
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 4

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

*BRONISŁAW PSIUK**
*JACEK SZADE***
*KRZYSZTOF SZOT****

Badania fotoemisyjne złącz Pt/SrTiO₃

Tytanian strontu jest intensywnie badanym tlenkiem ze względu na jego potencjalne zastosowanie w przemyśle elektronicznym. W praktycznym wykorzystaniu potrzebne są elektrody, odbierające sygnał niesiony przez materiał. Dlatego też istotne jest pytanie o stabilność warstw powierzchniowych tytanianu strontu, gdy nakładane są na niego warstwy metalu. W niniejszym artykule prezentowane są wyniki badań fotoemisyjnych (spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim XPS) na złączach Pt/SrTiO₃. Złącza zostały wykonane poprzez naniesienie platyny na monokryształy SrTiO₃ przez naparowanie lub napylenie. Prezentowane rezultaty wskazują, że obie metody depozycji powodują zmiany chemiczne w obszarze przypowierzchniowym badanych kryształów i zmiany te są intensywniejsze w przypadku napylenia niż naparowywania. Dodatkowo przedyskutowano problem obecności wiązań chemicznych pomiędzy platyną a substratem. Nie stwierdzono obecności wiązań chemicznych w przypadku złącza z naparowaną warstwą metalu, natomiast prawdopodobny jest udział wiązania metalicznego w złączu z napyloną elektrodą.

1. Wprowadzenie

W przemyśle elektronicznym wykorzystuje się materiały o strukturze perowskitu, które posiadają dużą wartość stałej dielektrycznej. Modelowym tlenkiem w badaniach podstawowych, jednym z najczęściej badanych związków o strukturze perowskitu, jest tytanian strontu SrTiO₃ (STO). Jest to również materiał wysokoogniotrwały, który może znaleźć zastosowania w ceramice specjalnej. Jeden z głównych nurtów badań nad opisywanym tlenkiem związany jest z tym, że jest on potencjalnie dobrym materiałem w budowie pamięci o dużej gęstości zapisu [1, 2].

Na rycinie 1 została przedstawiona struktura krystaliczna tytanianu strontu, z zaznaczonymi możliwymi zakończeniami powierzchni (tzw. terminacjami) dla

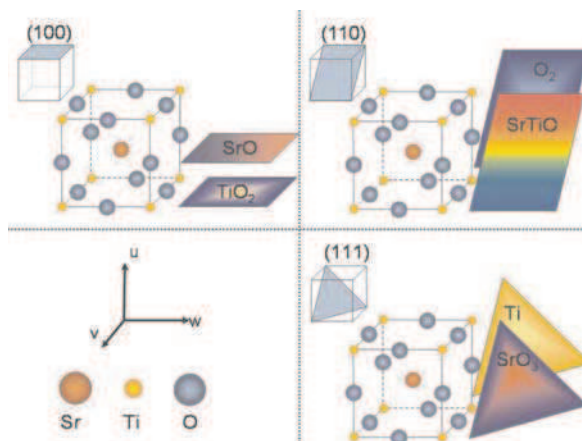
* Dr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

** Prof. dr hab., Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

*** Prof. dr hab., Centrum Badawcze w Jülich, Niemcy (Forschungszentrum Jülich GMBH), Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

kierunków płaszczyzn krystalograficznych, których dotyczą wyniki badań prezentowanych w niniejszym artykule. Można dodać, że spośród tych trzech płaszczyzn najbardziej stabilna chemicznie powinna być płaszczyzna STO (100), gdyż w przeciwieństwie do dwóch pozostałych, jest nominalnie niepolarna (nominalne wartościowości jonów w STO są następujące: Sr^{+2} , Ti^{+4} , O^{-2}).

Tytanian strontu w temperaturze pokojowej jest dielektrykiem, ma strukturę kubiczną, należącą do grupy przestrzennej $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [3]. W literaturze przedmiotu podaje się, iż parametr komórki elementarnej STO wynosi od 0,3905 nm do 0,3923 nm [4, 5]. Wartość stałej dielektrycznej STO w temperaturach bliskich pokojowej wynosi ok. 300 [6]. W wyższych temperaturach STO nie podlega przemianie fazowej, aż do temperatury topnienia, wynoszącej ok. 2350 K [7]. Natomiast strukturalną przemianę fazową zaobserwowano w temperaturach 105–108 K, poniżej której kryształ STO krystalograficznie tworzy układ tetragonalny [8, 9].



Ryc. 1. Struktura tytanianu strontu z wyróżnionymi zakończeniami powierzchni (tzw. terminacjami) dla płaszczyzn o niskich wskaźnikach Millera

Przerwa energetyczna opisywanego izolatora, wyznaczona z badań optycznych, wynosi ok. 3,2 eV [10].

W związku z tym, że tytanian strontu jest modelowym materiałem dla podwójnych tlenków o strukturze perowskitu i przyszłościowym materiałem dla przemysłu elektronicznego, szeroko badane są właściwości złącz tego materiału z metalami [np. 5, 10, 11, 12, 13].

Depozycja metalu na izolatorze może spowodować zjawisko zakrzywienia się pasm energetycznych materiału, czyli tzw. *band-bending*, czemu towarzyszy pojawienie się bariery potencjału, tzw. bariery Schottky'ego, która determinuje elektryczne właściwości złącza (zwanego też interfejsem).

Jeśli praca wyjścia elektronów z metalu jest większa aniżeli praca wyjścia elektronów z półprzewodnika lub izolatora, tak jak to ma miejsce dla kontaktu Pt/STO, równowaga zostaje osiągnięta poprzez przepływ elektronów z półprzewodnika do metalu. W półprzewodniku powstają nieskompensowane ładunki dodatnie, a przypowierzchniowa warstwa metalu uzyskuje ładunek ujemny. W opisywanym przypadku ładunek w metalu gromadzi się praktycznie na jego powierzchni, natomiast w przypadku półprzewodnika wnika na określoną głębokość. Po wyrównaniu się poziomów Fermiego obu materiałów dalszy przepływ ładunku zostaje zatrzymany, ze względu na powstałą dipolową warstwę ładunku przestrzennego i ustala się stan równowagi [14]. Teoretyczna wartość bariery Schottky'ego dla złącza Pt/STO wynosi 0,9 eV [15].

Interfejs Pt/STO jest obiecujący pod kątem przyszłych zastosowań m.in. ze względu na małe niedopasowanie sieciowe obu materiałów, co z kolei ma wpływ na możliwości wzrostu epitaksjalnego. W temperaturze pokojowej stała sieciowa Pt jest zbliżona lub nawet identyczna ze stałą sieciową STO [np. 5].

Efekt zakrzywienia pasm może być odzwierciedlony w pomiarach z użyciem spektroskopii fotoelektronów, wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) jako przesunięcie energii wiązania linii rdzenia [11]. Jako że prosty model zakrzywienia pasm w idealnych złączach pokazuje tylko tendencję zachodzących zmian, wyniki dla złącza Pt/STO, otrzymane metodą XPS, próbowano opisać uwzględniając defekty punktowe. Nie uzyskano jednak zgodności ilościowej z eksperymentem, a tylko jakościową. Dlatego też, jak twierdzi autor obliczeń, modelując tego typu złącza należy wziąć najprawdopodobniej pod uwagę asocjacje defektów [16] (będące wynikiem nakładania warstwy metalu). Warto dodać, że pomiary elektryczne dla analogicznego złącza pokazały wartość 1,2 eV [7]. Ogólnie zresztą okazuje się, że dla złącz złożonych z takich samych materiałów, np. Pt/STO w różnych eksperymentach i symulacjach *ab initio* otrzymuje się różne wartości bariery [12].

W odniesieniu do badanych złącz Pt/STO interesującym problemem fizykochemicznym jest również znalezienie odpowiedzi na pytanie o typ wiązań pomiędzy platyną a substratem. Dotychczasowe prace poświęcone temu zagadnieniu wskazują, że możliwe jest wiązanie jonowo-kowalentne Pt-O [13, 18] lub metaliczne Pt-Ti [19]. Dla podobnego złącza (Pt/BaTiO₃) stwierdzono również możliwość oddziaływania pomiędzy metalem a substratem poprzez siły van der Waalsa [20].

Celem niniejszego artykułu jest próba znalezienia odpowiedzi na pytania: dlaczego dla nominalnie jednakowych złącz (pomiędzy takimi samymi materiałami np. Pt/STO) uzyskuje się różne wartości bariery potencjału oraz jaki typ wiązań występuje w badanych interfejsach.

2. Stosowane materiały i techniki eksperymentalne

Badania w ramach niniejszej pracy prowadzono głównie na gotowych monokryształach z firmy CrysTec, jedynie monokryształ STO (100) o terminacji TiO_2 pochodził z firmy Shinkosha.

Platynę nakładano dwoma metodami: naporowania (ciśnienie w komorze $3 \cdot 10^{-7}$ mbar, szybkość nanoszenia 0,03–0,04 nm/s, energia osadzanych atomów 0,1–0,2 eV) i napyłania ($7 \cdot 10^{-3}$ mbar, 0,23 nm/s, 10–30 eV). Opis metod można znaleźć w literaturze źródłowej [np. 21].

Główną metodą badawczą, stosowaną w ramach niniejszej pracy była spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, czyli XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Kluczowym zjawiskiem fizycznym dla tej metody jest efekt fotoelektryczny. Na preparat pada promieniowanie rentgenowskie o znanej energii, które powoduje wyemitowanie elektronów o określonej energii kinetycznej. Energia kinetyczna fotoelektronu po opuszczeniu próbki opisana jest wyrażeniem: $E_k = h\nu - E_b - \Phi_s$, czyli względem energii wybijającego fotonu jest pomniejszona o energię wiązania orbitali atomowych, z których pochodzą elektrony oraz pracę wyjścia spektrometru. Znając energię padających kwantów promieniowania, pracę wyjścia spektrometru, a także mierząc energię kinetyczną wyemitowanego elektronu, wyznaczamy jednocześnie energię wiązania, która jest charakterystyczna dla elektronów danego pierwiastka [22].

Do napyłania metalu używano aparatury Leybold Univex 450, natomiast do jego naporowania na STO wykorzystano aparaturę skonstruowaną w Forschungszentrum Jülich. Pomiary XPS prowadzone były przy promieniowaniu Al K_α (1486 eV), na aparaturze Perkin Elmer Instrument (PHI 5600) w Jülich oraz na wielofunkcyjnym spektrometrze 5700/660 firmy Physical Electronics w Katowicach.

3. Otrzymane wyniki i ich analiza

W celu określenia wartości zakrzywienia pasm, zmierzono przy pomocy XPS położenia linii rdzenia próbek referencyjnych, a następnie po nałożeniu cienkiej (ok. 2 nm) warstwy platyny. Biorąc pod uwagę, że XPS dostarcza wyników z warstwy o grubości kilku nanometrów, w tym drugim przypadku, informacje o energii wiązania linii rdzenia substratu pochodzą z warstw w obszarze złącza. Przyjmując zatem, tak jak to wynika z modelu złącza Schottky'ego, że wszystkie poziomy energetyczne substratu (przewodnictwa, pasma walencyjnego, rdzenia, np. $\text{Sr}3d$, $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$) po nałożeniu metalu przesuwają się o taką samą wartość na skali energii, można wyznaczyć wielkość zakrzywienia pasm, określając najpierw położenie linii rdzenia STO przed nałożeniem Pt, a następnie po jej nałożeniu.

Tabela 1

Położenia linii rdzenia STO na skali energii wiązania wraz z wyznaczoną wartością przesunięć pasm na skali energii wiązania w złączach Pt/STO. Zamieszczone wartości określają energię wiązania w miejscu maksymalnego natężenia linii Sr3d_{5/2} i Ti2p_{3/2}

Próbka	Położenia linii		ΔE (Sr3d) [eV]	ΔE (Ti2p) [eV]	<ΔE> [eV]
	Sr3d	Ti2p			
Referencyjna STO (100) terminacja mieszana	133,70	459,05	-	-	-
(2 nm) naporowana Pt/STO (100) terminacja mieszana	133,45	458,95	-0,25	-0,10	-0,15
(2 nm) napyłona Pt/STO (100) terminacja mieszana	133,10	458,40	-0,60	-0,55	-0,55
Referencyjna STO (100) terminacja TiO₂	133,75	459,20	-	-	-
(2 nm) naporowana Pt/STO (100) terminacja TiO ₂	133,05	458,55	-0,70	-0,65	-0,65
(2 nm) napyłona Pt/STO (100) terminacja TiO ₂	133,25	458,70	-0,50	-0,50	-0,50
Referencyjna STO (110)	133,80	459,05	-	-	-
(2 nm) naporowana Pt/STO (110) terminacja mieszana	133,10	458,65	-0,70	-0,60	-0,65
(2 nm) napyłona Pt/STO (110) terminacja mieszana	132,85	458,30	-0,95	-0,65	-0,80
Referencyjna STO (111)	133,90	459,15	-	-	-
(2 nm) naporowana Pt/STO (111) terminacja mieszana	133,20	458,60	-0,70	-0,55	-0,60
(2 nm) napyłona Pt/STO (111) terminacja mieszana	132,95	458,40	-0,95	-0,80	-0,80

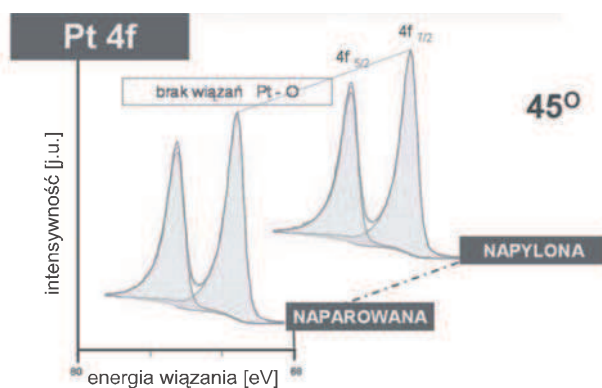
Źródło: Opracowanie własne.

Zamieszczona tabela 1 pokazuje energie wiązań linii rdzenia Sr3d i Ti2p badanych monokryształów STO, przed i po nałożeniu Pt. Położenia referencyjne ustalono względem linii C1s (285,6 eV ze względu na tworzenie się na powierzchni STO związków adsorbatów mogących tworzyć kompleksy ze strontem) [23], natomiast po zdeponowaniu metalu odniesieniem była linia Pt 4f_{7/2} – 71,2 eV [24]. Jak zobrazowano to w tabeli 1, otrzymane wyniki wskazują na brak spełnienia warunku jednakowego przesunięcia linii fotoemisyjnych dla danej próbki – można więc stwierdzić, że w odniesieniu do wytworzonych interfejsów nie należy mówić o klasycznym zakrzywieniu pasm. Różnice energii wiązania przed i po nałożeniu Pt są bowiem najczęściej nieco większe w przypadku poziomu Sr3d niż Ti2p.

Wyraźnie widoczne w tabeli 1 jest też to, że nawet po uśrednieniu wartości przesunięć linii Sr3d i Ti2p dla nominalnie takich samych złącz, np. Pt/STO (111), wyniki różnią się w zależności od metody depozycji metalu. Generalnie można zauważyć tendencję do większej wartości przesunięć widm na skali energii wiązania, w przypadku gdy złącze było wykonane poprzez napylenie niż naporowanie warstwy metalu (wyjątek stanowi złącze Pt/STO (100) o terminacji TiO₂). Ponadto, uprzedzając nieco zamieszczoną dalej analizę widm Sr3d i Ti2p, okazało się, że po nałożeniu Pt zmieniły one kształt. Powyższe spostrzeżenia świadczą o tym, że obserwowane przesunięcia linii rdzenia nie są powo-

dowane tylko zakrzywieniem pasm wynikającym z kontaktu metalu i izolatora, ale nakładają się na nie również pewne zmiany chemiczne w pobliżu interfejsu. Zmiany te zostały omówione już w dużej mierze wcześniej na przykładzie złącz Pt/STO (100) [25].

Prezentowane w niniejszym artykule widma XPS każdorazowo zostały znormalizowane względem maksymalnego natężenia linii w pokazywanym obszarze energetycznym. Składowe widm Pt4f, Sr3d, Ti2p dopasowywano parami składowych (tzw. dubletami) o określonym natężeniu względnym i wzajemnej odległości. „Dubletowość” tych linii jest powodowana rozszczepieniem spin-orbita.

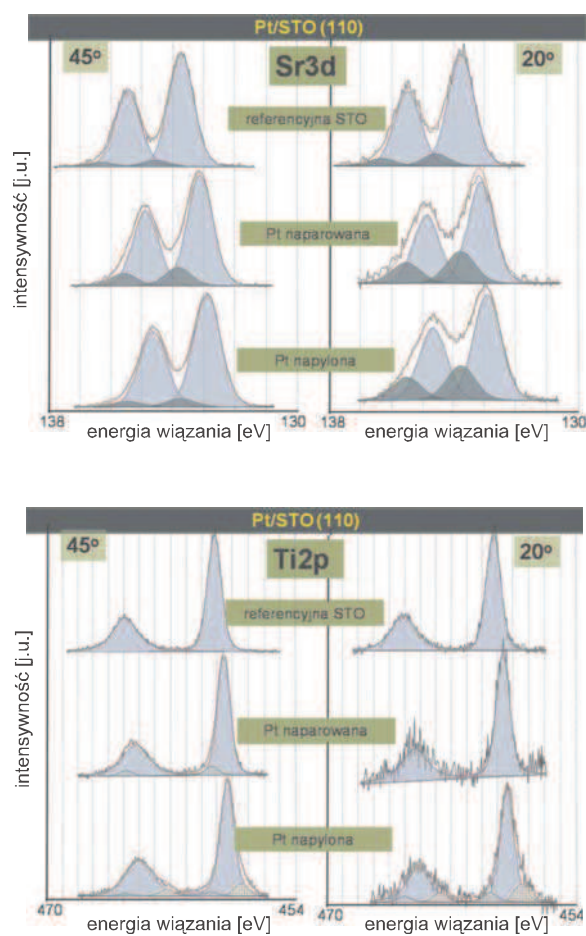


Ryc. 2. Widma fotoemisyjne linii rdzenia Pt4f dla warstw metalu naniesionych na STO poprzez naparowanie i napylenie

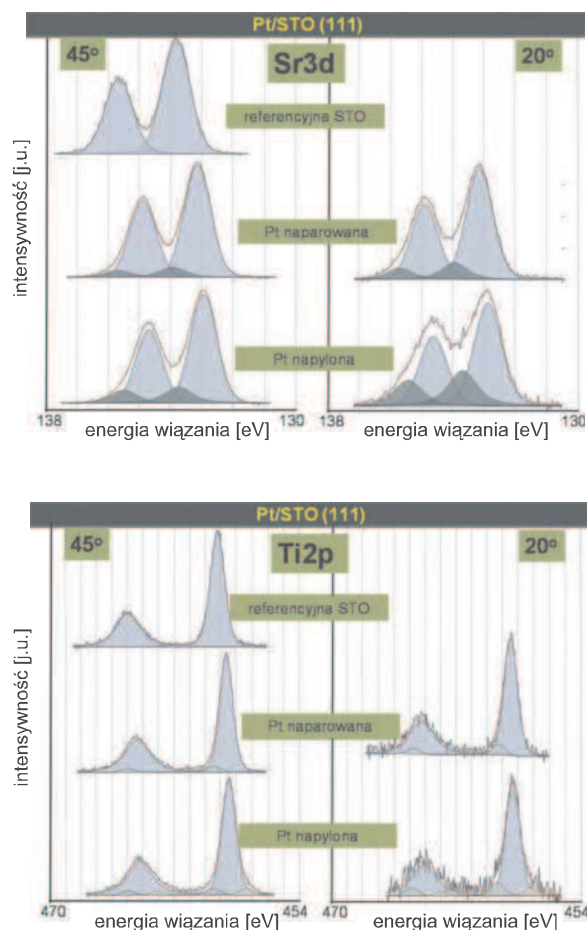
Widma fotoemisyjne Pt4f (ryc. 2) zostały przeanalizowane pod kątem potencjalnych zmian kształtu wywołanych ewentualną hybrydyzacją stanów Pt i STO. Na podstawie danych literaturowych [24] można wnioskować, że wiązanie w interfejsie pomiędzy Pt a O, bądź Pt a Ti będzie się objawiało inną energią wiązania Pt lub Ti w porównaniu do materiałów przed połączeniem [24]. W przypadku jonowo-kowalentnego wiązania Pt-O, czy też metalicznego Pt-Ti w widmach XPS linii rdzenia Pt i Ti powinny pojawić się dodatkowe dublety o określonych energiach (przesunięte o ok. 3 eV w kierunku wyższych energii wiązania dla linii Pt4f i/lub przesunięte o ok. 4 eV w stronę niższych energii dla linii Ti2p).

Brak dodatkowych składowych w widmach prezentowanych na rycinie 2 wskazuje, że nie wytworzyły się wiązania Pt-O w interfejsie. Potwierdzeniem tego wniosku może być również fakt, że pomiary XPS linii fotoemisyjnych Pt4f, przeprowadzone na tych samych złączach, ale pod małym kątem analizy (15° lub 20° w różnych pomiarach), dały kształt widma, który idealnie pokrywa się z kształtem widma uzyskanego dla standardowego kąta analizy (45°). W przypadku małego kąta pomiędzy powierzchnią próbki a analizatorem efektywna gru-

bość warstwy Pt jest większa niż dla pomiaru o standardowej geometrii pomiaru, a zatem ewentualne stany od hybrydyzacji Pt-STO wzdłuż interfejsu powinny mieć mniejszy udział w widmie i spektra nie powinny się pokrywać.



Ryc. 3. Widma fotoemisyjne linii Sr3d i Ti2p dla powierzchni STO (110) przed nałożeniem metalu oraz po nałożeniu poprzez naporowanie i napylenie



Rys. 4. Widma fotoemisyjne linii Sr3d i Ti2p dla powierzchni STO (111) przed nałożeniem metalu oraz po nałożeniu poprzez naparowanie i napylenie

Metaliczne wiązania Pt-Ti dla próbek z naparowaną platyną są wykluczone z kolei poprzez analizę widm Ti2p (ryc. 3 i 4). Stan metaliczny tytanu powinien bowiem ujawniać się dodatkowym dubletem o maksimum położonym poniżej 456 eV, którego jednak nie zaobserwowano. Dla złącza z napyłoną platyną trudno postawić tak kategoryczny wniosek ze względu na „ogon” stanów elektronowych linii Ti2p_{3/2}, znajdujący się od strony niższych energii wiązania. Trudno jednoznacznie dopasować opisywany fragment widma, gdzie poza stanami Ti⁺³ może istnieć mały wkład od stanów Ti⁺². Dodatkowe stany elektronowe pojawiające się przy niższych energiach wiązania względem linii pochodzącej od materiału stechiometrycznego STO, przypisano wprawdzie (w dalszej części) zdefektowaniu substratu, ale jednak w małym stopniu mogą one pochodzić od wiązania metalicznego Pt-Ti w interfejsie Pt/STO. Pozostaje zatem przyjąć, że

oddziaływanie pomiędzy naporowaną warstwą Pt a podłożem STO jest głównie oddziaływaniem typu van der Waalsa, natomiast w interfejsie z platyną osadzoną poprzez napyłanie prawdopodobny jest udział wiązania metalicznego. Taki sam efekt zaobserwowano dla wszystkich złączy Pt/STO. Pośrednim dowodem na różny charakter wiązań w złączu jest zwykły test określający wytrzymałość i stabilność mechaniczną naniesionej warstwy. Naporowaną warstwę Pt można było bardzo łatwo usunąć z powierzchni kryształów STO (łatwo ulegała zarysowaniu). Natomiast warstwa napyłona posiadała dużo większą adhezję do podłoża, co świadczy o silniejszym wiązaniu w interfejsie. Ryciny 3 i 4 oraz opublikowane wcześniej wyniki dla Pt/STO (100) [25] pokazują widma Sr3d i Ti2p przed i po osadzeniu Pt dwoma metodami. Dla próbki referencyjnej linie rdzenia zarówno Sr3d, jak i Ti2p są utworzone przez pojedyncze dublety, wyjątek stanowi jedynie widmo Sr3d dla STO (110).

Po nałożeniu Pt przez naporowanie, w widmie Sr3d pojawia się nowy dublet (lub wyraźnie zwiększa intensywność), mający energię wiązania o ok. 0,85 eV wyższą aniżeli główne linie i szczególnie wyraźnie widoczny jest on dla małego kąta analizy. Równoległe widoczne są pewne modyfikacje poziomu rdzenia Ti2p. Jednakże w tym przypadku nowy dublet, przesunięty w kierunku wyższych energii o ok. 0,7 eV, występuje wyraźnie w standardowej geometrii 45°, zaś dla 15° nie występuje, albo ma bardzo słabe natężenie; tu jedyny wyjątek stanowi widmo próbki STO (111). Można zatem przypuszczać, że nowe stany w ramach linii Sr3d pochodzą z obszaru górnych warstw substratu, tuż przy interfejsie. Natomiast nieco niżej położony jest obszar, z którego pochodzą nowe stany Ti2p. Spostrzeżenia te wskazują na możliwą segregację składników w STO, spowodowaną naporowaniem Pt.

Napyłanie Pt powoduje znacznie większe zmiany w warstwach substratu sąsiadujących ze złączem, aniżeli ma to miejsce w przypadku osadzania Pt przez naporowanie. Dla obu kątów pomiarowych pojawiają się tu w widmie Ti2p dwa dodatkowe dublety, przesunięte zarówno w kierunku wyższych, jak i niższych energii wiązania względem głównego piku. Przesunięcia wynoszą odpowiednio ok. +0,85 eV i -1 eV. Napyłanie Pt powoduje również pojawienie się dodatkowego dubletu w poziomie Sr3d (+0,85 eV).

Dodatkowe dublety w widmie Ti2p, mające większą energię wiązania aniżeli główny dublet (Ti⁺⁴, przypisany stechiometrycznemu STO), mogą być przypisane stanowi Ti z silniejszą hybrydyzacją pomiędzy orbitalami Ti3d i O2p, co można wyjaśnić przez mniejsze odległości pomiędzy Ti a O, pochodzące od tzw. faz Magnelliego (wzbogaconej w tytan, w której Ti nominalnie nie zmienia stopnia utlenienia). Natomiast dodatkowe linie przy niższych energiach wiązania, powstające w wyniku napyłania Pt, wskazują na istnienie w substracie tytanu o niższym stopniu utlenienia niż w STO. Dodatkowe stany w widmie Sr3d można natomiast przypisać kompleksom Sr-O [26, 27, 28, 29].

Tabela 2

Względna koncentracja atomowa Sr/Ti w substratach STO przed i po nałożeniu platyny wyznaczona z pomiarów XPS (dla różnych kątów pomiaru)*

Pt/STO			
%Sr : %Ti			
Terminacja	Próbka	45°	15°(20°)
STO (100) statystyczna	referencyjna	1,10	1,05
	po naparowaniu Pt	1,20	1,25
	po napyleniu Pt	1,55	1,50
STO (100)TiO ₂	referencyjna	1,00	0,95
	po naparowaniu Pt	1,15	1,25
	po napyleniu Pt	1,20	1,30
STO (110)	referencyjna	0,90	(1,10)
	po naparowaniu Pt	1,30	(1,70)
	po napyleniu Pt	1,55	(1,55)
STO (111)	referencyjna	1,00	-
	po naparowaniu Pt	1,45	(1,30)
	po napyleniu Pt	1,35	(1,65)

* Tabela przedstawia wartości wyliczone przy uwzględnieniu różnej wartości średniej drogi swobodnej fotoelektronów widm Sr3d i Ti2p przechodzących przez warstwę platyny. Poprawka została oszacowana na podstawie danych ze strony www.lasurface.com (11.01.2009) oraz przy założeniu eksponencjalnego tłumienia fotoelektronów w Pt.

Źródło: Opracowanie własne.

Na podstawie pomiarów XPS wyznaczono również stechiometrię warstw powierzchniowych STO. Tabela 2 pokazuje ważny czynnik stabilności struktury STO: iloraz koncentracji Sr/Ti. Stosunek Sr(Ti)/O nie był obliczany ze względu na obecność adsorbentów na powierzchni Pt. W takim przypadku widmo O1s pochodzi zarówno od tlenu sieciowego STO, jak i adsorbentów z powierzchni metalu, co zakłóca obliczenia koncentracji tlenu w substracie.

Wyniki pokazują, że po pokryciu STO platyną, niezależnie od metody osadzania, jak i terminacji STO (100), można zaobserwować wzrost koncentracji strontu względem tytanu. Ponadto, wzrost zależności koncentracji Sr/Ti jest szczególnie wyraźny dla małego kąta pomiarowego; wyjątek dla Pt naparowanej na STO (111). Wynika stąd, że proces depozycji metalu powoduje segregację chemiczną w warstwach powierzchniowych STO znajdujących się pod warstwą Pt.

Wzbogacenie górnych warstw STO w Sr musi być powiązane ze zmianami w nieco głębszych warstwach, gdzie spodziewać się należy wzbogacenia w Ti. To logiczne przypuszczenie jest wzmocnione wcześniejszą obserwacją, że po naparowaniu Pt sygnał od dodatkowego dubletu jest silniejszy dla standardowej geometrii niż dla małego kąta pomiarowego. Osadzanie Pt metodą napyłania in-

dukuje dużo większe zmiany w warstwach STO, znajdujących się w obszarze pod złączem Pt/STO niż zmiany zachodzące w wyniku naporowywania Pt.

Jak wyjaśnić opisywaną uprzednio niestechiometrię obszaru przypowierzchniowego badanych monokryształów? Pojawić się może przypuszczenie, że podczas depozycji metalu atomy Ti są po prostu wybijane z powierzchni kryształu podczas zderzeń z atomami Pt, co również skutkowałoby wzrostem koncentracji Sr w warstwie powierzchniowej STO. Pomysł ten jednak należy odrzucić, analizując wyniki pomiarów XPS na powierzchni STO poddanej bombardowaniu jonami argonu. Wyniki te wskazują, że proces taki jest wprawdzie selektywny, ale jego wydajność jest większa dla kompleksów SrO niż TiO₂ i stechiometria warstw powierzchniowych monokryształu STO po tym procesie wykazuje wzrost koncentracji Ti względem Sr [30].

W zrozumieniu zmian zachodzących w STO, powodowanych nakładaniem metalicznych elektrod, pomocna jest analiza bogatej literatury poruszającej problem niejednorodności chemicznej w obszarze przypowierzchniowym STO na skutek obróbki termicznej [np. 23, 27, 31]. W wyniku wygrzewania próbek STO w atmosferze utleniającej bądź redukującej, uzyskiwano powierzchnię kryształu wzbogaconą odpowiednio w Sr (fazy Ruddelsena – Poppera), bądź Ti (fazy Magnelliego). Osadzanie metalu powoduje transfer energii kinetycznej na jony matrycy STO, a także ciepło powstające w trakcie procesu krystalizacji Pt oddawane jest do powierzchni STO [32]. Oba zjawiska prowadzą do lokalnego wzrostu temperatury, wpływającego na wzrost szybkości dyfuzji jonów i ich segregację. Zmiany zachodzące w substracie podczas wytwarzania złącz (warunki próżniowe – zmniejszone ciśnienie parcjale tlenu) można modelowo przedstawić w ten sposób, że osadzanie Pt prowadzi do przesuwania się kompleksów Sr-O ku powierzchni STO. Jednakże na skutek tworzenia się warstwy Pt, hermetycznie zamykającej powierzchnię, jony Sr (kompleksy Sr-O) nie mogą opuścić próbki, lecz gromadzą się w obszarze pod złączem. Silniejsze zakłócenia stechiometrii obszaru STO pod warstwą Pt nakładaną przez napylenie w stosunku do zakłóceń wywołanych naporowaniem Pt mogą być odniesione do różnic w energii kinetycznej Pt podczas obu tych procesów.

Warto jeszcze odnieść się do spostrzeżenia, dlaczego większe przesunięcia widm linii rdzenia STO na skali energii wiązania (względem położenia tych linii w substracie przed nałożeniem metalu) zaobserwowano w przypadku złącz Pt/STO z napyloną warstwą platyny, niż dla złącz z naporowaną warstwą. W pierwszej chwili wydaje się zaskakujące, że zwiększenie „chaosu” w obszarze złącza uzyskanego w procesie napylenia mogłoby być korzystniejsze dla jakości złącz. Jednakże należy wziąć pod uwagę fakt, że naporowywanie platyną powoduje segregację składników i wzbogacenie obszaru pod platyną w kompleksy SrO (które nie tworzą trwałego wiązania z Pt), natomiast w przypadku napyła-

nia w płaszczyźnie złącza Pt-STO powstają również dobrze przewodzące tlenki tytanu, co może prowadzić do intermetalicznego wiązania. Wiązanie typu metal-metal determinuje kontakt pomiędzy materiałami w interfejsie, co usuwa opisany dylemat.

4. Podsumowanie

Podsumowując powyższe badania, można stwierdzić, że:

- W złączu z naporowaną Pt na STO nie stwierdzono obecności wiązań chemicznych. Silniejsza adhezja warstwy Pt naniesionej na podłoże STO metodą napylenia (niż naporowania) oraz zmiany w widmie fotoemisyjnym poziomu Ti2p wskazują natomiast na prawdopodobny udział wiązania metalicznego w złączu napylnym.
- Otrzymane wyniki, wskazujące na segregację chemiczną powierzchni STO, powodowaną osadzaniem metalu, mogą tłumaczyć, dlaczego klasyczny model defektów punktowych (używany w opisie złącz typu Schottky'ego) napotyka na znaczne trudności związane z wyjaśnieniem właściwości złącz metal-izolator. Przy modelowaniu właściwości złącza Pt/STO należy brać pod uwagę niejednorodność chemiczną warstw powierzchniowych substratu. Niejednorodność ta powoduje modyfikacje struktury krystalicznej i elektronowej interfejsu. Niehomogeniczność obszaru interfejsu jest generowana w różnym stopniu, w zależności od doboru parametrów nanoszenia warstwy metalu, co może prowadzić do uzyskania różnych właściwości złącz nominalnie jednakowych*.

Literatura

- [1] Sato M., Tanji T., Hara H., Nishideb T., Sakashita Y., *SrTiO₃ film fabrication and powder synthesis from a non-polymerized precursor system of a stable Ti(IV) complex and Sr(II) salt of edta*, „Journal of Materials Chemistry” 1999, No. 9, s. 1539.
- [2] Szot K., Speier W., Bihlmayer G., Waser R., *Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃*, „Nature Materials” 2006, No. 5, s. 312.
- [3] *Tablice Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturw. und Technik. Neue Serie*, Springer-Verlag, Berlin 1982.
- [4] Fu Q., Wagner T., *Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces*, „Surface Science Reports” 2007, Vol. 62, s. 431.
- [5] Polli A.D., Wagner T., Gemming T., Ruehle M., *Growth of platinum on TiO₂- and SrO-terminated SrTiO₃ (100)*, „Surface Science” 2000, Vol. 448, s. 279.
- [6] Astala R., Bristowe P.D., *A computational study of twist boundary structures in strontium titanate*, „Journal of Physics Condensed Matter” 2002, No. 14, s. 13635.

* Autorzy dziękują Hansowi Haselierowi z Forschungszentrum Jülich za pomoc w preparatyce złącz Pt/STO.

- [7] Goemann K., Borchardt K., Schultz M., Goemann A., Maus-Friedrichs W., Lesage B., Kaitasov O., Hoffmann-Eifert S., Schneller T., *Sr diffusion in undoped and La-doped SrTiO₃ single crystals under oxidizing conditions*, „Physical Chemistry Chemical Physics” 2005, No. 7, s. 2053.
- [8] Christen H.M., Mannhart J., Williams E.J., Gerber C., *Dielectric properties of sputtered SrTiO₃ films*, „Physical Review” B 1994, Vol. 49, s. 12095.
- [9] Padilla J., Vanderbilt D., *Ab initio study of SrTiO₃ surfaces*, „Surface Science” 1998, Vol. 418, s. 64.
- [10] Benthem K. van, Elsaesser C., *Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory*, „Journal of Applied Physics” 2001, Vol. 90, s. 6156.
- [11] Copel M., Duncombe P.R., Neumayer D.A., Shaw T.M., Tromp R.M., *Metallization induced band bending of SrTiO₃ (100) and Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃*, „Applied Physics Letters” 1997, Vol. 70, s. 3227.
- [12] Robertson J., Chen C.W., *Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate*, „Applied Physics Letters” 1999, Vol. 74, s. 1168.
- [13] Asthagiri A., Sholl D.S., *First Principles Study of Pt Adhesion and Growth on SrO- and TiO₂-terminated SrTiO₃ (100)*, „Journal of Chemical Physics” 2002, Vol. 116, s. 9914.
- [14] Kleszczewski Z., *Podstawy fizyczne elektroniki ciała stałego*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [15] Robertson J., *Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices*, „Journal of Vacuum and Science Technology” B 2000, Vol. 18, s. 1785.
- [16] McIntyre P.C., *Point defect equilibrium in strontium titanate thin films*, „Journal of Applied Physics” 2001, Vol. 89, s. 8074.
- [17] Dietz G.W., Antpoehler W., Klee M., Waser R., *Electrode influence on the charge transport through SrTiO₃ thin films*, „Journal of Applied Physics” 1995, Vol. 78, s. 6113.
- [18] Asthagiri A., Sholl D.S., *Adsorption of Pt on the Low Miller Index SrTiO₃ Surfaces: a first principles study*, „Surface Science” 2005, Vol. 581, s. 66.
- [19] Chung Y.W., Weissbard W.B., *Surface spectroscopy studies of the SrTiO₃ (100) surface and the platinum-SrTiO₃ (100) interface*, „Physical Review” B 1979, Vol. 20, s. 3456.
- [20] Li X.L., Chen B., Jing H.Y., Lu H.B., Zhao B.R., Mai Z.H., *Experimental evidence of the „dead layer” at Pt/BaTiO₃ interface*, „Applied Physics Letters” 2005, Vol. 87, s. 222905.
- [21] Waser R., *Nanoelectronics and Information Technology. Advanced Electronics Materials and Novel Devices*, Wiley-VCH, Berlin 2003.
- [22] *Materiały do ćwiczeń z fizyki medycznej i aparatury medycznej*, pod red. Z. Drzazgi, Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1998.
- [23] Heide P.A.W. van der, Jiang Q.D., Kim Y.S., Rabalais J.W., *X-ray photoelectron spectroscopic and ion scattering study of the SrTiO₃ (001) surface*, „Surface Science” 2001, Vol. 473, s. 59.
- [24] *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie 1992.
- [25] Psiuk B., Szade J., Schroeder H., Haselier H., Młynarczyk M., Waser R., Szot K., *Photoemission study of SrTiO₃ surface layers instability upon metal deposition*, „Applied Physics” A 2007, Vol. 89, s. 451.
- [26] Yang W.D., *X-ray photoelectron spectroscopy and electrical properties studies of La₂O₃-doped strontium titanate ceramics prepared by sol-precipitation method*, „Journal of Materials Science” 1999, Vol. 34, s. 3533.

- [27] Szot K., Speier W., Breuer U., Meyer R., Szade J., Waser R., *Formation of micro-crystals on the (100) surface of SrTiO₃ at elevated temperatures*, „Surface Science” 2000, Vol. 460, s. 112.
- [28] Courths R., Noffke J., Wern H., Heise R., *Photoelectron study of SrTiO₃: An inspection of core-level binding energies with the use of a point-ion model and self-consistent atomic-structure calculations*, „Physical Review” B 1990, Vol. 45, s. 9127.
- [29] Adachi Y., Kohiki S., Wagatsuma K., Oku M., *Changes in the chemical state of monocrystalline SrTiO₃ surface by argon ion bombardment*, „Applied Surface Science” 1999, Vol. 143, s. 272.
- [30] Psiuk B., Szade J., Pilch M., Szot K., *XPS studies of perovskites surface instability caused by Ar⁺ ion and electron bombardment and metal deposition*, „Vacuum – Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology Journal” 2009, Vol. 83S, s. S69.
- [31] Szot K., Speier W., Carius R., Zastrow U., Beyer W., *Localized Metallic Conductivity and Self-Healing during Thermal Reduction of SrTiO₃*, „Physics Review Letters” 2002, Vol. 88, s. 75508.
- [32] Zhou X.W., Wadley H.N.G., *Hyperthermal vapor deposition of copper: Athermal and Based Diffusion Effects*, „Surface Science” 1999, Vol. 431, s. 42.

BRONISŁAW PSIUK
JACEK SZADE
KRZYSZTOF SZOT

PHOTOEMISSION STUDY OF Pt/SrTiO₃ INTERFACES

SrTiO₃ is intensively investigated material with respect to potential applications in modern electronics technology. In practically used devices metallic electrodes are needed to control the information carrying oxide material. Than one of the questions related with mentioned applications of SrTiO₃ is its surface layers chemical stability during metal deposition. In this work we shows results of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) investigations of Pt/SrTiO₃ interfaces. Interfaces were prepared using two methods of platinum deposition on SrTiO₃ single crystal: thermal evaporation and sputtering. This studies indicates that both methods lead to chemical instability of the crystal surface, however the changes are more pronounced in the case of sputtering technique. Additionally the problem of chemical bonding between Pt and the substrate was discussed. No indication of chemical bonds was found for the junction with evaporated Pt layer but metallic bond along the system with sputtered electrode can not be excluded.