm 1.7$		$2.8 \pm 0.7$	3.3	
	C–C	C–O	нечистоће	оксид	оксид	CdTe	оксид	CdTe			
	14.7	4.6	5.5	13.1	3.6	29.4	4.0	22.3			
ZT	$35.5 \pm 5.5$		$26.5 \pm 5.2$		$17.0 \pm 2.8$		$20.2 \pm 3.1$		$3.8 \pm 2.5$	9.2	
	C–C	C–O	нечистоће	оксид	оксид	ZnTe	оксид	ZnTe			
	23.6	8.9	8.2	18.3	10.0	7.0	2.2	18.0			

Последњи корак у одређивању структуре и састава по дубини ће бити детаљније приказан на примеру узорка СТ1. Идентичан приступ је примењиван и за остале узорке. Иницијално претпостављени састав запреминске области узорка СТ1 је 50% Cd и 50% Te, оксидни слој чини CdTeO<sub>3</sub>, док је састав слоја нечистоћа 31.9% C, 66.3% H и 1.8% O. Вредност  $d_o$  израчуната на основу израза (6.4) приказана је у табели 6.7, за овај и остале узорке и претпостављене структуре. Када је одређена вредност дебљине оксидног слоја,  $d_o=0.25$  nm, помоћу ње је након одређивања различитих доприноса линији Cd–3d<sub>5/2</sub> добијена и вредност  $S_1^{Cd}$  (табела 6.6). Вредности  $S_1$  свих елемената са процењеним границама грешке су приказане у табели 6.6, а прорачуни у оквиру модела треба да обезбеде што бољу сагласност израчунатих вредности ( $S_2$ ) са њима. У ту сврху су  $S_2$  вредности изражене у функцији дебљине слоја нечистоћа, а затим нормализоване и приказане на слици 6.4(a) у функцији  $d_c$ .

$$\begin{aligned}
 S_{2,C} &= S_{2,C}^c \\
 &= n_C^c \cdot (1 - \exp(-d_c/L_C^c)) \\
 &= 3.266 \cdot (1 - \exp(-d_c/3.122))
 \end{aligned}$$

$$S_{2,O} = S_{2,O}^o + S_{2,O}^c$$

$$= n_o^o \cdot (1 - \exp(-d_o/L_o^o)) \cdot \exp(-d_c/L_o^c) + n_o^c \cdot (1 - \exp(-d_c/L_o^c))$$

$$= 0.755 \cdot \exp(-d_c/2.458) + 0.184 \cdot (1 - \exp(-d_c/2.458))$$

$$S_{2,Cd} = S_{2,Cd}^o + S_{2,Cd}^b$$

$$= n_{Cd}^o \cdot (1 - \exp(-d_o/L_{Cd}^o)) \cdot \exp(-d_c/L_{Cd}^c) + n_{Cd}^b \cdot \exp(-d_{ox}/L_{Cd}^{ox}) \cdot \exp(-d_c/L_{Cd}^c)$$

$$= (0.221 + 1.303) \cdot \exp(-d_c/2.803) = 1.524 \cdot \exp(-d_c/2.803)$$

$$S_{2,Te} = S_{2,Te}^o + S_{2,Te}^b$$

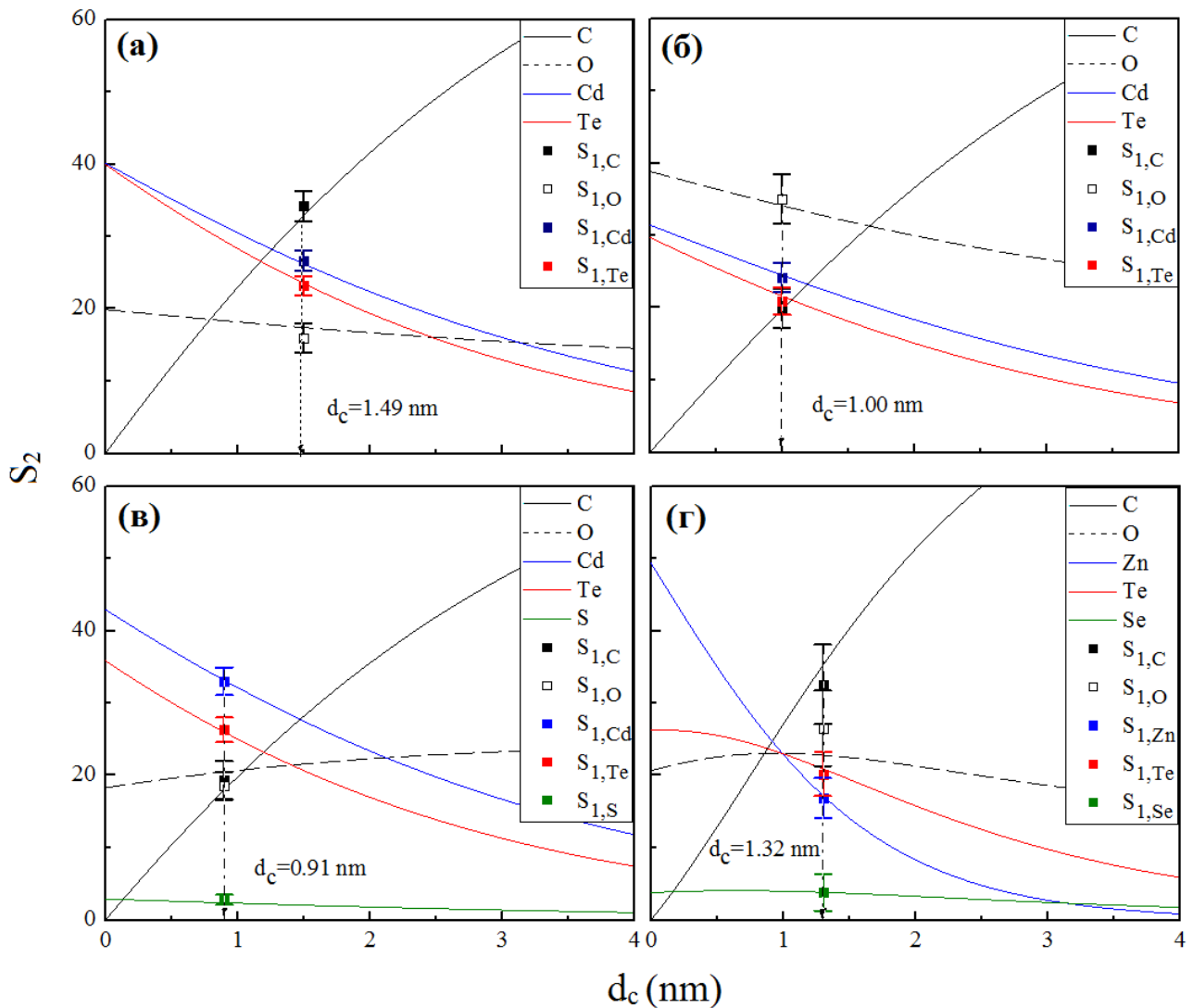
$$= n_{Te}^o \cdot (1 - \exp(-d_o/L_{Te}^o)) \cdot \exp(-d_c/L_{Te}^c) + n_{Te}^b \cdot \exp(-d_o/L_{Te}^o) \cdot \exp(-d_c/L_{Te}^c)$$

$$= (0.258 + 1.259) \cdot \exp(-d_c/2.344) = 1.517 \cdot \exp(-d_c/2.344)$$

Линија Cd-3d<sub>5/2</sub> је најпоузданија зато што је најинтензивнија у спектру и њу није потребно фитовати, а њена поузданост се види и из табеле 6.6. Као таква, она се користи за процену S<sub>2</sub> вредности осталих елемената у структури. На тај начин, d<sub>c</sub> је одређена тако да се добије слагање S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> за кадмијумову линију, а затим се са одговарајућих графика S<sub>2</sub>=f(d<sub>c</sub>) читавају и S<sub>2</sub> вредности осталих елемената. Полазећи од услова S<sub>2</sub><sup>Cd</sup>=S<sub>1</sub><sup>Cd</sup>=26.6% добија се да су d<sub>c</sub>=1.49 nm, S<sub>2</sub><sup>Te</sup>=24.0%, S<sub>2</sub><sup>C</sup>=32.1% и S<sub>2</sub><sup>O</sup>=17.5%. Слагање ових вредности са вредностима из табеле 6.6 се за сваки од елемената у узорку СТ1 налази у границама грешке. Добијени састав испитиване области узорка СТ1 је у потпуној сагласности са експерименталним резултатима и показује да њу чини стехиометријски CdTe, покривен слојем CdTeO<sub>3</sub> дебљине 0.25 nm и слојем нечистоћа дебљине 1.49 nm.

Имајући у виду номинални састав узорка очекивано је присуство Fe које уопште није детектовано. На основу услова слабљења сигнала  $\exp(-d_c/L_{Fe}^c) \cdot \exp(-d_o/L_{Fe}^o) \cdot \exp(-d_b/L_{Fe}^{CdTe}) = 0.05$  који проистиче из информационе дубине може се израчунати дебљина запреминске области, односно дубина до које гвожђе није присутно у узорку, и она износи око 2.4 nm. Иако концентрације добијене коришћењем рутинске анализе састава (види табелу 5.1 и 5.2) указују да је концентрација Cd већа него она Te, анализа састава по дубини је показала да област узорка испод слојева нечистоћа и оксида има стехиометријски састав. Ово је очекивано, будући да структура унутрашњости узорка остаје очувана на (110) неполарној површини CdTe.





**Слика 6.4.**  $S_2$  вредности израчунате у функцији дебљине слоја нечистоћа за узорке CT1 (а), CT2 (б), CT3 (в) и ZT (г). На слици су означене и вредности  $S_{1,Cd}$ ,  $S_{1,Zn}$ ,  $S_{1,Te}$ ,  $S_{1,Se}$ ,  $S_{1,S}$ ,  $S_{1,O}$  и  $S_{1,C}$  са границама неодређености као и израчунате вредности дебљине слоја нечистоћа,  $d_c$ .

Идентичним поступком је утврђено да је површина узорка CT2 прекривена слојем  $CdTeO_3$  дебљине око 0.76 nm који се налази испод слоја нечистоћа дебљине 1.0 nm. Област узорка испод ова два слоја има састав 52% Cd и 48% Te, што одступа од номиналног (49.5% Cd, 0.05% Fe, 48.5% Te и 1.5% Se). Гвожђе и селен се налазе у дубљим слојевима узорка. Селен је уочен само у траговима, а минимална дебљина (дубина) запреминске области до које селен није присутан, процењена је на основу услова слабења сигнала селена,  $\exp(-d_c/L_{Se}^c) \cdot \exp(-d_o/L_{Se}^o) \cdot \exp(-d_b/L_{Se}^{CdTe}) = 0.05$ , на 5.0 nm. У испитиваној области Fe није детектовано, а процењена дебљина запреминске области до које се сматра да гвожђе није присутно износи око 2.1 nm. Уочени вишак кадмијума који сведочи о неуниформности испод површине узорка по дубини, вероватно је повезан са поменутом прерасподелом Fe и Se. Изразито храпава морфологија површине овог узорка би могла делимично да утиче на овакав резултат, а треба имати у виду и да термодинамички повољније формирање одређених оксида може довести до сегрегације елемената на површини, где се одиграва оксидација.

Површина узорка CT3 је прекривена такође слојем оксида  $CdTeO_3$  дебљине приближно 0.23 nm, док слој органских нечистоћа изнад њега има дебљину од 0.91 nm. У

поређењу са номиналним саставом (49.5% Cd, 0.05% Fe, 48.5% Te и 1.5% S), област непосредно испод оксидног слоја је донекле обогаћена сумпором, тако да се сходно томе јавља недостатак телура (53% Cd, 43% Te and 4% S). Међутим, очигледан је вишак катјона (и поред одсуства Fe до дубине од око 2.8 nm) у односу на анјоне. Одступање од стехиометријског састава и у овом узорку се може приписати специфичној прерасподели елемената у области непосредно испод површине узорка.

Због специфичног састава оксидног слоја узорка ZT неки детаљи модела су измењени (поглавље 6.2.1), али је анализа неуниформности узорка по слојевима иста као код узорака CT(1–3). Први слој који прекрива запремину узорка је слој оксида дебљине око 0.33 nm и састоји се од 78.8% ZnO и 21.2% TeO<sub>2</sub>. Изнад овог слоја је слој нечистоћа дебљине око 1.32 nm. Запремина материјала узорка ZT непосредно испод ове две области садржи 53% Zn, док су анјони присутни у атомским уделима од 41% Te и 6% Se. Гвожђе и у случају овог узорка није детектовано у XPS спектру, те је зато процењена дебљина запреминске области од око 2.3 nm, до које оно сигурно није присутно у узорку. Имајући у виду да је дебљина оксидног слоја у овом узорку нешто већа од једног атомског монослоја, претпоставка о униформној дистрибуцији TeO<sub>2</sub> у оксидном слоју мора бити нарушена. По свему судећи, оксидни слој се састоји од острва оксида TeO<sub>2</sub> и ZnO. Ипак, ово нема реалног утицаја на резултате квантитативне анализе, зато што је разлика између ефективних дужина атенуације за ова два оксида знатно мања од грешке при одређивању овог параметра која износи око 20% (види табелу 6.5). Као и код претходна два узорка и овде је уочен и вишак катјона и одсуство гвожђа. Прерасподела елемената која извесно постоји у испитиваној површинској области овог узорка, али и узорака CT2 и CT3, би се на крају крајева могла повезати и са миграцијом катјона ка површини која прати оксидацију металних површина [158], [160], [165], [166] и других сложенијих система [7], [167], [168]. Имајући све ово у виду, јасно је да на површинску структуру свих анализираних узорака значајан утицај има процес оксидације у амбијенталним условима.

**Табела 6.7.** Састав испитане области запремине непосредно испод површине, оксидног слоја и слоја нечистоћа и израчунате дебљине слоја оксида и нечистоћа свих анализираних узорака.

Узорак	CT1	CT2	CT3	ZT
Запремина	Cd <sub>0.50</sub> Te <sub>0.50</sub>	Cd <sub>0.52</sub> Te <sub>0.48</sub>	Cd <sub>0.53</sub> Te <sub>0.43</sub> S <sub>0.04</sub>	Zn <sub>0.53</sub> Te <sub>0.41</sub> Se <sub>0.06</sub>
Оксидни слој	CdTeO <sub>3</sub>	CdTeO <sub>3</sub>	CdTeO <sub>3</sub>	78.8% ZnO + 21.2% TeO <sub>2</sub>
Слој нечистоћа	31.9% C; 66.3% H; 1.8% O у C–O–C везама	30.3% C; 63.0% H; 6.7% O у C–OH везама	31.3% C; 65.1% H; 3.6% O у C–O–C везама	31.1% C; 64.6% H; 4.3% O у C–O–C везама
d <sub>o</sub> (nm)	0.25	0.76	0.23	0.33
d <sub>c</sub> (nm)	1.49	1.00	0.91	1.32

d<sub>o</sub>-дебљина оксидног слоја; d<sub>c</sub>-дебљина слоја органских нечистоћа.

### 6.3 Разматрање утицаја неуниформности дебљине слојева

Користећи претпоставку модела представљеног у овом раду, по којој на површини испитиваних узорка постоје два униформна слоја, добијене су структуре у потпуности сагласне са експерименталним мерењима. Истовремено, резултати показују да постоји конкуренција између процеса оксидације површине и њене контаминације органским нечистоћама. Ово имплицира да је површинска структура узорка латерално неуниформна (мозаичка структура) и да дебљине слојева оксида и нечистоћа нису униформне. У случају узорка ZT анализиран је слој неуниформног састава, а овде ће бити размотрен случај слоја чија је дебљина неуниформна. У таквој структури (слика 6.5) се могу разликовати једнослојне области, А (запреминска област је прекривен органским нечистоћама) и двослојне, Б (оксидна острва су прекривена органским нечистоћама). Имајући ово у виду, важно је размотрити следећа питања:

- Шта се заправо добија као резултат мерења дебљине слоја поступком описаним у овом раду?
- На који начин неуниформност дебљине оксидног слоја утиче на интензитете линија?



*Слика 6.5. Сликосити приказ пресека неуниформне површинске структуре; Уоквирене области указују на могуће присуство једнослојне (А) и двослојне (Б) структуре.*

Ради једноставности, при томе не губећи општост, посматрајмо узорак који чини запремина материјала прекривена једним слојем неуниформне дебљине. Овај слој се може изделити на  $N$  сегмената  $i$ , од којих сваки има константну дебљину  $d_i$ , а заступљеност сваког сегмента се може квантификовати преко његове покривености  $\xi_i$ , где је  $\xi_i \in [0, 1]$  и  $\sum_{i=1}^N \xi_i = 1$ . На тај начин је читава површина узорка издељена на сегменте униформне дебљине. Имајући ово у виду, јасно је да ће средња вредност дебљине танког слоја (усредњавањем по целој површини узорка) бити:

$$\langle d \rangle = \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot d_i \quad (6.17)$$

Претпоставка модела је да је узорак латерално униформан, те самим тим и слој има јединствену дебљину, која ће сада бити означена као еквивалентна дебљина са  $d_{eq}$ . Веза између стварне дистрибуције дебљине по површини и  $d_{eq}$ , која је добијена у овом раду, се може извести ако се крене од следећег израза:

$$e^{-\frac{d_{eq}}{L}} = \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot e^{-\frac{d_i}{L}} \quad (6.18)$$

Логаритмовањем леве и десне стране добија се да је:

$$d_{eq} = -L \cdot \ln \left( \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot e^{-\frac{d_i}{L}} \right) \quad (6.19)$$

У специјалном случају  $d_i \ll L$  за свако  $'i'$  (што важи за оксидне слојеве свих узорака) може се извршити одговарајућа линеаризација. За  $x \ll 1$  важи да је  $e^{-x} \approx 1 - x$ , што је развој експоненцијалне функције у Тејлоров полином, при чему ће бити задржана само прва два члана. Одавде се сума под логаритмом може написати у следећем облику:

$$\sum_{i=1}^N \xi_i \cdot e^{-\frac{d_i}{L}} \approx \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot \left( 1 - \frac{d_i}{L} \right) = 1 - \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot d_i = 1 - \frac{\langle d \rangle}{L} \quad (6.20)$$

Како је  $d_i \ll L$  за свако  $'i'$ , важиће и да је  $\langle d \rangle \ll L$ , тако да и логаритам можемо апроксимирати са прва два члана Тејлоровог полинома као  $\ln(1 - x) \approx -x$ , за  $x \ll 1$ . Према томе, једначина (6.19) постаје:

$$d_{eq} = -L \cdot \ln \left( \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot e^{-\frac{d_i}{L}} \right) \approx -L \cdot \ln \left( 1 - \frac{\langle d \rangle}{L} \right) \approx -L \cdot \left( -\frac{\langle d \rangle}{L} \right) = \langle d \rangle \quad (6.21)$$

На овај начин показујемо да добијена дебљина слојева може доста добро бити апроксимирана дебљином танког слоја усредњеном по целој анализираној површини, када је  $d_{eq}$  знатно мања од  $L$  танког слоја. Ако ово није случај, можемо само рећи да је вредност  $d_{eq}$  систематски мања од средње вредности дебљине слоја. Мерене дебљине испитиваних узорака у овом раду су  $\approx 2-9$  пута мање од одговарајућих ефективних дужина атенуације и углавном се могу интерпретирати као средња вредност. Ово посебно важи за дебљине оксидних слојева, дакле величине од нашег примарног интереса, зато што при њиховом одређивању нису фигурисале дебљине слојева нечистоћа (које би евентуално могле бити погрешно процењене). Другим речима, добијене вредности за оксидне слојеве се могу интерпретирати као њихове средње вредности. Са друге стране, реалне средње вредности дебљина слојева нечистоћа су вероватно нешто веће од вредности добијених применом модела.

Егзактан одговор на питање о утицају неуниформности на атенуацију сигнала ће зависити од расподеле дебљине слојева анализиране површине, о чему немамо информацију. Ипак, дискусија се може усмерити на разлику између два типа атенуације, једнослојне и двослојне (слика 6.5). Ако се претпостави да је дебљина слоја нечистоћа униформна, разлика између једнослојне и двослојне атенуације ће бити у фактору  $e^{-d_o/L_o}$ . Имајући у виду да највероватније важи да је  $d_{oi} \ll L_o$ , где је  $d_{oi}$  дебљина оксидног слоја сегмента  $'i'$ , атенуација оксидног слоја као целине се своди на фактор  $e^{-\langle d_o \rangle / L_o}$ . Истовремено, униформна дебљина слоја нечистоћа налаже да је слабљење кроз њега егзактно изражено као  $e^{-d_c/L_c}$ . Према томе, израчунато слабљење сигнала је у овом случају коректно, са тачном вредношћу за  $d_c$  и вредношћу блиском дебљини оксидног слоја усредњеној по површини узорка.

Други специјалан случај атенуације који ћемо размотрити је када је укупна дебљина „надслојева“ константна, и она ће на овом месту бити означена са  $d_u$ . Тада је у једнослојним областима оксидни слој замењен слојем органских нечистоћа исте дебљине. Што је дебљина оксида посматраног сегмента површине већа, атенуација сигнала из запреминске области је израженија (у оксидима су ефективне дужине атенуације типично за трећину мање него у нечистоћама). Укупна атенуација ће тада бити:

$$\sum_{i=1}^N \xi_i \cdot e^{-\frac{d_{oi}}{L_o}} \cdot e^{-\frac{d_u - d_{oi}}{L_c}} = e^{-\frac{d_u}{L_c}} \cdot \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot e^{-d_{oi} \cdot \left( \frac{1}{L_o} - \frac{1}{L_c} \right)} \quad (6.22)$$

Како је  $d_{oi}/L_o \ll 1$ , то ће и  $d_{oi}/L_o - d_{oi}/L_c \ll 1$ . Према томе, аналогно претходном поступку добијамо да је укупна атенуација у веома доброј апроксимацији:

$$e^{-\frac{d_u}{L_c}} \cdot e^{-(d_o) \cdot \left(\frac{1}{L_o} - \frac{1}{L_c}\right)} \quad (6.23)$$

Еквивалентна дебљина оксидног слоја, која је у овом случају заправо  $\langle d_o \rangle$ , већ је позната из модела, тако да је и атенуација позната. Претходни израз се може написати и као:

$$e^{-\frac{d_u - \langle d_o \rangle}{L_c}} \cdot e^{-\frac{\langle d_o \rangle}{L_o}} \quad (6.24)$$

У горњем изразу су  $d_u - \langle d_o \rangle$  и  $\langle d_o \rangle$  дебљине органског и оксидног слоја усредњене по целој површини, респективно. Према томе, имајући у виду установљену везу између  $d_{eq}$  и  $\langle d \rangle$  у изразу (6.21), слабљење сигнала усредњено по читавој анализираној површини може се сматрати веома блиско оном које је израчунато по моделу.

Након што је детаљно сагледан и утицај неуниформности дебљина површинских слојева на интензитете спектралних XPS линија и добијене вредности дебљина оксидног слоја, може се закључити да је овиме заокружено разматрање различитих могућих случајева који могу утицати на анализу и добијене резултате, а које је често потребно и веома корисно размотрити. Примена модела за одређивање састава по дубини, који је новина представљена у овом раду, и целокупно приступање обради и анализи XPS резултата, може се посматрати као један општи приступ у случају узорака који су неуниформни по дубини, а који је посебно погодан у случају када се анализа по дубини не може радити неким од постојећих поступака. Применом овог модела као резултат се добија састав и дебљина слојева органских нечистоћа и оксида, и састав запреминске области која је доступна испитивању и одређена информационом дубином технике. Представљени резултати нуде једну ширу слику при испитивању, кроз сагледавање различитих утицаја на измерени XPS сигнал и вредности одређених величина. Неуниформност састава по дубини је узета у обзир кроз примењени модел, латерална неуниформност (састава и дебљине слојева) је такође сагледана, а затим и утицај морфологије испитиване површине, који је сада могуће кориговати када се покаже да за тим постоји потреба.

## 7. Закључак

Због својих специфичних својстава вишекомпонентни полумагнетни полупроводници, класа материјала којој припадају узорци испитивани у овом раду, су већ неколико деценија предмет научних и технолошких истраживања, а заступљени су и у многобројним применама.

У оквиру овог рада су проучаване електронска структура и састав површина неких карактеристичних тернарних и кватернарних полумагнетних полупроводника. На тај начин је добијен детаљан увид у стабилност површине ових сложених система и у њену модификацију у амбијенталним условима, у односу на запремину материјала. Током истраживања су коришћене следеће експерименталне технике: фотоелектронска спектроскопија рендгенским зрацима (XPS), масена спектроскопија секундарних јона мерењем времена прелета (TOF–SIMS) и микроскопија атомских сила (AFM). Квантитативна анализа XPS резултата је рађена и рутинским приступом, коришћењем атомских фактора осетљивости, и употребом модела који је полазећи од „првих принципа“ посебно развијен у оквиру рада на овој Тези.

Рутинским приступом квантитативној анализи XPS резултата је на основу измерених интензитета карактеристичних XPS линија процењен елементарни површински састав узорака. У површинским слојевима свих узорака је утврђено присуство елемената који су у основи испитиваних материјала, Cd, Zn и Te, и одсуство примесе Fe, иако је номинална концентрација гвожђа знатно изнад границе осетљивости коришћене XPS технике. У узорку СТ2 је селен, као анјонска примеса, откривен само у траговима. Површински састав узорака СТ1 и СТ2 је тако практично исти као и састав (110) неполарне површине CdTe. Присуство и катјонске (Mn) и анјонске (Se) примесе уочено је само у испитиваној површинској области узорка СТ4. Ово је уједно и узорак чија површинска структура се знатно разликује у односу на све остале узорке. Анјонске примесе су јасно уочене и у узорцима СТ3 (S) и ZT (Se).

Детаљном анализом XPS спектра, а на основу релативног положаја XPS линија, је извршена идентификација хемијских фаза у испитиваним узорцима. У овој докторској дисертацији је примењен и потпуно нови приступ за моделовање Ожеових спектра кадмијума у узорцима СТ2 и СТ4, заснован на суперпозицији линија које потичу од различитих фаза кадмијума. На тај начин је извршена идентификација и квантификација фаза које Cd гради у узорцима, што је податак који не може да се добије на основу положаја XPS линија овог елемента. У циљу бољег разумевања састава специфичне површинске структуре узорка СТ4, урађено је профилисање његовог састава по дубини применом TOF–SIMS технике, а добијени резултати су у сагласности са резултатима анализе XPS и Ожеових спектра. Оксидни слој овог узорка претежно чини MnO, док је то CdTeO<sub>3</sub> у узорцима СТ1–СТ3 или мешавина ZnO и TeO<sub>2</sub> у узорку ZT, што указује да Mn драстично мења услове оксидације на површини узорка СТ4. Вишак катјона (Cd, Zn и Mn) и дефицит Te је присутан код свих узорака, а највеће одступање од номиналног састава постоји на површини узорка СТ4, што је пре свега последица површинске сегрегације Mn. Добијени резултати и изведени закључци указују на формирање оксидног слоја на површини свих узорака и изнад њега слоја органских нечистоћа. Површине испитиваних узорака су неуниформне по дубини и постоје значајне разлике у њиховом саставу и структури након дуготрајног излагања амбијенталним условима. Због овога је било посебно значајно детаљно испитати површинску област и одредити њен састав и структуру.

Резултати добијени употребом атомских фактора осетљивости су послужили за праћење међузависности површинских концентрација различитих елемената, што је указало

на постојање директне зависности у одвијању два конкурентна процеса на површинама испитиваних узорака, процеса оксидације површине и адсорпције угљоводоника на њој. Установљени су ефекти оксидације површине на реорганизацију и прераспodelу конститутивних атома у области непосредно испод површине узорака.

Неуниформну површинску структуру по дубини имају сви узорци испитивани у овом раду, али што је још важније, и велика већина узорака уопште. Рутински приступ у квантитативној анализи тада постаје практично неприменљив, а потребно је применити поступак анализе састава по дубини. Зато је у овој Тези развијен модел који омогућава одређивање састава и структуре испитиване површинске области по дубини, дајући детаљан увид у неуниформност површине. На тај начин је без додатних експерименталних мерења, или трајног оштећења површине узорака, применом модела могуће на основу једног мерења добити значајне нове информације. Применом модела су тако одређене дебљина и састав слојева оксида и органских нечистоћа, као и састав запреминске области узорака СТ1–СТ3 и ZT. Потврђено је да оксидни слој узорака СТ1–СТ3 без сумње чини CdTeO<sub>3</sub>, и одређен је тачан састав оксидног слоја у узорку ZT (78.8% ZnO и 21.2% TeO<sub>2</sub>). Утврђено одсуство Fe у површинским слојевима свих узорака је сада квантификовано, процењеном дебљином запреминске области до које са сигурношћу можемо рећи да овај елемент није присутан у узорцима, и креће се у интервалу од 2.1 до 2.8 nm. Састав запреминске области указује на вишак катјона (изузев узорка СТ1) који заједно са одсуством Fe у испитаној области, сведочи о атомској реорганизацији у првих неколико атомских слојева, чак и до слојева који нису под директним утицајем оксидације. Додатно је сагледан и утицај морфологије површине на измерени XPS сигнал кроз зависност информационе дубине од локалних нагиба. Утврђено је да су мерења при јединственом углу  $\theta = 0^\circ$ , што је геометрија коришћена у експерименталном раду у овој Тези, посебно погодна у случају храпавих површина. Локални нагиби су узети у обзир кроз корекцију ефективних дужина атенуације код узорка ZT, који има израженију морфологију у односу на све остале узорке, и показало се да она у овом случају није знатно утицала на крајњи резултат.

Добијени резултати и установљена конкуренција процеса оксидације и адсорпције код испитиваних узорака, чија је површинска структура очито врло сложена, били су мотивација за сагледавање могућег утицаја латералне неуниформности дебљина слојева на интензитете спектралних XPS линија и добијене вредности дебљина оксидног слоја. На овај начин је показано да се добијена дебљина оксидног слоја може интерпретирати као њена средња вредност, а истовремено је утврђено и да нема значајног утицаја латералне неуниформности на одређивање састава запреминске области узорака.

## Литература

- [1] S. Kuźmiński and K. Pater, “Surface states on the  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$  surfaces,” *Vacuum*, vol. 63, pp. 219–222, 2002.
- [2] M. Singa-ngah, K. Hongsith, S. Choopun, and A. Tubtimtae, “Undoped and Manganese  $^{2+}$  -doped polycrystalline  $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  sensitizer for liquid-junction solar cell devices,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 451, pp. 189–197, 2015.
- [3] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Second ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
- [4] R. Triboulet and P. Siffert, *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications: Crystal growth, surfaces and applications*. Elsevier Ltd, 2010.
- [5] A. Shen *et al.*, “MBE growth of  $\text{ZnCdSe}/\text{ZnCdMgSe}$  quantum-well infrared photodetectors,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 31, pp. 03C113-1–3, 2013.
- [6] M. Shen, J. Zhang, L. Wang, J. Min, L. Wang, and X. Liang, “Investigation on the surface treatments of  $\text{CdMnTe}$  single crystals,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 536–542, 2015.
- [7] J. Zázvorka, J. Franc, L. Beran, P. Moravec, J. Pekárek, and M. Veis, “Dynamics of native oxide growth on  $\text{CdTe}$  and  $\text{CdZnTe}$  X-ray and gamma-ray detectors,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 792–798, 2016.
- [8] K. H. Kim *et al.*, “Effective surface passivation of  $\text{CdMnTe}$  materials,” *J. Electron. Mater.*, vol. 39, pp. 1015–1018, 2010.
- [9] A. Bosio, G. Rosa, and N. Romeo, “Past, present and future of the thin film  $\text{CdTe}/\text{CdS}$  solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 175, pp. 31–43, 2018.
- [10] L. Marchini, A. Zappettini, E. Gombia, R. Mosca, M. Lanata, and M. Pavesi, “Study of surface treatment effects on the metal- $\text{CdZnTe}$  interface,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 56, pp. 1823–1826, 2009.
- [11] H. Yoon *et al.*, “Investigation of the effects of polishing and etching on the quality of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  using spatial mapping techniques,” *J. Electron. Mater.*, vol. 26, pp. 529–533, 1997.
- [12] G. Zha, W. Jie, T. Tan, and P. Li, “The surface leakage currents of  $\text{CdZnTe}$  wafers,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 3476–3479, 2007.
- [13] C. B. Duke and Y. R. Wang, “Surface structure and bonding of the cleavage faces of tetrahedrally coordinated II–VI compounds,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 6, pp. 1440–1443,



1988.

- [14] F. D. Kiss and a C. Ferraz, “The oxidation mechanism of CdTe (110) surface,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 36, no. 2 A, pp. 291–293, 2006.
- [15] S. S. Choi, “Native oxide formation on CdTe,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 6, pp. 1198–1203, 1988.
- [16] J. Fritsche *et al.*, “Surface analysis of CdTe thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 161–164, 2001.
- [17] R. Enderlein and N. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*. World Scientific, 1999.
- [18] S. Kasap and P. Capper, Eds., *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, 2006.
- [19] R. Puers, L. Baldi, M. Van de Voorde, and S. E. van Nooten, *Nanoelectronics: Materials, devices, applications*, vol. 1. 2017.
- [20] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt, Inc., 1976.
- [21] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1953.
- [22] M. Fukuda, *Optical semiconductor devices*. New York: J. Wiley, 1999.
- [23] M. Mews, E. Conrad, S. Kirner, N. Mingirulli, and L. Korte, “Hydrogen plasma treatments of amorphous/crystalline silicon Heterojunctions,” *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 827–833, 2014.
- [24] S. Adachi, *Properties of Group–IV, III–V and II–VI Semiconductors*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [25] M. Nurunnabi and J. R. McCarthy, Eds., *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials*. Elsevier Inc., 2019.
- [26] G. Springholz and G. Bauer, “Semiconductors, IV–VI,” in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [27] M. Ohmori, Y. Iwase, and R. Ohno, “High quality CdTe and its application to radiation detectors,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 16, pp. 283–290, 1993.
- [28] J. F. Wang, K. Kikuchi, B. H. Koo, Y. Ishikawa, W. Uchida, and M. Isshiki, “HWE growth and evaluation of CdTe epitaxial films on GaAs,” *J. Cryst. Growth*, vol. 187, pp. 373–379, 1998.
- [29] K. Byrappa and T. Ohachi, Eds., *Crystal Growth Technology*. Springer Series in Materials Processing, 2002.
- [30] N. N. Kolesnikov *et al.*, “Growth and characterization of p-type Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (x = 0.2, 0.3, 0.4),” *J. Cryst. Growth*, vol. 174, pp. 256–262, 1997.

- [31] "[https://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium\\_telluride#/media/File:CdTe.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_telluride#/media/File:CdTe.jpg)."
- [32] J. F. Wang, A. Omino, and M. Isshiki, "Melt growth of twin-free ZnSe single crystals," vol. 215, pp. 875–879, 2000.
- [33] M. Schieber *et al.*, "Mapping High-Pressure Bridgman  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ ," vol. 44, pp. 2566–2570, 1997.
- [34] N. Romčević *et al.*, "Far-infrared and Raman spectroscopy of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ : Phonon properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 397, pp. 52–57, 2005.
- [35] A. Kokalj, "XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities," *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 17, p. 176, 1999.
- [36] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.
- [37] Н. Новаковић, "Приватна комуникација."
- [38] A. Mycielski, A. Szadkowski, W. Kaliszek, and B. Witkowska, "Very high quality crystals of wide-gap II-VI semiconductors: What for?," *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 4412, pp. 38–45, 2001.
- [39] K. Zanio, *SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS Vol.13*. Academic Press, 1978.
- [40] C. H. Su, "Energy band gap, intrinsic carrier concentration, and Fermi level of CdTe bulk crystal between 304 and 1067 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, pp. 084903-1–6, 2008.
- [41] S. Gilliland, J. González, H. S. Güder, A. Segura, I. Mora, and V. Muñoz, "Pressure and temperature dependence of the band-gap in CdTe," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 235, pp. 441–445, 2003.
- [42] H. Sato, M. Taniguchi, K. Mimura, S. Senba, and H. Namatame, "Electronic structure of zinc-blende MnTe investigated by photoemission and inverse-photoemission spectroscopies," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 10622–10627, 2000.
- [43] Y. Hwang and Y. Um, "Magneto-Optical Properties of CdMnTe Single Crystals," in *2012 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST)*, 2013, pp. 12–14.
- [44] V. Tomashyk, P. Feychuk, and L. Shcherbak, *Ternary Alloys Based on II–VI Semiconductor*. Taylor & Francis, 2014.
- [45] S.-H. H. Wei and A. Zunger, "Total-energy and band-structure calculations for the semimagnetic  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  semiconductor alloy and its binary constituents," *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 2340–2365, 1987.
- [46] A. Gueddim, M. E. Madjet, S. Zerroug, and N. Bouarissa, "First-principles investigations of electronic properties and optical spectra of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  dilute magnetic semiconductors," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 48, pp. 551 1–13, 2016.

- [47] M. P. Vecchi, W. Girit, and L. Videla, "Photoluminescence studies of the Mn<sup>2+</sup> d-levels in Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, pp. 99–101, 1981.
- [48] B. A. Orlovski, "Photoemission Evidence of the Mn(3d5) Band in Cd<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Te Crystals," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 95, pp. 31–35, 1979.
- [49] M. Taniguchi *et al.*, "Ultraviolet inverse-photoemission and photoemission spectroscopy studies of diluted magnetic semiconductors Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (0 ≤ x ≤ 0.7)," *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 6932–6939, 1995.
- [50] N. Hapko *et al.*, "d4 identification of the satellite in the Mn3d photoemission spectra of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 211–214, 1994.
- [51] J. Oleszkiewicz, M. Podgórný, A. Kisiel, and E. Burattini, "Theoretical and experimental analysis of the near-edge x-ray absorption structure in MnTe and Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 4920–4927, 1999.
- [52] B. V. Robouch and A. Kisiel, "EXAFS data resolved into individual site occupation preferences in quaternary compounds with tetrahedral coordinated structure," *J. Alloys Compd.*, vol. 286, pp. 80–88, 1999.
- [53] I. Radisavljević, N. Novaković, N. Romčević, and N. Ivanović, "Local and electronic structure around manganese in Cd<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Te<sub>0.97</sub>Se<sub>0.03</sub> studied by XAFS," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 430, pp. 012083-1–4, 2013.
- [54] A. Balzarotti, N. Motta, A. Kisel, M. Zimnal–Starnawska, M. T. Czyżyk, and M. Podgórný, "Model of the local structure of random ternary alloys: Experiment versus theory," *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 7526–7539, 1985.
- [55] S. Chehab, G. Lamarche, A. Manoogian, and J. C. Woolley, "Magnetic properties of Cd<sub>1-z</sub>Mn<sub>z</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 59, pp. 105–114, 1986.
- [56] M. Petrović *et al.*, "Far-infrared spectroscopy of CdTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>(In): Phonon properties," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 67, pp. 323–326, 2014.
- [57] B. Pukowska, J. Jaglarz, B. Such, T. Wagner, A. Kisiel, and A. Mycielski, "Optical investigations of the CdTeSe and CdMeTeSe (Me=Mn, Fe) semiconductors," *J. Alloys Compd.*, vol. 335, pp. 35–42, 2002.
- [58] B. V. Robouch *et al.*, "Statistical model of sphalerite structured quaternary A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>Z<sub>1-y</sub> systems," *J. Alloys Compd.*, vol. 426, no. 1–2, pp. 31–42, 2006.
- [59] M. A. Novak, O. G. Symko, D. J. Zheng, and S. Oseroff, "Spin glass behavior of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te below the nearest-neighbor percolation limit," *J. Appl. Phys.*, vol. 57, pp. 3418–3420, 1985.
- [60] C. Leighton, I. Terry, and P. Becla, "Metal–insulator transition in the persistent

- photoconductor  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 67–72, 1998.
- [61] T. E. Schlesinger and R. B. James, Eds., *Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications*. Academic Press, 1995.
- [62] Y. Liu and B. G. Liu, “Ferromagnetism in transition-metal-doped II-VI compounds,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 307, pp. 245–249, 2006.
- [63] M. H. Kane, *Investigation of the suitability of wide bandgap dilute magnetic semiconductors for spintronics*. Georgia Institute of Technology, 2007.
- [64] L. Bergqvist and P. H. Dederichs, “Dilute magnetic semiconductors,” *Phase Transitions*, vol. 39, pp. 153–160, 2008.
- [65] P. Capper, *Narrow-gap II-VI Compounds for Optoelectronic and Electromagnetic Applications*. London: Chapman&Hall, 1997.
- [66] R. Miotto, F. D. Kiss, and a C. Ferraz, “Oxygen adsorption on CdTe (110),” *Surf. Sci.*, vol. 525, pp. 24–32, 2003.
- [67] N. Bundaleski *et al.*, “Surface composition of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}(\text{Mn})_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$  systems exposed to air,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 189, pp. 35–43, 2017.
- [68] I. Radisavljević *et al.*, “XAFS and XPS analysis of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$  semiconductor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 17–22, 2015.
- [69] M. M. Ilić *et al.*, “XPS measurements of air-exposed  $\text{Cd}(\text{Zn})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$  surfaces revisited,” *Vacuum*, vol. 176, p. 109340, 2020.
- [70] N. Bundaleski *et al.*, “Local, electronic and surface structure of multi-component Fe-doped CdTe(S) systems,” *Surf. Sci.*, vol. 681, pp. 76–86, 2019.
- [71] H. Jun-Feng, X. Liu, C. Li-Mei, J. Hamon, and M. P. Besland, “Investigation of oxide layer on CdTe film surface and its effect on the device performance,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 402–406, 2015.
- [72] S. L. Rugen-Hankey *et al.*, “Improvement to thin film CdTe solar cells with controlled back surface oxidation,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 136, pp. 213–217, 2015.
- [73] F. De Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*. CRC Press, 2008.
- [74] G. Bunker, *INTRODUCTION TO XAFS, A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy X-ray*. 2010.
- [75] F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, Eds., *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd, 2006.
- [76] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, vol. 118, no. 45. Springer Series in Surface Sciences, 2013.
- [77] J.-Q. Zhong, M. Wang, W. H. Hoffmann, M. a. van Spronsen, D. Lu, and J. A. Boscoboinik,

- “Synchrotron-based ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy of hydrogen and helium,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, p. 091602, 2018.
- [78] W. Eberhardt, Ed., *Applications of Synchrotron Radiation*. Springer, 1995.
- [79] M. Medić *et al.*, “XPS analiza nanopraha ZnO dopiranog gvoždem,” *Tehnika*, vol. 70, pp. 22–26, 2015.
- [80] M. Popović, J. Potočnik, N. Bundaleski, and Z. Rakočević, “Instrumental function of the SPECS XPS system,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 398, pp. 48–55, 2017.
- [81] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, “Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 3, pp. 211–225, 1981.
- [82] P. Van der Heide, *X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*, vol. 136, no. 1. John Wiley & Sons, 2012.
- [83] R. NORDBERG *et al.*, “Shifts in Electron Spectra of Nitrogen in Organic Molecules,” *Nature*, vol. 214, pp. 481–482, 1967.
- [84] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley, 2003.
- [85] C. R. Brundle and C. A. Evans, Eds., *Encyclopedia of Materials Characterization*. Manning Publications Co., 1992.
- [86] F. De Groot, “Multiplet effects in X-ray spectroscopy,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, pp. 31–63, 2005.
- [87] M. P. Seah and W. A. Dench, “Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids,” *Surf. INTERFACE Anal.*, vol. 1, pp. 1–11, 1979.
- [88] C. J. Powell and A. Jablonski, “Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 178–179, pp. 331–346, 2010.
- [89] G. Greczynski and L. Hultman, “X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 107, p. 100591, 2020.
- [90] G. Greczynski and L. Hultman, “C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material’s Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy,” *ChemPhysChem*, vol. 18, pp. 1507–1512, 2017.
- [91] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY. A Reference Book of Standard Data For Use in X-*

*Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1979.

- [92] L. T. Weng, G. Vereecke, M. J. Genet, P. Bertrand, and W. E. E. Stone, "Quantitative XPS. Part I: Experimental determination of the relative analyser transmission function of two different spectrometers - a critical assessment of various methods, parameters involved and errors introduced," *Surf. Interface Anal.*, vol. 20, pp. 179–192, 1993.
- [93] P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, "Auger electron spectroscopy of fcc metal surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, pp. 2425–2432, 1968.
- [94] K. Siegbahn *et al.*, *ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Royal Society of Sciences of Uppsala, 1967.
- [95] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, pp. 165–176, 1994.
- [96] G. Fuentes, E. Elizalde, F. Yubero, and J. Sanz, "Electron inelastic mean free path for Ti, TiC, TiN and TiO<sub>2</sub> as determined by quantitative reflection electron energy-loss spectroscopy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, pp. 230–237, 2002.
- [97] O. A. Baschenko and V. I. Nefedov, "Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Part IV. The effect of elastic scattering in a solid on the free path of electrons and their angular distribution," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 17, pp. 405–420, 1979.
- [98] O. A. Baschenko and V. I. Nefedov, "Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Part VII. The effect of elastic scattering in a solid on the angular distribution of photoelectrons escaping from samples covered with thin films of various thicknesses," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 21, pp. 153–169, 1980.
- [99] O. A. Baschenko and V. I. Nefedov, "Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Part IX. Estimates for photoelectron mean free paths taking into account elastic collisions in a solid," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 27, pp. 109–118, 1982.
- [100] A. Jablonski, "Quantitative AES: Via the inelastic mean free path or the attenuation length?," *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, pp. 559–566, 1990.
- [101] A. Jablonski and H. Ebel, "Comparison of electron attenuation lengths and escape depths with inelastic mean free paths," *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, pp. 627–632, 1988.
- [102] I. S. Tilinin, A. Jablonski, J. Zemek, and S. Hucek, "Escape probability of signal photoelectrons from non-crystalline solids: influence of anisotropy of photoemission," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 87, pp. 127–140, 1997.
- [103] A. Jablonski and C. J. Powell, "Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths," *J. Electron Spectros. Relat.*

*Phenomena*, vol. 100, pp. 137–160, 1999.

- [104] C. J. Powell and A. Jablonski, “Electron effective attenuation lengths for applications in Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, pp. 211–229, 2002.
- [105] C. J. Jablonski, A.; Powell, “The electron attenuation length revisited,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 47, pp. 33–91, 2002.
- [106] “C.J. Powell and A. Jablonski, NIST Effective–Attenuation–Length Database, Version 1.3, SRD 82, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2011.”
- [107] W. S. M. Werner, “Towards a Universal Curve for Electron Attenuation: Elastic Scattering Data for 45 Elements,” *Surf. INTERFACE Anal.*, vol. 18, pp. 217–228, 1992.
- [108] M. Proença *et al.*, “Development of Au/CuO nanoplasmonic thin films for sensing applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 343, pp. 178–185, 2018.
- [109] P. Billingsley, *Probability and Measure (2nd Edition)*. John Wiley & Sons, 2012.
- [110] C. Beenakker and C. Schonenberger, “Quantum Shot Noise in Nanodevices,” *Phys. Today*, vol. 56, pp. 37–42, 2003.
- [111] S. L. R. Ellison and A. Williams, Eds., *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Eurachem/CITAC, 2000.
- [112] *CasaXPS Manual 2.3.15*. Casa Software Ltd, 2009.
- [113] I. Radisavljević *et al.*, “Electronic aspects of formation and properties of local structures around Mn in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 167, pp. 236–245, 2015.
- [114] I. Radisavljević *et al.*, “Survey of electronic properties and local structures around Fe in selected multinary chalcogenides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 782, pp. 160–169, 2019.
- [115] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press Inc., 2010.
- [116] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, pp. 013705-1–8, 2007.
- [117] C. A. A. Ghumman, A. M. C. Moutinho, A. Santos, O. M. N. D. Teodoro, and A. Tolstogouzov, “An upgraded TOF-SIMS VG Ionex IX23LS: Study on the negative secondary ion emission of III-V compound semiconductors with prior neutral cesium deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 2490–2497, 2012.
- [118] C. A. A. Ghumman, A. M. C. Moutinho, A. Santos, A. Tolstogouzov, and O. M. N. D. Teodoro, “TOF-SIMS VG Ionex IX23LS: Upgrade and application for the urinary stones analysis,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 45, pp. 532–536, 2012.
- [119] O. M. N. D. Teodoro, J. Silva, and A. Moutinho, “Multitechnique surface analysis system:

- apparatus description,” *Vacuum*, vol. 46, pp. 1205–1209, Aug. 1995.
- [120] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, “SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 268, pp. 1818–1823, 2010.
- [121] “C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut–Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 (web version), [www.srdata/nist.gov/xps/](http://www.srdata/nist.gov/xps/), last accessed on January 23rd, 2016.”
- [122] I. Sunagawa, *Crystals: Growth, Morphology, and Perfection*. Cambridge University Press, 2005.
- [123] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, “Handbook of Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Electron. Inc., Eden Prairie, Minnesota*, 1992.
- [124] E. A. Brandes and G. B. Brook, Eds., *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed. Great Britain: Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1992.
- [125] R. J. Iwanowski, M. H. Heinonen, and E. Janik, “Sputter cleaning and annealing of zinc-blende MnTe surface - XPS study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 249, pp. 222–230, 2005.
- [126] R. J. Iwanowski, M. H. Heinonen, and E. Janik, “X-ray photoelectron spectra of zinc-blende MnTe,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 387, pp. 110–115, 2004.
- [127] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 887–898, 2010.
- [128] J. Riga, J. J. Verbist, P. Josseaux, and A. Kirsch-de Mesmaeker, “Correlation between CdS photoanodic behaviour and electrode chemical modifications: An X-ray photoelectron spectroscopic study,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 7, pp. 163–168, 1985.
- [129] A. Roche, H. Montes, J. Brissot, M. Romand, P. Josseaux, and A. K. De Mesmaeker, “Photoanodic behaviour of thin CdS films: Surface chemical modifications analyzed by XRFs, LEEIXS, and XPS,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 21, pp. 12–28, 1985.
- [130] D. A. Duncan *et al.*, “Characterization of Sulfur Bonding in CdS:O Buffer Layers for CdTe based Thin-Film Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 16382–16386, 2015.
- [131] P. Bartolo-Perez, R. Castro-Rodriguez, F. Caballero-Briones, W. Cauich, J. L. Pena, and M. H. Farias, “X-Ray photoelectron spectroscopy study of CdTe oxide films grown by rf sputtering with an Ar – NH<sub>3</sub> plasma,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 155, pp. 16–20, 2002.
- [132] C. Jardin, M. Ghamnia, M. Bouslama, and B. Khelifa, “The oxygen O-KLL Auger spectra of cadmium oxide,” *Vacuum*, vol. 42, pp. 983–986, 1991.
- [133] “M.C. Biesinger, <http://sprocket.ssw.uwo.ca/xpsfiles/cadmium1.vms>, last accessed on December 5th, 2015.”



- [134] M. Polak, "X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPIC STUDIES OF CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub>," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 28, pp. 171–176, 1982.
- [135] H. Seyama and M. Soma, "X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 80, pp. 237–248, 1984.
- [136] R. F. C. Farrow, P. N. J. Dennis, H. E. Bishop, N. R. Smart, and J. T. M. Wotherspoon, "THE COMPOSITION OF ANODIC OXIDE FILMS ON Hg<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Te," *Thin Solid Films*, vol. 88, pp. 87–92, 1982.
- [137] V. Kramer and G. Brandt, "Structure of Cadmium Tellurate(IV), CdTeO<sub>3</sub>," *Acta Cryst.*, vol. C41, pp. 1152–1154, 1985.
- [138] R. Hoogewijs, L. Fiermans, and J. Vennik, "Electronic relaxation processes in the KLL' auger spectra of the free magnesium atom, solid magnesium and MgO," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 11, pp. 171–183, 1977.
- [139] H. Neff, K. Y. Lay, B. Abid, P. Lange, G. Lucovsky, and K. J. Bachmann, "Sputtering and native oxide formation on (110) surfaces of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, pp. 151–155, 1986.
- [140] D. Levi, D. Albin, and D. King, "Influence of surface composition on back-contact performance in CdTe/CdS PV devices," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, pp. 591–602, 2000.
- [141] B. J. Simonds, V. Palekis, B. Van Devener, C. Ferekides, and M. A. Scarpulla, "Surface stoichiometry of pulsed ultraviolet laser treated polycrystalline CdTe," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, pp. 013506–8, 2014.
- [142] B. Kowalski, B. Orłowski, and J. Ghijsen, "XPS study of CdTe(110) surface oxidation process," *Surf. Sci.*, vol. 412, pp. 544–554, 1998.
- [143] K. M. Kemner *et al.*, "Extended x-ray-absorption fine-structure studies of interfaces in ZnTe/CdSe superlattices," *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 7272–7275, 1992.
- [144] M. L. Swanson, W. C. Hughes, J. C. Austin, and S. S. Choi, "PAC and XPS studies of II-VI compounds," *Thin Solid Films*, vol. 206, pp. 335–339, 1991.
- [145] L. Sangaletti *et al.*, "Local order and hybridization effects for Mn ions probed by resonant soft X-ray spectroscopies: The Mn:CdTe(110) interface revisited," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 24, pp. 1–5, 2010.
- [146] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollar, "The surface energy of metals L.," *Surf. Sci.*, vol. 411, pp. 186–202, 1998.
- [147] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. CRC Press, 2003.

- [148] R. F. Minibaev, A. A. Bagatur'yants, and D. I. Bazhanov, "First-principles investigation of the structure and electronic properties of CdS/CdSe/CdS and CdS/CdTe/CdS quantum wells using a slab approximation," *Nanotechnologies Russ.*, vol. 5, pp. 191–197, 2010.
- [149] Å. Olin, B. Noläng, G. Osadchii, L. O. Öhman, and E. Rosén, "Chemical Thermodynamics of Selenium, vol. 7," in *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, 2005.
- [150] D. T. Livey and P. Murray, "Surface Energies of Solid Oxides and Carbides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 39, pp. 363–372, 1956.
- [151] F. F. Abraham and C. R. Brundle, "Surface segregation in binary solid solutions: A theoretical and experimental perspective," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 506–519, 1981.
- [152] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S. Å. L. Bergström, "Surface analysis and angular distributions in X-ray photoelectron spectroscopy," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 4, pp. 93–137, 1974.
- [153] J. L. Roehl and S. V. Khare, "Diffusion of Te vacancy and interstitials of Te, Cl, O, S, P and Sb in CdTe: A density functional theory study," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 343–350, 2014.
- [154] M. K. Herndon, A. Gupta, V. Kaydanov, and R. T. Collins, "Evidence for grain-boundary-assisted diffusion of sulfur in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 3503–3505, 1999.
- [155] Y. Medvedev and N. Berchenko, "Thermodynamic properties of the native oxide-Hg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te interface," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 2253–2257, 1994.
- [156] M. Sharma and M. Shane, "Hydrocarbon-Water Adsorption and Simulation of Catalyzed Hydrocarbon Traps," *Catal. Today*, vol. 267, pp. 82–92, 2016.
- [157] P. H. Holloway and G. E. McGuire, Eds., *Handbook of Compound Semiconductors, 1st edn., Growth, Processing, Characterization and Devices*. Park Ridge, New Jersey: William Andrew Publishing/Noyes, 1996.
- [158] M. R. Alexander, G. E. Thompson, X. Zhou, G. Beamson, and N. Fairley, "Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 34, pp. 485–489, 2002.
- [159] T. C. Lin, G. Seshadri, and J. A. Kelber, "A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 119, pp. 83–92, 1997.
- [160] M. P. Seah and S. J. Spencer, "Ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness," *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, pp. 640–652, 2002.
- [161] A. Jablonski and J. Zemek, "Overlayer thickness determination by XPS using the multiline

- approach,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, pp. 193–204, 2009.
- [162] M. P. Seah and I. S. Gilmore, “Quantitative AES. VIII: Analysis of Auger Electron Intensities from Elemental Data in a Digital Auger Database,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, pp. 908–929, 1998.
- [163] J. H. Scofield, “Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 8, pp. 129–137, 1976.
- [164] “<https://vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html>.” .
- [165] B. R. Strohmeier, “An ESCA Method for Determining the Oxide Thickness on Aluminum Alloys,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, pp. 51–56, 1990.
- [166] A. W. Batchelor, M. Chandrasekaran, and L. N. Lam, *Materials Degradation And Its Control By Surface Engineering*. Imperial College Press, 2010.
- [167] D. Shaw, “Diffusion in Semiconductors,” in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, Cham, 2017.
- [168] M. Mohai and I. Bertóti, “Calculation of layer thickness on nanotube surfaces from XPS intensity data,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, pp. 1130–1134, 2012.

## Биографија аутора

Мирјана Медић Илић је рођена 25.05.1983. године у Београду, где је завршила Основну школу Јован Поповић и Трећу београдску гимназију, природно–математички смер. Основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је 2002. године. Дипломирала је 2011. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, тема дипломског рада: „Синтеза и карактеризација композита  $V_2O_5$ /графит”. На истом факултету уписала је и мастер студије, школске 2011/12 године. Мастер рад је урађен у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, Института за нуклеарне науке „Винча“ и одбрањен 2011. године, тема: „Проучавање структуре, електронских и магнетних особина  $ZnO(Co)$ “. Од 2012. године је студент докторских студија на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду и запослена у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, Института за нуклеарне науке „Винча“. Тема докторске дисертације „Проучавање електронске структуре и састава површина вишекомпонентних полупроводника  $Cd(Zn)_{1-x}Mn(Fe)_xTe_{1-y}(Se,S)_y$ “ одобрена је 2016. године.

Област којом се М. Медић Илић бави је наука о материјалима. Испитивање електронске структуре и састава површина методом фотоелектронске спектроскопије рендгенским зрацима (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) и детаљна квантитативна анализа резултата коришћењем рутинског приступа помоћу атомских фактора осетљивости, као и анализа састава неуниформних узорака помоћу модела који полази од „првих принципа“, су у фокусу њених интересовања. Испитивање структуре, електронских и магнетних својстава полупроводничких материјала, техникама апсорпције X–зрачења уз прорачуне из „првих принципа“ коришћењем одговарајућих програмских пакета, такође су били заступљени у оквиру њеног досадашњег рада.

### Објављени научни радови везани за рад на Тези:

1. М. Медић Илић, Н. Бундалески, Н. Ивановић, О.М.Н.Д. Teodoro, З. Ракочевић, Д. Минић, Н. Ромчевић, И. Радисављевић, *Surface structure of  $Cd(Zn)_{1-x}Fe_xTe_{1-y}Se_y$  systems revisited*, *Vacuum* **176** (2020) 109340. IF (2.906) (2019) (M22)
2. Н. Бундалески, И. Радисављевић, Н. Ивановић, З. Ракочевић, М. Медић Илић, Н. Ромчевић, О.М.Н.Д. Teodoro, *Local, electronic and surface structure of multi-component Fe-doped CdTe(S) systems*, *Surface Science* **681** (2019) 76. IF (1.466) (2019) (M22)
3. Н. Бундалески, И. Радисављевић, Ј. Trigueiro, А. Tolstogouзов, З. Ракочевић, М. Медић, О.М.Н.Д. Teodoro, Н. Ромчевић, Н. Ивановић, *Surface composition of  $Cd_{1-x}Fe(Mn)_xTe_{1-y}Se_y$  systems exposed to air*, *Materials Chemistry and Physics* **189** (2017) 35. IF (3.408) (2019) (M22)
4. И. Радисављевић, Ј. Trigueiro, Н. Бундалески, М. Медић, Н. Ромчевић, О.М.Н.Д. Teodoro, М. Митрић, Н. Ивановић, *XAFS and XPS analysis of  $Zn_{0.98}Fe_{0.02}Te_{0.91}Se_{0.09}$  semiconductor*, *Journal of Alloys and Compounds* **632** (2015) 17. IF (4.650) (2019) (M21)

**Прилог 1.**

**Изјава о ауторству**

Потписани-а \_\_\_\_\_ Мирјана Медић Илић \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_ 2011/0329 \_\_\_\_\_

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

---

Проучавање електронске структуре и састава површина вишекомпонентних полупроводника  $\text{Cd}(\text{Zn})_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}_{1-y}(\text{Se},\text{S})_y$

---

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Прилог 2.**

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије  
докторског рада**

Име и презиме аутора Мирјана Медић Илић

Број индекса 2011/0329

Студијски програм Докторске академске студије

Наслов рада Проучавање електронске структуре и састава површина  
вишекомпонентних полупроводника  $Cd(Zn)_{1-x}Mn(Fe)_xTe_{1-y}(Se,S)_y$

Ментори др Биљана Шљукић Паунковић и др Ивана Радисављевић

Потписани/а Мирјана Медић Илић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

---

Проучавање електронске структуре и састава површина вишекомпонентних полупроводника  $Cd(Zn)_{1-x}Mn(Fe)_xTe_{1-y}(Se,S)_y$

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Ауторство – Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.