

# Oksidacija metalnog titana istraživana spektroskopijom fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS)

---

**Pupavac, Petar**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:318865>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-09**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
FAKULTET ZA FIZIKU

Petar Pupavac

**OKSIDACIJA METALNOG TITANA ISTRAŽIVANA  
SPEKTROSKOPIJOM FOTOELEKTRONA RENDGENSKIM  
ZRAKAMA (XPS)**

Diplomski rad

Rijeka, 2023.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
FAKULTET ZA FIZIKU

Petar Pupavac

**OKSIDACIJA METALNOG TITANA ISTRAŽIVANA  
SPEKTROSKOPIJOM FOTOELEKTRONA RENDGENSKIM  
ZRAKAMA (XPS)**

Diplomski rad

Sveučilišni diplomski studij fizika

Smjer: Inženjerstvo i fizika materijala

Mentor: izv. prof. dr. sc. Robert Peter

Rijeka, 2023.

## SAŽETAK

U ovom radu se istraživao proces oksidacije titana induciran bombardiranjem ionima  $O_2^+$  pomoću spektroskopije fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS). Analizom fotoemisijjskih spektara uočene su značajne transformacije elektronske stukture titana na površini materijala tijekom procesa oksidacije. Prije izlaganja uzorka kisikovim ionima je spektar oko Ti 2p atomske razine pokazivao samo metalnu fazu titana. Međutim, s povećanjem vremena bombardiranja, povećavao se intenzitet vrhova koji predstavljaju različite titanove okside: TiO,  $Ti_2O_3$  i  $TiO_2$ , što ukazuje na progresivnu pokrivenost površine titana slojevima oksida. Nakon 180 minuta bombardiranja  $O_2^+$  ionima,  $TiO_2$  faza je postala dominantna, iako su metalni Ti i niža oksidna stanja i dalje prisutni. Ovi zaključci su dodatno potvrđeni analizom fotomisijskih spektara oko valentnog pojasa, koji su, s povećanjem vremena iradijacija kisikovim ionima, pokazivali opadajući intenzitet vrha karakterističnog za metalni titan i rast intenziteta vrhova koji su povezani s valentnim pojasom  $TiO_2$ . Utvrđeno je da je proces oksidacije pretežno kontroliran difuzijom, s paraboličnom stopom rasta  $TiO_2$  u skladu s Wagnerovom teorijom. Naša analiza sugerira da na mehanizam oksidacije titana prvenstveno utječe difuzijski transport Ti kationa kroz jednostruko nabijene kationske praznine, formirane tijekom bombardiranja materijala.

**Ključne riječi:** spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama, oksidacija metala, titan, ionsko bombardiranje, titanijev dioksid ( $TiO_2$ )

## ABSTRACT

In this work, we investigated the oxidation of titanium induced by  $O_2^+$  ion bombardment using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The analysis of photoemission spectra revealed significant transformations of the titanium electronic structure on the surface of the material during the oxidation process. Before exposing the sample to oxygen ions, the spectrum around the Ti 2p atomic level showed only the metallic phase of titanium. However, as bombardment time increased, the intensity of the peaks representing different titanium oxides (TiO,  $Ti_2O_3$  and  $TiO_2$ ) increased, as well, indicating the progressive coverage of the titanium surface with oxide layers. After 180 minutes of bombardment with  $O_2^+$  ions, the  $TiO_2$  phase becomes dominant, although metallic Ti and lower oxides are still present. These conclusions were confirmed by the analysis of photoemission spectra around the valence band, which, with increasing oxygen irradiation time, showed a decreasing intensity of the peak characteristic for metallic titanium and an increase in the intensities of the peaks associated with the  $TiO_2$  valence band. The oxidation process was predominantly controlled by diffusion, with a parabolic growth rate of  $TiO_2$ , consistent with Wagner's theory. Our analysis suggests that the mechanism of titanium oxidation is primarily influenced by the diffusion transport of Ti cations through singly charged cation vacancies, formed during the bombardment of the material.

**Key words:** X-ray photoelectron spectroscopy, metal oxidation, titanium, ion bombardment, titanium dioxide ( $TiO_2$ )



## Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. XPS TEHNIKA.....   | 3  |
| 2.1. Izvor rendgenskog zračenja.....  | 3  |
| 2.2. Monokromator.....  | 4  |
| 2.3. Hemisferični analizator energije elektrona.....                                      | 4  |
| 3. TEORIJA FOTOEMISIJE .....  | 7  |
| 3.1. Izračun intenziteta fotoemisijske linije.....  | 9  |
| 3.2. Fotoemisija elektrona s unutrašnjih orbitala.....                                    | 10 |
| 4. ANALIZA XPS SPEKTRA: RAZUMIJEVANJE ŠIRINE VRHA I MATEMATIČKOG<br>PRILAGOĐAVANJA.....   | 13 |
| 4.1. Intrinzično i instrumentalno širenje fotoemisijskih linija.....                      | 13 |
| 4.2. Asimetrija u metalima .....  | 14 |
| 4.3. Kvantitativna analiza putem matematičke prilagodbe korištenjem programa UNIFIT ..... | 15 |
| 5. MEHANIZMI OKSIDACIJE.....  | 20 |
| 5.1. Transportni mehanizmi.....   | 20 |
| 5.2. Visoko stehiometrijski ionski spojevi .....  | 21 |
| 5.3. Nestehiometrijski ionski spojevi .....   | 22 |
| 5.4. Manjak atoma nemetala.....   | 23 |
| 5.5. Manjak atoma metala .....  | 24 |
| 5.6. Stopa oksidacije.....  | 26 |
| 5.7. Glavne značajke mehanizma oksidacije kontrolirane difuzijom.....                     | 26 |
| 5.8. Wagnerova teorija oksidacije .....   | 27 |
| 5.9. Zakon linearne stope oksidacije .....  | 34 |
| 5.10. Razrijeđene atmosfere .....   | 35 |
| 5.11. Razrijeđeni plinovi .....   | 35 |
| 5.12. Prijelaz s linearnog na parabolični zakon.....                                      | 35 |
| 5.13. Logaritamski zakon brzine .....   | 36 |
| 6. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA .....   | 38 |
| 6.1. Eksperimentalni dio.....   | 38 |
| 6.2. Rezultati i rasprava.....  | 39 |
| 7. ZAKLJUČAK .....  | 55 |
| LITERATURA.....   | 57 |
| POPIS SLIKA .....   | 59 |





## 1. UVOD

Proučavanje oksidacije titana ključno je zbog široke upotrebe titana u područjima koja zahtijevaju visoku otpornost na koroziju i biokompatibilnost, kao što su industrije zrakoplovstva, biomedicinskih implantata i poluvodiča. Mehanizmi koji upravljaju stvaranjem zaštitnog oksidnog sloja na površini metalnog titana izravno utječu na trajnost materijala i funkcionalnu izvedbu u ovim primjenama. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama (eng. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ističe se kao izuzetna tehnika za ispitivanje procesa pri narastanju oksida na metalnim površinama, budući da može detaljno razlučiti kemijska stanja atoma i elektronsku strukturu materijala tijekom procesa oksidacije. Cilj ovog rada je razjasniti dominantne mehanizme oksidacije u uvjetima ionskog bombardiranja, koristeći metodološki pristup koji kombinira empirijsku analizu s teoretskim modeliranjem. Poglavlja ovog rada su izrađena kako bi unaprijedila naše razumijevanje, od temeljnih načela XPS-a do mehanizama oksidacije koji objašnjavaju evoluciju oksidnog sloja. **XPS tehnika:** Ovo poglavlje će se baviti komponentama XPS sustava, te će biti detaljno opisana operativna načela koja omogućuju preciznu analizu površine materijala. **Teorija fotoemisije:** Razrađeni su teorijski temelji fotoemisije, procesa u kojem se elektroni izbacuju iz materijala nakon izlaganja fotonima određene energije. Kako proces fotoemisije ostavlja iza sebe sustav s promijenjenom elektronskom konfiguracijom, često složenijom od svog početnog stanja, prikazat ćemo teoretske modele koji objašnjavaju ovaj proces i pružaju kvantno-mehaničku analizu karakteristika intenziteta fotoemisijskih linija. **Karakteristike XPS spektra:** Poglavlje o karakteristikama XPS spektara bavit će se bitnim čimbenicima koji utječu na širenje linija i asimetriju u fotoemisijskim spektrima, s posebnim fokusom na fenomene koji prevladavaju u metalima. Također, razjasniti će se značaj matematičke prilagodbe u spektralnoj analizi i detaljno opisati funkcije koje se koriste za numeričku interpretaciju podataka. **Mehanizmi oksidacije:** U ovom poglavlju će se proučavati mehanizmi koji upravljaju transportom iona i elektrona kroz oksidni sloj koji se formira na površini metala. Ti mehanizmi će se ilustrirati na primjerima n i p-tipa poluvodičkih oksida. U poglavlju je opisan Wagnerov mehanizam, koji artikulira brzinu oksidacije metala promatrajući proces difuzije iona kroz oksidni sloj, na način da povezuje zakon parabolične brzine narastanja oksida s intrinzičnim svojstvima kao što su ionska i elektronska vodljivost materijala i njihovo međudjelovanje s kemijskim potencijalima metala i njegovih oksida. Nadalje, prikazat će se oksidacijski modeli karakterizirani linearnim ili logaritamskim odnosima između brzine oksidacije i vremena, nudeći uvid u različitu kinetiku tijekom oksidacijskih procesa. **Eksperimentalna istraživanja:** Eksperimentalni dio predstaviti će metodologiju i uvjete

pod kojima su provedene studije oksidacije, posebice kako interakcija energetskih kisikovih iona s površinom titana dovodi do stvaranja i rasta različitih oksidnih faza, nakon čega slijedi rasprava o rezultatima u kontekstu uspostavljenog teorijskog okvira. Integriranjem teorijskih aspekata XPS-a s empirijskim podacima, ovaj rad nastoji pružiti detaljan prikaz oksidacijskog procesa titana induciranog ionskim bombardiranjem.

## 2. XPS TEHNIKA

Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS) je visokovakuumska analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju kemijskih veza i sastava elemenata na površini čvrstih tijela. Metoda se temelji na fotoemisiji elektrona iz atoma na površini uzorka pomoću monokromatskog rendgenskog zračenja, nakon čega slijedi mjerenje kinetičke energije fotoelektrona [1]. Kod XPS-a je riječ o posebnom obliku fotoemisije, tj. izbacivanja elektrona s unutrašnjih orbitala atoma s fotonom energije  $h\nu$ . Da bi se emitirali s površine uzorka, elektroni moraju apsorbirati energiju veću ili jednaku energiji vezanja ( $E_B$ ), koja ih drži vezanima u atomu. Stoga, ako je energija fotona dovoljno velika, elektron će biti emitiran s površine uzorka. Energija emitiranih fotoelektrona zatim se analizira elektronskim spektrometrom, a podaci se prikazuju kao graf intenziteta (obično izražen kao broj ili broj/s) u odnosu na energiju elektrona. Time se dobiva fotoelektronski spektar induciran rendgenskim zrakama. Kinetička energija ( $E_K$ ) elektrona je eksperimentalna veličina koju mjeri spektrometar. Energija vezanja elektrona ( $E_B$ ) je parametar koji služi za identifikaciju elektrona, budući da se iz te veličine može identificirati element i energetska razina u atomu s koje je emitiran fotoelektron. Energetski položaji i oblici vrhova u spektru mogu pružiti informacije o elementima prisutnima u uzorku, njihovim kemijskim stanjima i koncentracijama [2].

Energija vezanja elektrona je dana s izrazom:

$$E_B = h\nu + E_K - W, \quad (2-1)$$

gdje je  $W$  izlazni rad uzorka,  $h\nu$  energija fotona, a  $E_K$  kinetička energija fotoelektrona. Izlazni rad uzorka ne može se izravno mjeriti, ali budući da je uzorak u električnom kontaktu sa spektrometrom (tj. Fermijevi nivoi uzorka i spektrometra su izjednačeni), može se zamijeniti u relaciji (2-1) s izlaznim radom spektrometra. Kao rezultat, u relaciji (2-1) moguće je izračunati energiju vezanja  $E_B$  jer su sve veličine poznate [1].

Izvor rendgenskog zračenja, monokromator i hemisferični analizator energije elektrona su tri glavne komponente XPS spektrometra [2].

### 2.1. Izvor rendgenskog zračenja

Osnovni dio izvora rendgenskog zračenja čine dvije elektrode: anoda i katoda. Katoda se najčešće proizvodi u obliku tanke žice, koja se zagrijava i otpušta elektrone. Zbog velike razlike

potencijala između elektroda, elektroni proizvedeni na anodi bombardiraju metalnu anodu (najčešće se koristi anoda od aluminijske). Rendgenske zrake se emitiraju iz anode kao rezultat interakcije elektrona visoke energije s metalnom elektrodom. U našem slučaju korišteno je rendgensko zračenje  $K_{\alpha}$  linije aluminijske, čija je energija 1486,74 eV [1].

## 2.2. Monokromator

XPS spektrometri najčešće koriste kristal silicijevog dioksida ( $SiO_2$ ), kvarc, kao monokromator. Ako dođe do konstruktivne interferencije rendgenskog zračenja koje se ogiba kristalu kvarca za određenu valnu duljinu zračenja, s monokromatora će se emitirati zračenje točno određene energije. Braggov zakon za difrakciju rendgenskog zračenja na kristalu je dan s:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-2)$$

gdje je  $d$  udaljenost između susjednih ravnina u kristalu,  $\theta$  upadni kut rendgenskog zračenja,  $\lambda$  valna duljina, a  $n$  cijeli broj [1].

## 2.3. Hemisferični analizator energije elektrona

Hemisferični analizator energije elektrona čini par koncentričnih hemisferičnih elektroda između kojih se mogu kretati elektroni. Jedna ili više leća koje usporavaju elektrone postavljene su između analizatora i uzorka. Kako bi se poboljšala rezolucija analizatora, elektroni koji napuštaju uzorak s prevelikom kinetičkom energijom se usporavaju. Hemisferične elektrode su priključene na razliku potencijala tako da je vanjska elektroda na nižem potencijalu od unutarnje elektrode. Elektroni koji tangencijalno ulaze u analizator će doći do detektora ukoliko je njihova energija jednaka:

$$E = (-e)k\Delta V \quad (2-3)$$

gdje je  $k$  konstanta kalibracije dana s izrazom:

$$k = \frac{R_1 R_2}{(R_2^2 - R_1^2)} \quad (2-4)$$

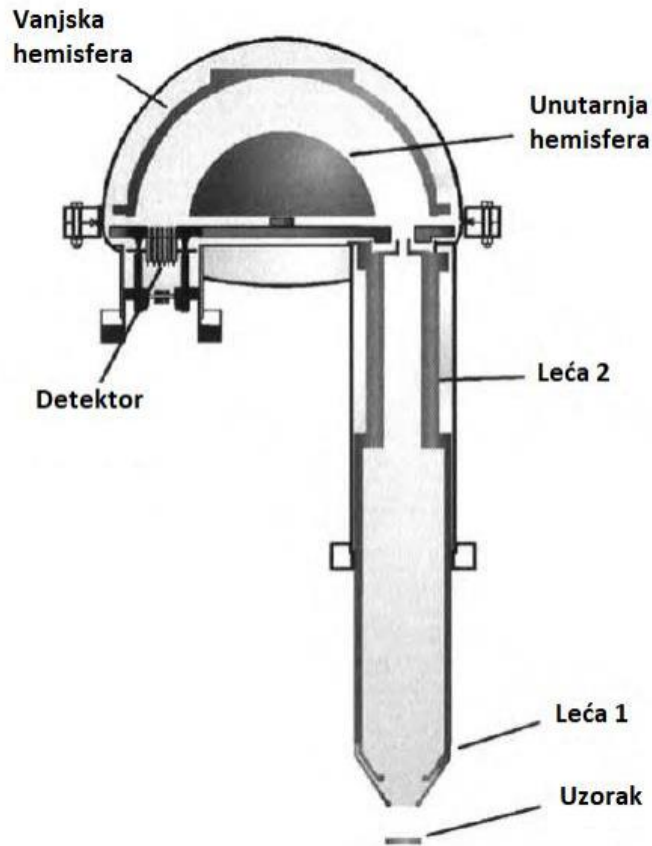
gdje su  $R_1$  i  $R_2$  polumjeri unutarnje i vanjske elektrode,  $E$  je kinetička energija elektrona,  $e$  je elementarni naboj, a  $\Delta V$  je razlika potencijala između hemisferičnih elektroda.

Elektroni s energijom većom od one definirane izrazom (2-3) imaju putanje s većim polumjerom od prosječnog polumjera analizatora. S druge strane, elektroni s manjom energijom kretat će se

po putanji manjeg polumjera. Dakle, ako se energija elektrona značajno razlikuje od one navedene u relaciji (2-3), takvi elektroni neće stići do detektora. No, ako je energija elektrona bliska onoj iz izraza (2-3), tada će ti elektroni doprinijeti zabilježenom signalu na detektoru. Na slici 2.1. je prikazana slika XPS spektrometra korištenog u ovom radu, s označenim osnovnim dijelovima. Shematski prikaz hemisferičnog analizatora energije elektrona je prikazan na slici 2.2. [1].



Slika 2.1. Osnovni dijelovi XPS spektrometra [3].



Slika 2.2. Hemisferični analizator energije elektrona [1].

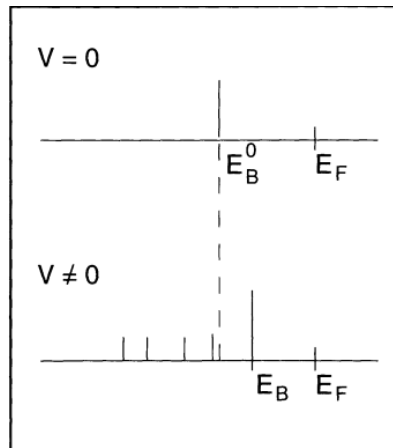
Nakon što smo se upoznali sa radom XPS instrumenta i njegovih komponenti, postaje neophodno dublje uroniti u temeljne principe koji upravljaju očitanjima koja dobivamo iz takve opreme. U središtu rendgenske fotoelektronske spektroskopije leži proces fotoemisije. XPS instrument je dizajniran za hvatanje i analizu rezultata fenomena fotoemisije, ali za učinkovito tumačenje tih rezultata neophodno je temeljito razumijevanje matematičkih i teorijskih aspekata fotoemisije. Tako da sada prelazimo s operativnih specifičnosti XPS uređaja, u matematičku formulaciju procesa fotoemisije kako bismo pružili sveobuhvatno razumijevanje interpretacije XPS podataka.

### 3. TEORIJA FOTOEMISIJE

Fotoelektronska spektroskopija je tehnika u kojoj foton energije  $h\nu$  uzrokuje emisiju elektrona iz sustava. Osim atoma vodika (i sustava sličnih vodiku kao što je  $\text{He}^+$ ), sustavi koji se proučavaju uvijek sadrže više od jednog elektrona, pa stoga sustav koji ostaje nakon što se emitira fotoelektron još uvijek sadrži elektrone (i protone). Konačno stanje nakon fotoemisije se stoga može promatrati kao ono u kojem je, za razliku od početnog stanja, uklonjen jedan elektron ili je dodan pozitivan potencijal. Zbog toga konačno stanje sistema može biti znatno drugačije od početnog stanja. U sustavima s mnogo stupnjeva slobode (mnogo elektrona) ta promjena može biti prilično složena. Stoga će se u dijelu koji slijedi skicirati teorijski pristupi koji se koriste za objašnjenje složenog procesa fotoemisije.

Kod opisa prirode fotoemisijskog spektra, razlikuju se dva tipa spektara. Prvi je dobiven emisijom valentnog elektrona (elektrona s vanjske orbitale molekule, odnosno valentnog ili vodljivog pojasa čvrstog tijela). Drugi je dobiven emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala. U ovom radu fokusirati ćemo se na spektre dobivene emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala, ali ćemo spomenuti glavnu razliku između navedenih spektara. Energija elektrona s unutrašnjih orbitala ne ovisi o valnom vektoru zbog lokalizacije njegove valne funkcije. Stoga će spektar dobiven emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala, u najjednostavnijem slučaju, biti moguće matematički opisati kombinacijom Gaussove i Lorentzove funkcije (gdje je izmjerena širina fotoemisijske linije posljedica rezolucije instrumenta i vremena života šupljine nastale na unutrašnjoj orbitali nakon emisije elektrona). U sljedećem koraku, moraju se uzeti u obzir interakcije preostalog sustava s potencijalom koji stvara nastala šupljina na unutrašnjoj orbitali. Ova interakcija će najviše utjecati na elektrone u valentnom pojasu. Pod pretpostavkom da se valentni pojas sastoji od diskretnih energetske razina, te razine mogu biti pobuđene potencijalom elektrona sa unutrašnjih orbitala što će rezultirati pojavom satelitskih linija u XPS spektru koje će se pojaviti pri nižim kinetičkim energijama (višim energijama vezanja).

Na slici 3.1. je prikaz fotoemisijskog spektra za sustav elektrona koji međusobno ne interagiraju ( $V = 0$ ; gdje je  $V$  = elektron-elektron interakcija) i za elektrone koji međusobno interagiraju ( $V \neq 0$ ).



**Slika 3.1. Shematski dijagram fotoemisijskog spektra bez elektron-elektron interakcija koja vodi do jedne linije (gore) i s elektron-elektron interakcijom (dolje) koja vodi do linije popraćene satelitima, koji odražavaju unutarnje pobude sustava. Težište ova dva spektra je identično [4].**

U oba slučaja težište spektra je isto, kod takozvane Koopmanove energije vezanja  $E_B^0$ , što je ustvari energija vezanja elektrona na atomskoj orbitali u slučaju neinteragirajućeg sistema. U slučaju interagirajućeg sistema dodatne linije (sateliti) pojavljuju se u spektru zajedno s glavnom linijom (sada s energijom vezanja  $E_B$ ), međutim, težište spektra ostaje nepromijenjeno. Ako je materijal koji se promatra metal, s (gotovo) beskonačnim brojem mogućnosti pobuđenja slobodnih vodljivih elektrona, ove dodatne linije će se pojaviti u spektrima dobivenim emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala. U metalu, ta pobuđenja su najčešće pobuđenja parova elektron-šupljina. Vjerojatnost njihovog stvaranja je obrnuto razmjerna energiji para elektron šupljina  $\Delta E_{eh}$ . Druga mogućnost su kolektivne oscilacije sustava slobodnih elektrona u odnosu na sustav pozitivnih iona rešetke. Ova pobuđenja poznata su kao plazmoni, koji se također pojavljuju u spektrima dobivenim emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala, kao linije na nižoj energiji vezanja u odnosu na glavnu fotoemisijску liniju (sateliti). U principu, situacija je slična za fotoemisiju elektrona iz valentnog pojasa. Međutim, ovdje nastaju dodatne komplikacije jer se stvara šupljina u sistemu koji brzo “odgovara” na nastali potencijal (tj. imamo situaciju gdje je šupljina okružena s “plinom” valentnih elektrona) te, osim toga, valentna elektronska stanja općenito ovise o valnom vektoru zbog delokalizacije valentnih elektrona [4].



### 3.1. Izračun intenziteta fotoemisije linije

Općenito se kod opisa fotoemisijskog spektra pretpostavlja da je odgovor sustava na stvaranje fotošupljine (šupljine na atomskoj orbitali nastale emisijom elektrona iz atoma) trenutačan i da nema interakcije između fotoelektrona koji je izbačen i preostalog sustava. U nastavku će se ukratko dati kvantno-mehanički proračun za intenzitet fotoemisije linije.

Kod fotoemisije, elektron prelazi iz početnog kvantnog stanja (vezano stanje u nekoj atomskoj orbitali) u konačno stanje (slobodni elektron, koji nije vezan u atomu), pod djelovanjem EM polja (rendgensko zračenje). Vjerojatnost takvog prijelaza daje matrični element prijelaza koji povezuje početno i konačno kvantno stanje, pod djelovanjem neke male perturbacije koja djeluje na sistem (u našem slučaju to je EM polje). Uzmimo da je EM opisano s vektorskim potencijalom  $\mathbf{A}$ .

Uz pretpostavku male perturbacije  $\Delta$ , vjerojatnost prijelaza  $\omega$  po jedinici vremena, između  $N$ -elektronskih stanja opisanih valnim funkcijama  $\psi_i$ , (početno stanje) i  $\psi_f$  (konačno stanje) izračunava se Fermijevim zlatnim pravilom [4], koje glasi:

$$\omega \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3-1)$$

Matrični element prijelaza opisuje udarni presjek za fotoelektrični efekt te ga možemo povezati s izrazom za intenzitet fotoemisije linije. Intenzitet fotoemisije linije je dan s:

$$I = nf\sigma\theta y\lambda AT \quad (3-2)$$

gdje je  $n$  koncentracija atoma u uzorku,

$f$  tok EM zračenja,

$\theta$  faktor angularne učinkovitosti koji ovisi o kutu između upadnog rendgenskog zračenja i emitiranog fotoelektrona,

$y$  je učinkovitost fotoemisijskog procesa za stvaranje fotoelektrona,

$\lambda$  je srednji slobodni put fotoelektrona u uzorku,

$A$  je površina uzorka s koje su detektirani fotoelektroni,

$T$  je učinkovitost detekcije elektrona emitiranih iz uzorka,

$\sigma$  - fotoelektrični udarni presjek.

Intenzitet linije, ovisi prvenstveno o faktoru  $\sigma$  - fotoelektričnom udarnom presjeku za promatranu orbitalu, koji je opisan s matričnim elementom prijelaza elektrona iz atomske orbitale u slobodno stanje pod djelovanjem EM polja. Za različite atomske orbitale, taj matrični

element, a time i fotoelektrični udarni presjek, imaju različite iznose, što određuje intenzitet pojedinih linija u XPS spektru povezanih s pojedinim atomskim orbitalama [5].

Za element perturbacije  $\Delta$  možemo pisati:

$$\Delta = \frac{e}{2mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (3-4)$$

Krenuvši od izraza  $\langle \psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle$  i korištenjem definicije za operator količine gibanja  $\mathbf{p} = i\hbar \nabla$  dobiva se  $\langle \psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \mathbf{A} (i\hbar \nabla) | \psi_i \rangle$ . Za tipične fotoemisijske procese je valna duljina EM zračenja puno veća od dimenzija atoma, tako da vektorski potencijal EM zračenja  $\mathbf{A}$  možemo, u ovom slučaju, smatrati konstantnim (prostorno se EM polje sporo mijenja duž dimenzija atoma). Uz dodatnu pretpostavku da je potencijal  $V$  koji djeluje na česticu primarno funkcija položaja (kao što je slučaj s Coulombovim potencijalom za elektrone u atomima), imamo  $\nabla V \propto \mathbf{r}$ . Tako da se  $\nabla V$  može zamijeniti sa  $\mathbf{r}$ . Komutacijske relacije dovode do sljedeće ekvivalencije:

$$\langle \psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle \propto \langle \psi_f | \mathbf{A} \nabla \cdot V | \psi_i \rangle \propto \langle \psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \quad (3-5)$$

ako je hamiltonijan elektrona (npr. u čvrstom tijelu u odsutnosti elektromagnetskog polja):

$$H = \left( \frac{p^2}{2m} \right) + V(\mathbf{r}) \quad (3-6)$$

Za plin slobodnih elektrona nije moguća fotoemisija budući da je  $V(r) = \text{konst.}$  što vodi na  $\nabla \cdot V = 0$  [4].

### 3.2. Fotoemisija elektrona s unutrašnjih orbitala

Za fotoemisiju elektrona s unutrašnjih orbitala, vjerojatnost prijelaza može se stoga napisati kao ( $A = \text{konstanta}$ )

$$w \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3-7)$$

Koristeći izraz (3-5) i činjenicu da je  $A$  konstantan, u matričnom elementu u izrazu (3-7) se često umjesto operatora  $\Delta$  piše  $\mathbf{r}$ .

Za daljnju analizu matričnog elementa prijelaza moramo napraviti određene pretpostavke o valnim funkcijama sadržanim u matrici. U najjednostavnijoj aproksimaciji može se uzeti jednoelektronski prikaz za valnu funkciju početnog i konačnog stanja. U konačnom stanju imamo, uz preostale elektrone u atomu, slobodni elektron s kinetičkom energijom  $E_{kin}$ . Valna funkcija početnog stanja tada se zapisuje kao produkt orbitale  $\phi_k$  iz kojeg je elektron pobuđen i valne funkcije preostalih elektrona  $\psi_{i,R}^k(N-1)$ , uz pretpostavku da sustav koji se razmatra ima  $N$

elektrona, gdje indeks  $k$  ukazuje da je elektron s kvantnim brojem  $k$  izostavljen (jer je bio fotopobuđen):

$$\psi_i(N) = C \phi_{i,k} \psi_{i,R}^k(N-1). \quad (3-8)$$

U izrazu (3-8)  $R$  označava elektrone na preostalim orbitalama, a  $C$  je operator koji ispravno antisimetrizira valnu funkciju.

Isto tako, konačno stanje je zapisano kao produkt valne funkcije fotoemitiranog elektrona  $\phi_{f,E_{kin}}$  i valne funkcije preostalih  $(N-1)$  elektrona  $\psi_{f,R}^k(N-1)$ :

$$\psi_f(N) = C \phi_{f,E_{kin}} \psi_{f,R}^k(N-1), \quad (3-9)$$

tako da se matrični element prijelaza u izrazu (3-6) dobiva kao:

$$\langle \psi_f | r | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | r | \phi_{i,k} \rangle \langle \psi_{f,R}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle. \quad (3-10)$$

Matrični element je stoga produkt koji se sastoji od matričnog elementa s jednoelektronskom valnom funkcijom i integrala preklapanja valnih funkcija preostalih  $(N-1)$  elektrona. U prvom koraku procjene integrala preklapanja, može se pretpostaviti da su preostale orbitale (često zvane pasivne orbitale) u konačnom stanju iste kao što su bile u početnom stanju. To znači da je  $\psi_{f,R}^k(N-1) = \psi_{i,R}^k(N-1)$ , čime matrični element prijelaza prelazi u matrični element s jednoelektronskom valnom funkcijom. Pod ovom pretpostavkom, u fotoemisijском eksperimentu se mjeri negativna Hartree-Fockova energija atomske orbitale  $k$ , odnosno:

$$E_{B,k} \cong -\varepsilon_k, \quad (3-11)$$

koja se naziva Koopmanovom energijom vezanja.

Ovo nije dobra aproksimacija jer će sustav, nakon izbacivanja elektrona iz  $k$  orbitale, pokušati ponovno prilagoditi svoje preostale  $N-1$  elektrone na takav način da minimizira svoju energiju (proces relaksacije).

U idućem koraku možemo pretpostaviti da konačno stanje sa  $N-1$  elektrona ima  $s$  pobuđenih stanja s valnim funkcijama  $\psi_{f,s}^k(N-1)$  i energijama  $E_s(N-1)$ .

Element matričnog prijelaza se računa kao zbroj svih mogućih pobuđenih konačnih stanja što daje:

$$\langle \psi_f | r | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | r | \phi_{i,k} \rangle \sum_s c_s, \quad (3-12)$$

gdje je

$$c_s = \langle \psi_{f,s}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle. \quad (3-13)$$

Ovdje je  $|c_s|^2$  vjerojatnost da će uklanjanjem elektrona iz orbitale  $\phi_k$ , sistem iz osnovnog stanja ( $N$  elektrona) prijeći u pobuđeno stanje s  $(N-1)$  elektrona. Za jako korelirane sustave mnogi od

faktora  $c_s$  su različiti od nule. Što se tiče fotoemisijskih spektara, to znači da za  $s = k$  imamo tzv. glavnu liniju, a za  $c_s$  različite od nule se pojavljuju dodatne satelitske linije. S druge strane, ako su korelacije slabe, imamo

$$\psi_{f,s}^k(N-1) \sim \psi_{i,R}^k(N-1), \text{ za } s = k \quad (3-14)$$

što znači da je  $|c_s|^2 \sim 1$  za  $s=k$  i  $|c_s|^2 \sim 0$  za  $s \neq k$ , tj. imamo samo jednu liniju u spektru.

Ovo nam sada omogućuje da izrazimo fotostruju opaženu u fotoemisijskom eksperimentu kao:

$$I \propto \sum_{f,i,k} \langle \phi_{f,E_{kin}} | r | \phi_{i,k} \rangle^2 \sum_s |c_s|^2 \times \delta(E_{f,kin} + E_s(N-1) - E_0(N) - h\nu), \quad (3-15)$$

gdje je  $E_0(N)$  energija osnovnog stanja  $N$  - elektronskog sustava. Fotostruja se stoga sastoji od "linija" nastalih fotoionizacijom različitih  $k$  orbitala, gdje svaka linija može biti popraćena satelitskim linijama prema broju pobuđenih stanja  $s$ , stvorenih u fotoekscitaciji određene orbitale  $k$ .

Često se piše:

$$A = \sum_s |c_s|^2 \quad (3-16)$$

i  $A$  se naziva spektralnom funkcijom (ne treba je brkati s vektorskim potencijalom dolaznog zračenja).

Vidimo da izraz (3-15) sadrži glavne elemente fotoemisijskog spektra dobivenog emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala kao što je objašnjeno na početku ovog poglavlja (slika 3.1.), odnosno glavnu liniju i popratne satelitske linije koji reflektiraju spektar sustava pobuđenog šupljinom u unutrašnjoj ljusci [4].

## 4. ANALIZA XPS SPEKTRA: RAZUMIJEVANJE ŠIRINE VRHA I MATEMATIČKOG PRILAGODAVANJA

Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zraka (XPS) ključna je za ispitivanje elementarnih i elektronskih svojstava materijala. Osim kvalitativnog razmatranja spektara, detaljnija tumačenja često zahtijevaju kvantitativnu analizu, koja uključuje matematičku prilagodbu dobivenih spektara [3]. Ovo poglavlje bavit će se temeljnim mehanizmima koji utječu na širenje i asimetriju fotoemisijskih linija u spektrima. Poseban naglasak je stavljen na mehanizme koji utječu na asimetriju fotoemisijskih linija, što je osobito vidljivo u spektrima metala. Dodatno će se razjasniti značaj matematičke prilagodbe, te će se opisati matematičke funkcije koje se koriste za numeričku analizu spektra.

### 4.1. Intrinzično i instrumentalno širenje fotoemisijskih linija

Svaki vrh u XPS spektru karakteriziraju energetski položaj njegovog maksimuma, intenzitet vrha i širina linije na polovici njenog maksimuma (FWHM, eng. Full width at half maximum). U nastavku će se upotrebljavati kratica FWHM ili kraće širina vrha (linije). Širina linije je posebno važna za uočavanje vrhova u spektrima koji se preklapaju i razumijevanje inherentnih karakteristika uzorka i mjernog sustava.

Instrumentalni čimbenici, svojstveni XPS spektrometru, koji pridonose promatranim širinama vrhova su:

**Rezolucija monokromatora:** Dok bi idealni monokromator davao savršene monokromatske rendgenske zrake točno određene energije, realni monokromatori proizvode rendgenske zrake s određenom raspodjelom energije oko željene vrijednosti. Ova raspodjela dovodi do određenog širenja linija u promatranim fotoemisijskim spektrima.

**Analizator energije elektrona:** Nakon procesa fotoemisije potrebno je precizno odrediti kinetičku energiju izbačenih elektrona. Međutim, nijedan analizator ne može izmjeriti energiju s apsolutnom preciznošću. Naime, ukoliko pomoću analizatora energije elektrona mjerimo broj elektrona koji ima određenu energiju  $E$ , analizator će u realnosti prikupljati elektrone u određenom intervalu energije oko željene vrijednosti, tj. elektrone s energijama  $E \pm \Delta E$ . Ovaj efekt doprinosi širenju fotoemisijske linije.

Osim instrumentalnih doprinosa, sam proces fotoemisije dovodi do intrinzičnog širenja linija:

**Priroda fotoemisije:** Emisija elektrona s unutrašnjih orbitala se ne događa trenutno. Kada se, u procesu fotoemisije, elektron izbací s unutrašnjih orbitala, na njegovom mjestu ostaje prazno elektronsko stanje, tj. šupljina. Šupljina na unutrašnjoj orbitali atoma nije stabilan efekt, te se nakon određenog vremena (koje se naziva životni vijek šupljine), ona rekombinira s elektronom. Ovaj proces traje u rasponu od  $10^{-17}$  do  $10^{-18}$  sekundi, te ga možemo povezati s Heisenbergovim načelom neodređenosti koje povezuje neodređenosti energije i vremena. Zbog ovog vremenskog intervala u kojem se događa proces fotoemisije, neodređenost u energiji emitiranog fotoelektrona dana s  $\Delta E \times \Delta t \approx h$ , gdje je  $h$  Planckova konstanta. Ovaj efekt daje intrinzičnu širinu fotoemisijskih linija [3].

## 4.2. Asimetrija u metalima

Kod metala XPS spektri često pokazuju određene asimetrije. Primarni mehanizmi odgovorni za dobivene asimetrije su:

### **Neelastično raspršenje u XPS-u.**

Tijekom XPS procesa, elektroni se emitiraju iz metalnog uzorka. Prilikom prolaska kroz materijal na putu do površine, elektroni mogu doživjeti neelastično raspršenje. U takvom procesu elektroni gube energiju tijekom interakcije s medijem. Posljedično, vidljivi "rep" pojavljuje se na strani niže kinetičke energije (odnosno više energije vezanja) fotoemisijskog vrha. Ovaj fenomen daje fotoemisijskoj liniji asimetričan izgled.

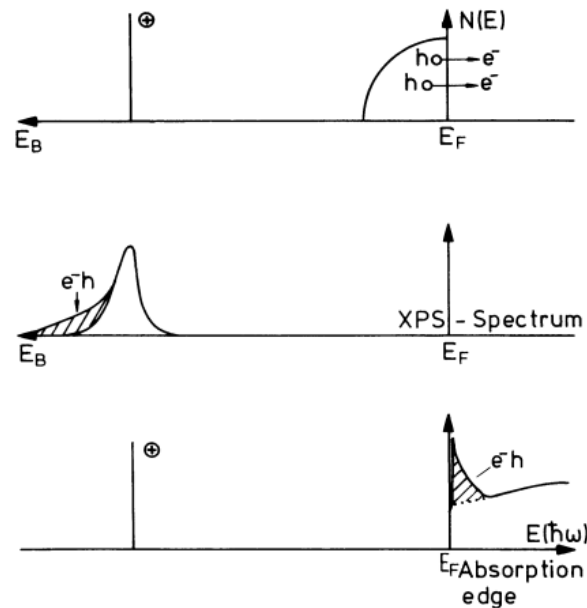
### **Učinci konačnog stanja („final state effect”) i njihove implikacije.**

Proces izbacivanja fotoelektrona iz metala rezultira stvaranjem šupljine u elektronskom sustavu. Susjedni slobodni elektroni u metalu su privučeni nastalim pozitivnim potencijalom na unutrašnjoj orbitali i čime "zasjenjuju" nastalu šupljinu. Tijekom ovog dinamičkog procesa mogu se dogoditi određeni fenomeni koji se nazivaju "shake-up" ili "shake-off" događaji. Ovi događaji mogu rezultirati pojavom sekundarnih vrhova ili satelita u blizini glavnog XPS vrha.

### **Mahan-Nozieres-DeDominicis efekt.**

Mahan-Nozieres-DeDominicisov učinak daje shematsko objašnjenje efekta koji šupljina u unutrašnjoj orbitali u metalu ima na fotoemisijski spektar. Budući da sustav s vodljivim

elektronima (metali) ima mnogo stupnjeva slobode, a time i mnogo mogućnosti energetske pobude, interakcija vodljivih elektrona sa šupljinom na unutrašnjoj orbitali će dovesti do pobuđenja (slika 4.1.). Prisutnost šupljine u unutrašnjoj ljusci uvodi potencijal, koji stvara parove elektrona i šupljina u vodljivoj vrpci metala. To dovodi do utroška energije što se očituje kao asimetrija ("rep") na strani veće energije vezanja u fotoemisijском спекtru, a može i proizvesti singularnost u spektru apsorpcije rendgenskih zraka (slika 4.1.) [4].



**Slika 4.1. Shematski prikaz Mahan-Nozieres-DeDominicis efekta za šupljinu na unutrašnjoj orbitali kod metala. Šupljina djeluje kao potencijal koji djeluje na pobuđenja vodljivih elektrona. To dovodi do asimetrije u fotoemisijском спекtru (osjenčano) i apsorpcijske singularnosti u spektru apsorpcije rendgenskih zraka (osjenčano) [4].**

### 4.3. Kvantitativna analiza putem matematičke prilagodbe korištenjem programa UNIFIT

Energije vezanja i intenziteti pojedinih linija u spektru se moraju odrediti za identifikaciju kemijskih veza i kvantifikaciju kemijskog sastava ispitivanih uzoraka. Da bi se iz spektra izvukle potrebne informacije i da bi se eventualno razlikovali fotoemisijски vrhovi koji se preklapaju, koristi se proces poznat kao matematička prilagodba. UNIFIT je program razvijen za analizu oblika vrha ("shape peak") fotoelektronskih spektara. Time se omogućuje rješavanje problema u određivanju podataka, koji se mogu dobiti iz XPS spektara. Općenito, analiza

eksperimentalnih spektara se izvodi usporedbom eksperimentalno određenog fotoemisijskog vrha s krivuljom dobivenom pomoću teorijskog modela [6].

Eksperimentalne krivulje kojima je prikazana raspodjela fotoemisijske linije kao funkcija energije mogu se teorijski karakterizirati spektralnim funkcijama, koje uzimaju u obzir sve moguće procese pobuđenja pri fotoemisijском procesu. Oblik fotoemisijskog vrha je najčešće prikazan Lorentzovim doprinosom, koji je posljedica intrinzične neodređenosti u energiji pri procesu fotoemisije (konačno vrijeme života fotošupljine na unutrašnjoj orbitali) i Gaussovim doprinosom, koji je posljedica rezolucije monokromatora i rezolucije analizatora energije elektrona. Gaussov doprinos može također biti povezani s procesima toplinske pobude u materijalu. Kemijske, strukturne i elektronske (npr. dopanti) nehomogenosti u okolini emitiranih atoma također često doprinose Gaussovom širenju. Normalizirana Lorentzova funkcija je dana s izrazom:

$$L(E) = \left\{ 1 + \left[ \frac{E-E_0}{\beta} \right]^2 \right\}^{-1}, \quad (4-1)$$

dok je normalizirana Gaussova funkcija oblika:

$$G(E) = \exp \left\{ -\ln 2 \cdot \left[ \frac{E-E_0}{\beta} \right]^2 \right\}. \quad (4-2)$$

I normalizirana Lorentzova funkcija i Gaussova funkcija su karakterizirani parametrom  $\beta$ , koji odgovara širini linije na polovici maksimuma intenziteta vrha (FWHM), i položajem vrha  $E_0$ . Zbog složenijeg procesa fotoekscitacije, većina metala pokazuje inherentno asimetrične oblike vrhova, koji se mogu na odgovarajući način uzeti u obzir zamjenom Lorentzove funkcije pomoću Doniach-Sunjic (DS) funkcije. Doniach-Sunjic (DS) funkcija može dobro opisati asimetriju vrhova koja se javlja pri višim energijama vezanja, a koji su određeni vrijednostima parametra  $\alpha$ . Matematički oblik Doniach-Sunjic funkcije je dan s:

$$DS(E) = \beta \cdot \frac{\cos \left\{ \pi \frac{\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan \left[ \frac{E-E_0}{\beta} \right] \right\}}{\left[ (E-E_0)^2 + \beta^2 \right]^{\frac{1-\alpha}{2}}}. \quad (4-3)$$

Kada  $\alpha \rightarrow 0$  Doniach-Sunjic funkcija postaje Lorentzova funkcija. Često korišteni pristup za opisivanje XPS linija dobivenih emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala je prikaz vrhova umnoškom Gaussove i Lorentzove krivulje iste širine. Kako bi se uključile i asimetrične linije, parametar širine vrha  $\beta$  se mora zamijeniti s  $[\beta + \alpha(E - E_0)]$ , čime dobivamo funkciju oblika:



$$f(E) = h \cdot \left\{ 1 + M \left[ \frac{E-E_0}{\beta+\alpha(E-E_0)} \right]^2 \right\}^{-1} \cdot \exp \left\{ (-1-M) \cdot \ln 2 \cdot \left[ \frac{(E-E_0)}{\beta+\alpha(E-E_0)} \right]^2 \right\}. \quad (4-4)$$

Osim parametara  $E_0$  i  $\beta$ , dodatni parametri su: visina vrha  $h$ , indeks asimetrije  $\alpha$ , omjer Lorentzovog i Gaussovog udjela  $M$  se moraju navesti u matematičkom izrazu ove funkcije.

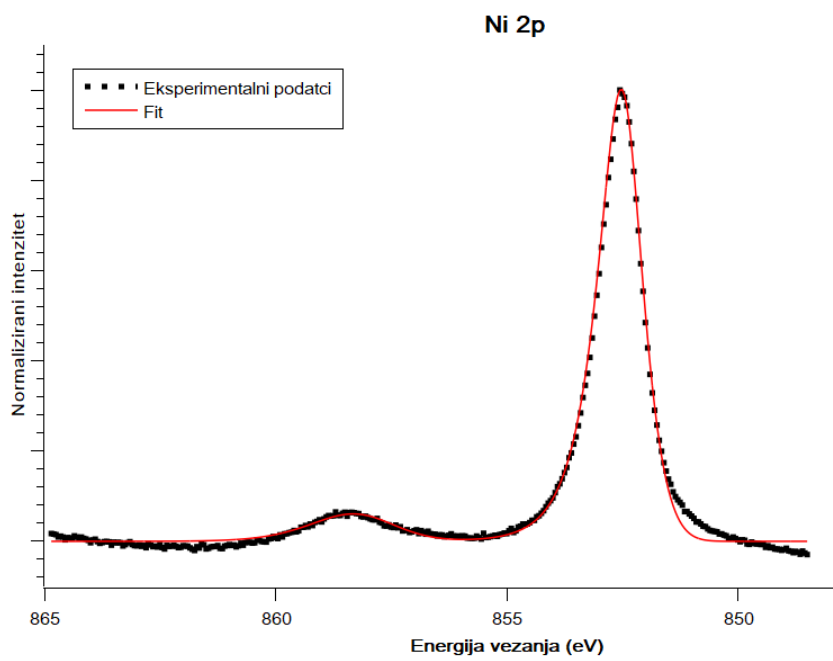
Izmjereni fotoemisijски spektar je najčešće konvolucija različitih fotoemisijских procesa, od kojih je svaki posljedica prelaska iz određenog elektronskog stanja u slobodno stanje (fotoelektron). Dakle, u matematičkom prilagođavanju, ukupni spektar je prikazan kao zbroj odabranih krivulja, pri čemu svaka krivulja predstavlja jedinstveni događaj fotoemisije. Za prilagođavanje XPS spektra, intenzivno se koriste Voightove krivulje ili kombinacija Gaussovih i Lorentzovih profila pri čemu Gaussova komponenta simulira širenje linije uzrokovano rezolucijom spektrometra, dok Lorentzova komponenta prikazuje intrinzično ili prirodno širenje fotoemisijске linije.

Za matematički opis spektara, dobivenih emisijom elektrona s unutrašnjih orbitala, ponekad se koristi profil dobiven konvolucijom nezavisnih Gaussovih i Lorentzovih (ili Doniach-Sunjic) doprinosa umjesto jednostavnim množenjem navedenih funkcija. Ova konvolucija, takozvani Voigtov profil, definiran je na sljedeći način:

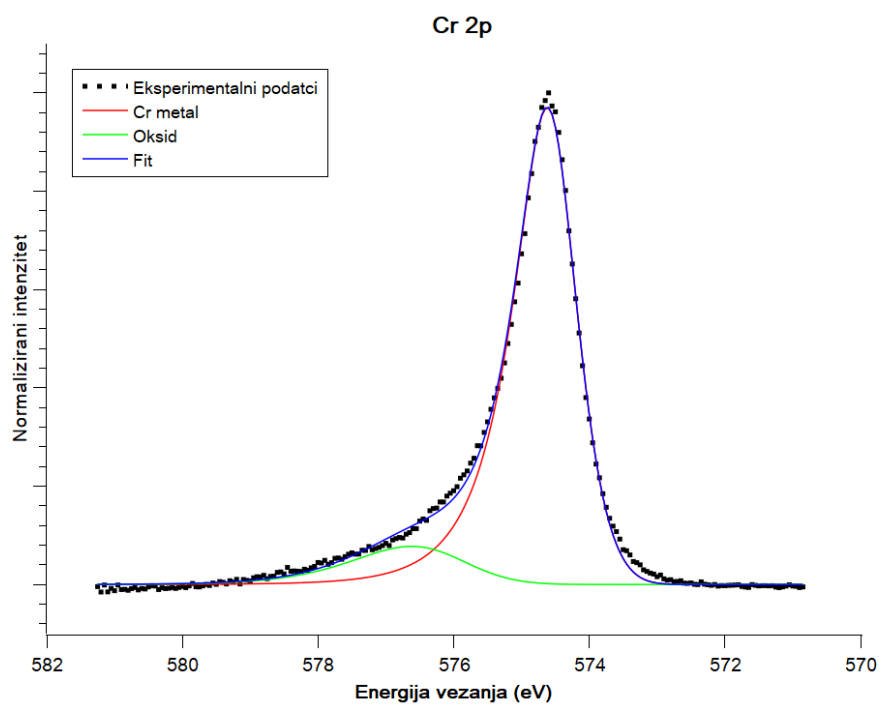
$$f(E) = f(L*G) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E') G(E - E') dE'. \quad (4-5)$$

Primjena ovog modela za prilagodbu eksperimentalnih krivulja se preporučuje ako je rezolucija spektrometra dovoljna da npr. možemo precizno razlikovati karakteristične širine Gaussovog i Lorentzovog doprinosa [6]. Kao primjer fotoemisije s unutrašnjih orbitala metala, na slikama 4.2. i 4.3. prikazani su XPS spektri nikla i kroma, snimljeni oko 2p atomskog nivoa, respektivno. Površina metalnih uzoraka je, prije XPS analize, očišćena izlaganjem ionima  $Ar^+$ , kako bi se uklonili oksidi i nečistoće s površine uzorka. Na osi apcisa označena je energija vezanja elektrona u elektronvoltima (eV), a na osi ordinata prikazan je normalizirani intenzitet spektra. Na slici 4.2. primarni vrh je dobro definiran i predstavlja Ni 2p<sub>3/2</sub> liniju te ukazuje na metalno stanje nikla (crvena boja). Manji satelitski vrh, na višoj energiji vezanja u odnosu na glavnu liniju, identificiran je kao plazmowski vrh koji je rezultat kolektivnih oscilacija elektrona unutar metala [7]. Na slici 4.3. Cr 2p<sub>3/2</sub> linija pokazuje dominantan vrh koji odgovara stanju metalnog kroma (crvena boja). Manji vrh prisutan u spektru pripisuje se zaostalom kromovom oksidu (zeleno boja), što ukazuje na nepotpuno čišćenje površine. Puna plava linija ("Fit") je ukupni numerički fit koji replicira eksperimentalne podatke, a predstavlja kombinaciju svih

pojedinačnih doprinosa različitih oksidacijskih stanja kroma (“Cr metal” i “Oksid”). Parametri prilagodbe za prikazane spektre uključuju energetske položaje vrhova, punu širinu na pola maksimuma (FWHM) i asimetriju, a prikazani su u tablici 4.1.



Slika 4.2. Fotoemisijski spektar očišćenog uzorka nikla oko Ni 2p atomske orbitale.



Slika 4.3. Fotoemisijski spektar kromovog uzorka oko Cr 2p atomske orbitale.

Tablica 4.1. Parametri numeričke prilagodbe spektara prikazanih na slikama 4.2. i 4.3.

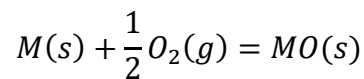
|               | Ni 2p <sub>3/2</sub> | Ni plazmon | Cr 2p <sub>3/2</sub> | Cr oksid |
|---------------|----------------------|------------|----------------------|----------|
| Pozicija / eV | 852.5214             | 858.3214   | 574.6201             | 576.6201 |
| FWHM / eV     | 1.17242              | 2.22957    | 1.13495              | 2.04291  |
| Asimetrija    | - 0.075              | 0          | - 0.1                | 0        |

Međudjelovanje između instrumentalne rezolucije i intrinzične fizikalne prirode fotoemisijskog procesa igra ključnu ulogu u oblikovanju izmjerenih XPS vrhova. Asimetrija u XPS spektrima metala proizlazi iz spoja fizikalnih procesa pri fotoemisiji pri kojima se energija fotoelektrona najčešće utroši na dodatne eksitacije u materijalu koji su posljedica velikog broja vodljivih elektrona u metalu. Razumijevanje ovih procesa u različitim sustavima, te kvantitativna analiza, korištenjem matematičke prilagodbe, omogućuje istraživačima da dekonstruiraju promatrane linije i steknu duboke uvide o fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala koji se proučava.

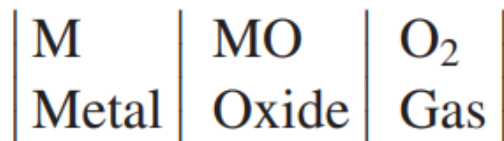
## 5. MEHANIZMI OKSIDACIJE

U ovom poglavlju opisani su mehanizmi koji opisuju prijenos iona i elektrona kroz sloj oksida koji narasta na površini metala, koristeći tipične primjere poluvodičkih oksida n i p-tipa. Koristeći ove koncepte, prikazan je klasičan Wagnerov mehanizam koji opisuje stopu oksidacije metala, koja je kontrolirana difuzijom iona kroz sloj oksida, pri čemu je parabolička stopa oksidacije povezana s temeljnim svojstvima kao što su ionska i elektronska vodljivost oksida i njihova ovisnost o kemijskom potencijalu metala ili oksida. Također će biti prikazani mehanizmi oksidacije koji slijede linearnu ili logaritamsku ovisnost stope oksidacije o vremenu izlaganja metala kisiku.

Kada metal (M) reagira s plinom kisika (O), nastaje produkt reakcije - oksid (MO).



Ovaj produkt djeluje kao barijera između početnih reaktanata, kao što je prikazano na shemi 5.1.



Shema 5.1. [8].

Da bi se reakcija nastavila, ioni metal moraju prijeći ovu barijeru da bi stupili u interakciju s kisikom ili obrnuto. Načini na koje reaktanti premošćuju oksidni sloj ključni su za razumijevanje procesa visokotemperaturne oksidacije. Isti mehanizmi su odgovorni za stvaranje i rast sulfida i drugih kemijskih spojeva na površini metala [8].

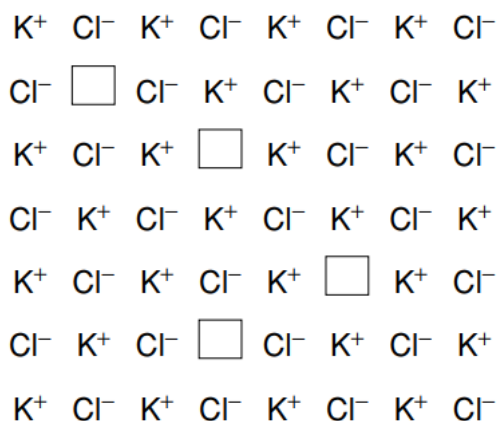
### 5.1. Transportni mehanizmi

Budući da su svi metalni oksidi i sulfidi ionske prirode, nije praktično razmatrati prijenos atoma neutralnih metala ili nemetala kroz oksidni (sulfidni) sloj. Mehanizmi koji opisuju transport iona kroz ionske čvrste tvari se mogu podijeliti na one koji se odnose na stehiometrijske kristale i one koji opisuju ponašanje nestehiometrijskih kristala. Iako mnogi

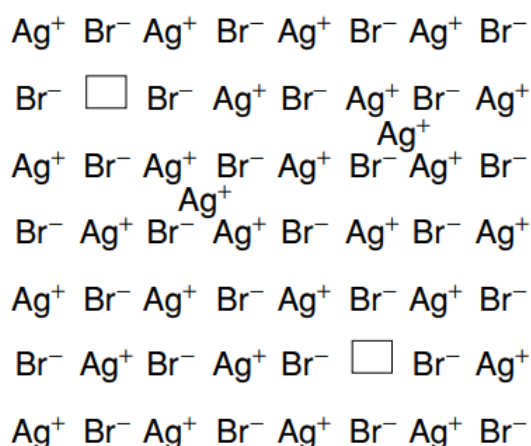
spojevi pripadaju jednoj ili drugoj skupini, većina defekata je u određenoj mjeri prisutna u svim spojevima, ali u mnogim materijalima prevladavaju određene vrste defekata [8].

## 5.2. Visoko stehiometrijski ionski spojevi

U visoko stehiometrijskim ionskim spojevima prevladavaju defekti poput Schottkyjevih ili Frenkelovih defekata. Schottkyjeve defekte karakterizira ekvivalentan broj praznina na kationskim i anionskim podreškama, što omogućuje pokretljivost i anionima i kationima, te su najčešće prisutni u alkalijskim halidima poput KCl (slika 5.2.). Suprotno tome, Frenkelove defekte, koji su često prisutni u srebrnim halidima kao što je AgBr (slika 5.3.), karakteriziraju praznine u kationskoj podrešetki i kationski intersticijski atomi, čineći samo kation pokretljivim.



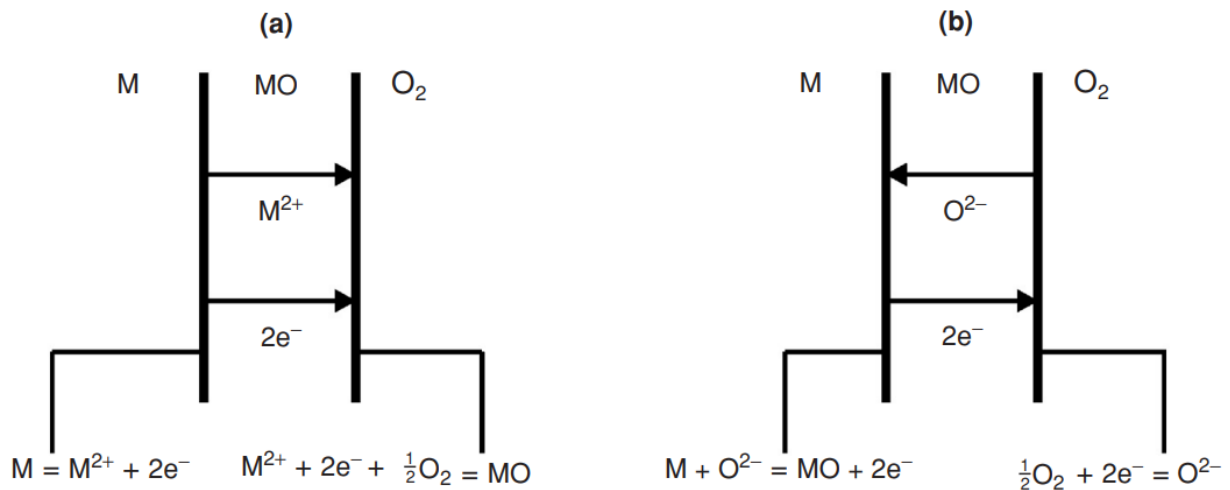
Slika 5.2. Schottkyjevi defekti u KCl [8].



Slika 5.3. Frenkelovi defekti u AgBr [8].

Ipak, opisani defekti ne mogu u potpunosti razjasniti transport u materijalu tijekom oksidacijske reakcije, jer ne osiguravaju mehanizam za migraciju elektrona, koji je neophodan za

nastavak oksidacije. Razlika između migracije kationa i aniona je prikazana na slici 5.4., pri čemu transport kationa dovodi do rasta oksida na granici oksidnog sloja i plina, a migracija aniona dovodi do oksidacije na granici metala i oksidnog sloja (slika 5.4.). Da bismo razumjeli istovremeni transport iona i elektrona, nužno je pretpostaviti da su spojevi koji nastaju tijekom oksidacije nestehiometrijski [8].



Slika 5.4. Oksidacijski procesi: a) transport kationa i b) transport aniona [8].

### 5.3. Nestehiometrijski ionski spojevi

Nestehiometrijski ionski spojevi, kao što je cinkov oksid (ZnO), pokazuju odstupanja od svog idealnog omjera atoma metala i nemetala pri čemu je očuvana električna neutralnost materijala, što se često pripisuje promjenjivoj valenciji kationa. U ZnO nestehiometrijski omjer Zn i O atoma najčešće je popraćen s prisutnošću intersticijskih kationa, što dovodi do električne vodljivosti kationa i slobodnih elektrona u materijalu. Ovaj fenomen je predstavljen stvaranjem dvostruko i jednostruko nabijenih Zn intersticijskih iona, kao što je prikazano u izrazima (5-1) i (5-2),



Ovi spojevi se klasificiraju kao poluvodiči, pokazujući ili n-tip vodljivosti ili vođenje struje upravljano ionima, ovisno o tome jesu li nosioci naboja negativno nabijeni elektroni ili

pozitivno nabijeni kationi. Istraživanja električne vodljivosti ZnO u odnosu na parcijalni tlak kisika otkrila su složeno međudjelovanje različitih defektnih mehanizama, pri čemu su dobiveni sljedeći empirijski izrazi:

$$C_{Zn_i} \propto konst. p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}, \quad (5 - 3)$$

$$C_{e'} \propto konst. p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}, \quad (5 - 4)$$

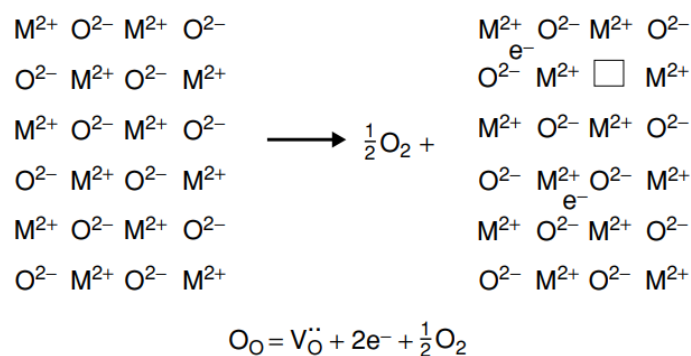
koji pokazuju odnos između koncentracije defekata u materijalu parcijalnog tlaka kisika [8].

#### 5.4. Manjak atoma nemetala

Manjak atoma nemetala doprinosi nastajanju n-tipa vodljivosti u poluvodičima. To se može prikazati nastajanjem kisikovih praznina u matrici materijala i stvaranjem plinovitog kisika koji napušta površinu materijala (slika 5.5.). Na ovaj način nastaje prazno mjesto u anionskoj podrešetci uz dobivanje slobodnih elektrona u vodljivom pojasu, kao što je predstavljeno jednadžbom:



Ove kisikove praznine mogu uhvatiti elektrone iz vodljivog pojasa, čime mogu nastati dvostruko i jednostruko nabijene praznine, kao i električki neutralne praznine. Relativni pozitivni naboj na mjestu gdje nedostaje ion u rešetci tada se smanjuje.



Slika 5.5. Stvaranje MO s manjkom atoma kisika, uz nastajanje kisikovih praznina i slobodnih elektrona [8].

Iz odnosa između koncentracija anionskih praznina i elektrona u vodljivom pojasu može se izvesti ovisnost električne vodljivosti  $\kappa$  o parcijalnom tlaku kisika. Ona je dana s jednadžbama

(5-6), (5-7), i (5-8) za dvostruko nabijene, jednostruko nabijene i neutralne praznine, respektivno:

$$\kappa \propto C_{e'} \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}, \quad (5-6)$$

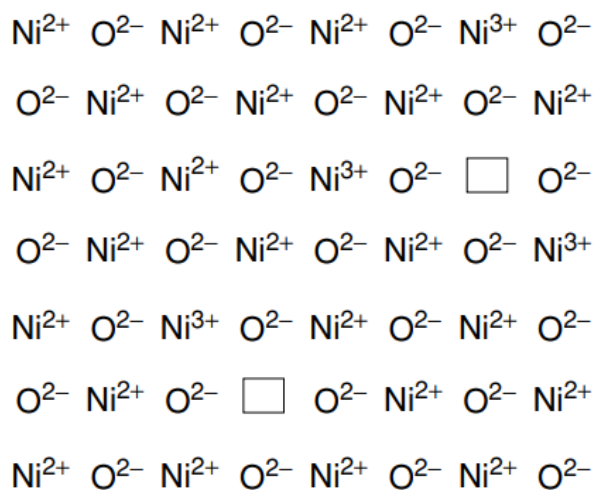
$$\kappa \propto C_{e'} \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}, \quad (5-7)$$

$$\kappa \propto C_{e'}. \quad (5-8)$$

Parcijalni tlak kisika ima negativnu potenciju u ovim jednadžbama, što je zajednička značajka svih poluvodiča n-tipa. Nasuprot tome, poluvodiči p-tipa vode električnu struju pomoću pozitivnih nosioca naboja, što je rezultat manjka atoma metala ili viška atoma nemetala [8].

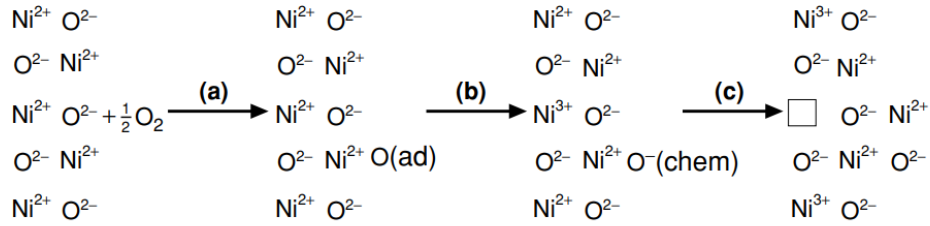
## 5.5. Manjak atoma metala

Manjak atoma metala dovodi do stvaranja p-tipa poluvodiča, karakteriziranih kationskim prazninama i šupljinama, kao što je prikazano na slici 5.6., primjeru NiO.



Slika 5.6. Tipični p-tip poluvodiča s manjkom atoma metala - NiO s kationskim prazninama i pozitivnim šupljinama [8].





**Slika 5.7. Formiranje poluvodiča p-tipa s kationskim prazninama i pozitivnim šupljinama ugradnjom kisika u "savršenu" rešetku. (a) Adsorpcija:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) = \text{O} (\text{ad})$ ; (b) kemisorpcija:  $\text{O} (\text{ad}) = \text{O}^- (\text{kem}) + h^+$ ; (c) ionizacija:  $\text{O}^- (\text{kem}) = \text{O}_\text{O} + V_\text{N} + h^+$ . Ukupna reakcija  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + V_\text{N} + Zh^+$  [8].**

Svojstvo metalnih iona, posebno prijelaznih metala, da postoje u različitim valentnim stanjima olakšava stvaranje kationskih praznina. Bliske vrijednosti energija različitih valentnih stanja nikla, kao što je slučaj s NiO, omogućuju prijenos elektrona između  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{3+}$ , stvarajući šupljine u elektronskoj strukturi materijala. Formiranje ovakve defektne strukture prikazano je na slici 5.7. Ovaj proces se može predstaviti jednadžbom:



pri čemu su ravnotežne koncentracije šupljina i niklovih praznina povezane s relacijom:

$$C_h^2 C_{V''_{\text{Ni}}} \approx p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad (5-10)$$

što dovodi do odnosa između koncentracije šupljina i parcijalnog tlaka kisika kao što je prikazano u jednadžbi:

$$C_h = \text{const.} p_{\text{O}_2}^{1/6}. \quad (5-11)$$

Na električnu vodljivost utječe koncentracija šupljina, koja varira sa šestim korijenom parcijalnog tlaka kisika. Do odstupanja dolazi kada se kationska praznina veže sa šupljinom, mijenjajući relaciju u:

$$C_h = \text{const.} p_{\text{O}_2}^{1/4}, \quad (5-12)$$

što je eksperimentalno potvrđeno u slučaju NiO. Prijelaz između dvostruko i jednostruko nabijenih praznina se događa pri različitim parcijalnim tlakovima kisika, što utječe na električnu vodljivost materijala.

Intrinzični poluvodiči, čak i uz blisku stehiometriju aniona i kationa, mogu imati veliku električnu vodljivost neovisnu o parcijalnom tlaku kisika, što se pripisuje dominaciji elektronskih defekata u odnosu na ionske [8].

## 5.6. Stopa oksidacije

Wagner je razvio teoriju o visokotemperaturnoj oksidaciji metala fokusirajući se na slučajeve u kojima je difuzija iona glavni čimbenik koji određuje stopu (brzinu) reakcije. Prema ovom modelu da bi došlo do oksidacije s reaktantima (metal i kisik) odvojenim produktom reakcije (oksidni sloj), moraju postojati procesi ionskog i elektronskog prijenosa kroz oksid, zajedno s reakcijama ionizacije na granici faza i naknadnim stvaranjem novog oksida [8].

Prije nego što nastavimo s izvođenjem Wagnerovih izraza, bit će predstavljene najvažnije značajke mehanizma oksidacije kontrolirane difuzijom.

## 5.7. Glavne značajke mehanizma oksidacije kontrolirane difuzijom

Pri proučavanju visokotemperaturne oksidacije najvažnije je razumijevanje čimbenika koji upravljaju stopom (brzinom) oksidacije. Ključni mehanizam je difuzija, posebno transport kationa preko oksidnog sloja. Ova pojednostavljena analiza usredotočuje se na ovaj kationski transport, istražujući njegov utjecaj na stopu oksidacije. Ovaj model polazi od dvije osnovne pretpostavke:

1. Brzina oksidacije je u najvećoj mjeri kontrolirana kationskim transportom kroz rastući oksidni sloj.
2. Uspostavljena je termodinamička ravnoteža na svakoj granici — to uključuje granice između metala i oksida, kao i između oksida i okoline.

Uz ove pretpostavke tok kationa iz metalnog dijela prema površini dan je s jednadžbom:

$$j_{M^{2+}} = -j_{V_M} = D_{V_M} \frac{C_{V_M}'' - C_{V_M}'}{x}, \quad (5-13)$$

gdje  $D_{V_M}$  označava koeficijent difuzije za kationske praznine,  $x$  označava debljinu oksidnog sloja,  $C_{V_M}'$  i  $C_{V_M}''$  su koncentracije praznina na granicama metal - oksid i oksid - plin respektivno.

Uzimajući u obzir konstantnu razliku u koncentracijama praznina (zbog termodinamičke ravnoteže na svakoj granici), možemo odrediti brzinu kojom se oksidni sloj povećava tijekom vremena:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x}, \text{ gdje je } k' = D_{V_M} \frac{c_{V_M}'' - c_{V_M}'}{V_{ox}}, \quad (5-14)$$

gdje je  $V_{ox}$  molarni volumen oksida. Iz ove relacije slijedi zakon parabolične stope rasta oksidnog sloja:

$$x^2 = 2k't. \quad (5-15)$$

Nadalje, značajan je odnos između koncentracije kationskih praznina i parcijalnog tlaka kisika:

$$C_{V_M} = \textit{konst.} \cdot p_{O_2}. \quad (5-16)$$

Iz ove relacije je moguće predvidjeti ovisnost konstante parabolične stope rasta u odnosu na parcijalni tlak kisika:

$$k' \propto [(p_{O_2}'')^{1/n} - (p_{O_2}')^{1/n}], \quad (5-17)$$

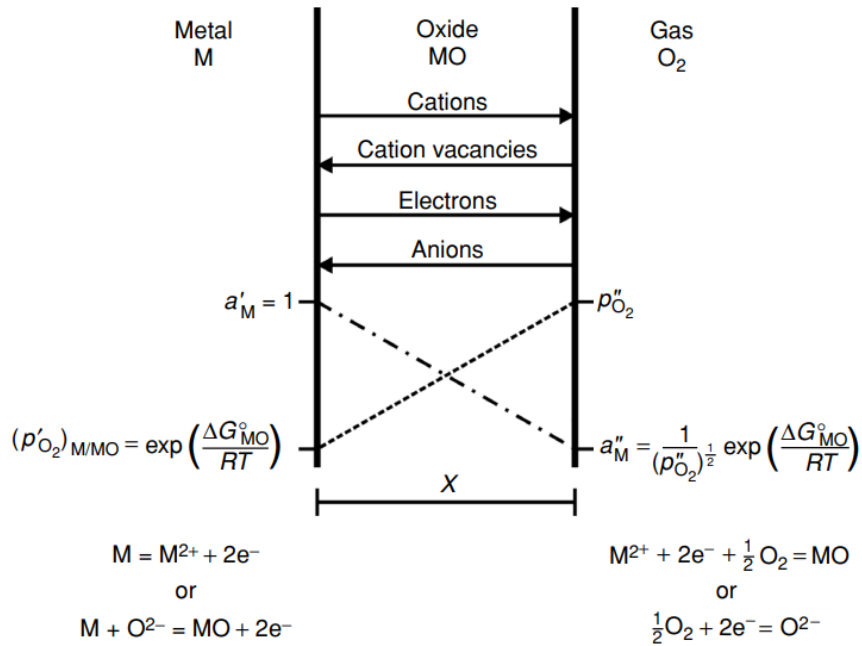
$p_{O_2}'$  je često zanemariv u usporedbi s  $p_{O_2}''$  pa se izraz (5-17) pojednostavljuje na:

$$k' \propto (p_{O_2}'')^{1/n}. \quad (5-18)$$

Mehanizam oksidacije kontroliran difuzijom daje važne uvide na način kako transport metalnih iona preko oksidnog sloja utječe na brzinu oksidacije. Izvedeni odnosi, posebice zakon parabolične stope rasta, predstavljaju temelj za razumijevanje visokotemperaturne oksidacije metala [8].

## 5.8. Wagnerova teorija oksidacije

Wagnerova teorija se temelji na nekoliko pretpostavki o oksidnom sloju i procesu oksidacije. Pretpostavlja se da je oksidni sloj kompaktan, dobro prijanja i uspostavlja termodinamičku ravnotežu na granici metal - oksidni sloj i plin - oksidni sloj. Migracija iona ili elektrona preko oksida je proces koji određuje brzinu reakcije. Slika 5.8. shematski prikazuje sažetak spomenutih pretpostavki.



Slika 5.8. Dijagram formiranja oksidnog sloja prema Wagnerovom modelu [8].

Zbog termodinamičke ravnoteže, gradijenti koncentracije metalnih i nemetalnih iona su uspostavljeni preko oksidnog sloja. To uzrokuje migriranje metalnih i kisikovih iona u suprotnim smjerovima, stvarajući električno polje preko sloja. Ovo polje osigurava stabilne tokove transporta kationa, aniona i elektrona, održavajući električnu neutralnost preko oksidnog sloja.

Zbog posjedovanja električnog naboja, ioni će reagirati na gradijente kemijskog i električnog potencijala, koji zajedno uzrokuju transport iona preko oksidnog sloja. Na česticu,  $i$ , koja posjeduje naboj,  $Z_i$ , koja se nalazi u gradijentu kemijskog potencijala  $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$  i gradijentu električnog potencijala  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  djeluje sila dana s  $(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x})$  J mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> odnosno:

$$\frac{1}{N_A} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \text{ J čestica}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \quad (5-19)$$

gdje je  $N_A$  Avogadrov broj, a  $F$  Faradayeva konstanta izražena u kulonima.

Zbog toga čestica dobiva driftnu brzinu (izraženu u cm/s):

$$v_i = -\frac{B_i}{N_A} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (5-20)$$

gdje je  $B_i$  mobilnost, definirana kao prosječna brzina drifta po jedinici sile, a izražava se u jedinicama cm<sup>2</sup> J<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Tok čestica je tada dan s izrazom:

$$j_i = C_i v_i = -\frac{C_i B_i}{N_A} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad (5-21)$$

gdje je  $C_i$  koncentracija čestica izražena u jedinicama  $\text{mol cm}^{-3}$ .

Mobilnost čestica možemo povezati s vodljivošću  $\kappa_i$  i koeficijentom difuzije  $D_i$ :

$$k_B T B_i = D_i = \frac{RT \kappa_i}{C_i (Z_i F)^2}, \quad (5-22)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Ukoliko iz relacije (5-22) izrazimo mobilnost pomoću vodljivosti i uvrstimo dobiveni izraz u relaciju (5-21), dobivamo jednadžbu koja se koristi za opisivanje toka kationa, aniona ili elektrona kroz oksidni sloj:

$$j_i = -\frac{\kappa_i}{Z_i^2 F^2} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right). \quad (5-23)$$

Wagnerov model uključuje transport kationa, aniona i elektrona. Međutim, većina oksida i sulfida pokazuje visoku elektronsku mobilnost, dok su mobilnosti kationskih i anionskih vrsta obično nekoliko redova veličine manje. Stoga je, u nekim slučajevima, moguće zanemariti njihovu migraciju.

Ako sa  $Z_c$  i  $Z_e$  označimo naboje kationa i elektrona, respektivno, dobivamo pripadne tokove:

$$j_c = -\frac{\kappa_c}{Z_c^2 F^2} \left( \frac{\partial \mu_c}{\partial x} + Z_c F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (5-24)$$

$$j_e = -\frac{\kappa_e}{Z_e^2 F^2} \left( \frac{\partial \mu_e}{\partial x} + Z_e F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right). \quad (5-25)$$

Koristeći uvjet za električnu neutralnost  $Z_c j_c + Z_e j_e = 0$ , moguće je izraziti  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  kao:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{F(\kappa_c + \kappa_e)} \left( \frac{\kappa_c}{Z_c} \frac{\partial \mu_c}{\partial x} + \frac{\kappa_e}{Z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right). \quad (5-26)$$

Uvrštavajući izraz (5-26) u jednadžbu (5-23) te uz  $Z_e = -1$  dobivamo izraz za tok kationa:

$$j_c = -\frac{\kappa_c \kappa_e}{Z_c^2 F^2 (\kappa_c + \kappa_e)} \left( \frac{\partial \mu_c}{\partial x} + Z_c \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right). \quad (5-27)$$

Ionizacijom metalnog atoma ( $M^{Z_c+}$ ), dobivamo  $Z_c$  slobodnih elektrona pa u stanju ravnoteže imamo:

$$\mu_M = \mu_c + Z_c \mu_e. \quad (5-28)$$

Iz izraza (5-27) i (5-28), dobiva se relacija:

$$j_c = -\frac{\kappa_c \kappa_e}{Z_c^2 F^2 (\kappa_c + \kappa_e)} \frac{\partial \mu_M}{\partial x}. \quad (5-29)$$

Jednadžba (5-29) daje izraz za tok kationa na bilo kojem položaju u oksidnom sloju, gdje su  $\kappa_c, \kappa_e$  i  $\frac{\partial \mu_M}{\partial x}$  trenutne vrijednosti na promatranom mjestu. Budući da se ove vrijednosti mogu mijenjati s položajem unutar oksidnog sloja, potrebno je integrirati jednadžbu (5-29) kako bismo definirali  $j_c$  kao funkciju debljine sloja i kemijskog potencijala na granici metal - oksid,  $\mu'_M$  i oksid - plin  $\mu''_M$ .

Za faze sa malim stehiometrijskim odstupanjima, može se pretpostaviti da je  $j_c$  neovisan o  $x$ , te vrijedi:

$$j_c \int_0^x dx = -\frac{1}{Z_c^2 F^2} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\kappa_c \kappa_e}{\kappa_c + \kappa_e} \partial \mu_M, \quad (5-30a)$$

$$j_c = -\frac{1}{Z_c^2 F^2 x} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\kappa_c \kappa_e}{\kappa_c + \kappa_e} \partial \mu_M \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}). \quad (5-30b)$$

Koristeći uvjet za električnu neutralnost dobije se:

$$j_e = -\frac{1}{Z_c F^2 x} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\kappa_c \kappa_e}{\kappa_c + \kappa_e} \partial \mu_M \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}). \quad (5-31)$$

Ako je koncentracija metala u oksidnom sloju  $C_M$  (u jedinicama  $\text{mol cm}^{-3}$ ) tada se tok kationa može izraziti jednadžbom:

$$j_c = C_M \frac{dx}{dt}, \quad (5-32)$$

gdje je  $x$  debljina oksidnog sloja.

Parabolički zakon stope oksidacije obično se izražava jednadžbom (5-14), gdje je  $k'$  konstanta paraboličke stope oksidacije dana u jedinicama  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Usporedbom jednadžbi (5-30), (5-32), i (5-14), konstanta paraboličke stope oksidacije dana je jednadžbom:

$$k' = -\frac{1}{Z_c^2 F^2 C_M} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\kappa_c \kappa_e}{\kappa_c + \kappa_e} \partial \mu_M. \quad (5-33)$$

U slučaju kada su anioni pokretljiviji od kationa dobivamo:

$$k' = -\frac{1}{Z_a^2 F^2 C_x} \int_{\mu'_x}^{\mu''_x} \frac{\kappa_a \kappa_e}{\kappa_a + \kappa_e} \partial \mu_x, \quad (5-34)$$

gdje je  $\kappa_a$  parcijalna električna vodljivost aniona, a  $X$  označava nemetal, najčešće kisik ili sumpor. Kako su električne vodljivosti kationa ili aniona zanemarivo male u odnosu na vodljivost elektrona dobivamo:

$$k' = \frac{1}{Z_c^2 F^2 C_M} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \kappa_c \partial \mu_M \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}), \quad (5-35)$$

$$k' = \frac{1}{Z_a^2 F^2 C_x} \int_{\mu'_x}^{\mu''_x} \kappa_a \partial \mu_x \text{ (cm}^2 \text{s}^{-1}\text{)}, \quad (5-36)$$

Koristeći izraze (5-22), (5-35) i (5-36) dobije se:

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} D_M \partial \mu_M \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}, \quad (5-37)$$

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu'_x}^{\mu''_x} D_x \partial \mu_x \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}, \quad (5-38)$$

gdje su  $D_M$  i  $D_x$  koeficijenti difuzije za metal, M, odnosno za nemetal, X, kroz oksidni sloj.

Jednadžbe (5-37) i (5-38) odnose se na mjerljive varijable, uz pretpostavku da koeficijent difuzije ovisi o kemijskom potencijalu uključenih vrsta. Izračunavanje konstante paraboličke stope oksidacije zahtijeva poznavanje ovog koeficijenta, ali takvi podaci su često nedostupni. Izravno mjerenje konstante stope oksidacije općenito je jednostavnije od dobivanja podataka o difuziji. Stoga ona predstavlja osnovni parametar Wagnerove analize u opisu mehanizma visokotemperaturne oksidacije. U daljnjem razmatranju ćemo primijeniti Wagnerovu teoriju za okside n-tipa i p-tipa u kojima je dominantni transport kationa. Prvu skupinu predstavlja ZnO koji nastaje oksidacijom cinka. Najčešći defekti u strukturi ZnO su intersticijski ioni cinka i slobodni elektroni, što predstavljamo i jednadžbama:



Predviđeno je da se parcijalna vodljivost intersticijskih iona cinka mijenja s njihovom koncentracijom  $i$ , posljedično, s parcijalnim tlakom kisika. Za ZnO su uočena mala odstupanja od stehiometrije, što omogućuje određena pojednostavljenja u jednadžbama. Korištenjem relacija opisanim Wagnerovom teorijom dolazimo do dva izraza za konstantu parabolične stope oksidacije za cinkov oksid ( $k'_{\text{ZnO}}$ ), dana kao:

$$k'_{\text{ZnO}} = -\text{konst.}'' \left[ \left( \frac{1}{p'_{\text{O}_2}} \right)^{1/6} - \left( \frac{1}{p''_{\text{O}_2}} \right)^{1/6} \right]. \quad (5-41)$$

I alternativno,

$$k'_{\text{ZnO}} = -\text{konst.}'' \left[ \left( \frac{1}{p'_{\text{O}_2}} \right)^{1/4} - \left( \frac{1}{p''_{\text{O}_2}} \right)^{1/4} \right]. \quad (5-42)$$

Ove jednadžbe impliciraju da će, općenito, konstanta paraboličke stope oksidacije za cink biti gotovo neovisna o vanjskom primijenjenom parcijalnom tlaku kisika, bez obzira na relativno veliku koncentraciju različitih intersticijskih iona cinka.

U procesu oksidacije kobalta u CoO, kobaltov monoksid se ponaša kao p-tip poluvodiča s

manjkom atoma metala, što rezultira stvaranjem kationskih praznina i šupljina:

$$\frac{1}{2} O_2 = O_O + V'_{Co} + h. \quad (5-43)$$

Zanemarujući nečistoće u materijalu i intrinzične elektronske defekte, uz pretpostavku stehiometrijske strukture i električne neutralnosti, dobivamo:

$$C_{V'_{Co}} = C_h \propto p_{O_2}^{1/4}, \quad (5-44)$$

i stoga je parcijalna vodljivost kationa dana s jednačom:

$$\kappa_{Co} \propto p_{O_2}^{1/4}. \quad (5-45)$$

Uvrštavanjem vodljivosti dane s izrazom (5-45) u jednačbu (5-35) i integracijom dobivamo relaciju za konstantu paraboličke stope oksidacije Co (kojim nastaje oksid CoO):

$$k'_{CoO} \propto \left[ (p''_{O_2})^{1/4} - (p'_{O_2})^{1/4} \right]. \quad (5-46)$$

Međutim, pod određenim uvjetima u kojima je vrijednost parcijalnog tlaka kisika u atmosferi ( $p''_{O_2}$ ) znatno viša nego na granici između Co i CoO ( $p'_{O_2}$ ), možemo pojednostaviti ovu jednačbu. Ovaj uvjet je ispunjen kada je brzina oksidacijske reakcije pretežno kontrolirana difuzijom, što osigurava da površinske reakcije ili prijenos kisika iz plinovite faze ne ograničavaju stopu oksidacije. Uz ove pretpostavke, jednačba (5-46) se pojednostavljuje:

$$k'_{CoO} \propto (p''_{O_2})^{1/4}. \quad (5-47)$$

Nastanak dvostruko nabijenih praznina kationa može se izraziti jednačom:



Ravnotežne koncentracije šupljina i kobaltonih praznina su povezane s relacijom:

$$C_{V''_{Co}} C_h^2 \sim p_{O_2}^{1/2}. \quad (5-49)$$

Ako su ovi defekti prevladavajući dobiva se da konstanta paraboličke stope za oksidaciju kobalta varira s parcijalnim tlakom kisika na način:

$$k'_{CoO} \propto (p''_{O_2})^{1/6}. \quad (5-50)$$

Eksperimentalna mjerenja pokazuju da u slučaju CoO model dvostruko nabijenih praznina



vrijedi do parcijalnog tlaka kisika oko  $10^{-5}$  mbar, dok za više tlakove prevladava model s jednostruko nabijenim kobaltovim prazninama. Dakle, u atmosferama s parcijalnim tlakom kisika znatno višim od  $10^{-5}$  mbar, očekuje se da će konstanta stope oksidacije varirati s  $p_{O_2}^{1/4}$ . Istraživanja provedena na različitim tlakovima i temperaturama ukazuju na prisutnost električki neutralnih praznina kationa u CoO, s vrijednostima nagiba u rasponu između 1/2 i 1/3 prikazanim na slici 5.9.

Električki neutralne praznine kationa formiraju se prema jednadžbi:

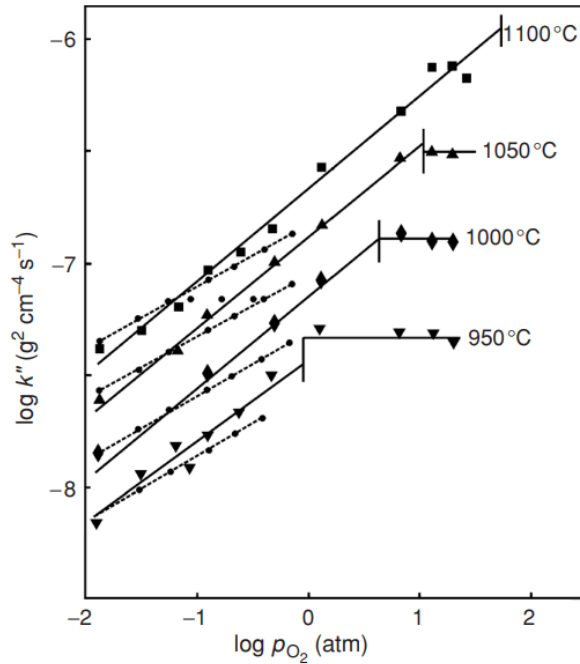


Praznine utječu na difuziju kationa te, ako električki neutralne kobaltove praznine predstavljaju većinu formiranih defekata u CoO, koeficijent difuzije kobalta i parbolična konstanta stope oksidacije varirati će u skladu s jednadžbama (5-52a) i (5-52b):

$$D_{Co} \propto p_{O_2}^{1/2}, \quad (5-52a)$$

$$k_{Co} \propto p_{O_2}^{1/2}. \quad (5-52b)$$

Na slici 5.9. vidimo da nakon što atmosferski potencijal kisika prijeđe razinu potrebnu za stvaranje  $Co_3O_4$ , na konstantu parboličke stope oksidacije ne utječe vanjski parcijalni tlak kisika, već ostaje fiksiran na granici CoO/ $Co_3O_4$ . Sloj  $Co_3O_4$ , koji raste sporije od sloja CoO, ima minimalan utjecaj na ukupnu kinetiku [8].



Slika 5.9. Varijacija konstante paraboličke stope oksidacije s parcijalnim tlakom kisika i temperaturom pri oksidaciji kobalta [8].

## 5.9. Zakon linearne stope oksidacije

Zakon linearne stope oksidacije odnosi se na određene uvjete u kojima se oksidacija metala odvija konstantnom brzinom, definiranom izrazom:

$$x = k_l t, \quad (5-53)$$

gdje  $x$  predstavlja debljinu oksidnog sloja. Ovaj se fenomen obično događa kada su procesi koji se odvijaju na granici faza odlučujući čimbenici brzine reakcije. Tijekom ranih faza procesa oksidacije, brzina oksidacije nije pod jakim utjecajem difuzije kroz oksidni sloj. Umjesto toga, fokus je na reakcijama koje se događaju na granici oksidnog sloja i plina, koje uključuju različite korake koji vode do ugradnje kisika u rešetku metala. Za neke oksidirajuće medije kao što su smjese CO-CO<sub>2</sub> prevladava kinetika konstantne brzine oksidacije. Studije pokazuju da je proces koji kontrolira brzinu u takvim reakcijama disocijacija CO<sub>2</sub> na CO i adsorbirani kisik na površini metala. Eksperimentalni rezultati pokazuju da je brzina oksidacije proporcionalna i molnom udjelu CO<sub>2</sub> i ukupnom tlaku plina [8].

## 5.10. Razrijeđene atmosfere

U razrijeđenim atmosferama, metali pokazuju konstantne brzine oksidacije. Hertz–Knudsen–Langmuirova jednačba, izvedena iz kinetičke teorije plinova, opisuje ovakav proces:

$$j_{O_2} = \alpha \frac{p_{O_2}}{(2\pi M_{O_2} RT)^{1/2}}, \quad (5-54)$$

gdje je  $p_{O_2}$  je parcijalni tlak kisika,  $M_{O_2}$  je molarna masa kisika,  $R$  je plinska konstanta,  $T$  je apsolutna temperatura,  $\alpha$  je koeficijent prijanjanja ( $\alpha$  ima maksimalnu vrijednost jedinice ukoliko se sve molekule kisika adsorbiraju i stupaju u reakciju s površinom metala). Prema tome, najveća moguća brzina oksidacije dana je za  $\alpha = 1$ . Također, iz izraza (5-54) je vidljivo da stopa oksidacije, uz konstantni parcijalni tlak kisika, ovisi obrnuto razmjerno s kvadratnim korijenom temperature [8].

## 5.11. Razrijeđeni plinovi

U okruženjima gdje metali reagiraju s razrijeđenim plinovima, molekule plina se brzo troše blizu površine metala. Daljnja oksidacija ovisi o difuziji molekula plina na površinu metala. Sloj plina uz metalnu površinu može se smatrati graničnim slojem debljine  $\delta$ . Ako koncentracije plina na površini metala  $i$  u unutrašnjosti (bulku) materijala izrazimo pomoću parcijalnih tlakova  $p_i''$  i  $p_i'$  tada se tok plina koji difundira u unutrašnjost metala može izraziti jednačbom:

$$j_i = -D_i \frac{p_i' - p_i''}{\delta}, \quad (5-55)$$

što ujedno predstavlja i maksimalnu moguću stopu oksidacije. U većini slučajeva, barem na početku reakcije, vrijednost  $p_i''$  je vrlo niska i može se zanemariti, što vodi na jednačbu:

$$j_i \approx -D_i \frac{p_i'}{\delta}, \quad (5-56)$$

tj. brzina reakcije izravno je proporcionalna s  $p_i'$ , parcijalnim tlakom plina u atmosferi [8].

## 5.12. Prijelaz s linearnog na parabolični zakon

U ranim fazama oksidacije, kada se na metalu formira tanki sloj oksida, uobičajena je kinetika konstantne brzine. Brza difuzija održava visoku aktivnost metala na granici između oksida i plina. Kako se reakcija nastavlja i oksidni sloj se širi, aktivnost metala na granici opada. Kada debljina oksidnog sloja postane dovoljno velika da transport iona preko njega postane

dominantan čimbenik u procesu oksidacije, stopa reakcije se pomiče s linearne na paraboličnu [8].

### 5.13. Logaritamski zakon brzine

U nekim slučajevima oksidacije metala, posebno na niskim temperaturama (do oko 400°C), početno stvaranje oksida je brzo, ali se zatim znatno usporava. Ovo ponašanje je u skladu s logaritamskim zakonom stope oksidacije predstavljenim jednadžbama:

$$x = k_{log} \log(t + t_0) + A \text{ (direktni logaritamski zakon),} \quad (5-57)$$

$$\frac{1}{x} = B - k_{il} \log t \text{ (inverzni logaritamski zakon),} \quad (5-58)$$

gdje su A, B,  $t_0$ ,  $k_{log}$  i  $k_{il}$  konstante pri danoj temperaturi.

Postoje različita tumačenja za ovo ponašanje:

**Adsorpcija:** Smatra se da je proces oksidacije kontroliran brzinom kojom se reaktivne tvari adsorbiraju na površini metala. Na početku procesa, kada je metalna površina izložena oksidirajućem plinu, dio plina se adsorbira na metalnu površinu. Nakon što dolazi do formiranja oksidnog sloja, brzina adsorpcije se smanjuje sve dok metalna površina u potpunosti ne bude prekrivena oksidom, što dovodi do znatno niže stope oksidacije [8].

**Prostorni naboj i električna polja:** Adsorpcija oksidirajućeg plina na površini oksida stvara snažno električno polje koje nazivamo prostorni naboj. Cabrera i Mott koriste ovaj koncept kako bi objasnili inverzni logaritamski zakon, pri čemu s povećanjem debljine oksidnog sloja, jakost ovog električnog polja opada, čime se usporava i brzina oksidacije [9].

**Kvantno-mehaničko tuneliranje:** Mehanizam direktne logaritamske stope oksidacije se, također, objašnjava kvantno-mehaničkim tuneliranjem elektrona, posebno kada je oksidni sloj tanak. Ova teorija sugerira da bi kretanje elektrona moglo biti korak koji ograničava brzinu tijekom početnih faza oksidacije.

**Nejednoliki transportni putovi:** Jedno od mogućih objašnjenja logaritamskog mehanizma narastanja oksida sugerira da određeni putovi transporta iona (kao što su granice zrna) omogućuju brže kretanje iona. S vremenom se ti putovi blokiraju, usporavajući oksidaciju.

**Ostali čimbenici:** Dodatni čimbenici koji mogu pridonijeti ovakvom procesu oksidacije uključuju stvaranje metalnog oksida druge faze i utjecaj pora, koji bi mogli blokirati kretanje iona [8].

## 6. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Titan je poznat po svojoj otpornosti na koroziju, što se može pripisati njegovoj sposobnosti stvaranja stabilnog oksidnog sloja na površini metala. Razumijevanje kinetike stvaranja i evolucije oksidnog sloja ključno je za primjenu titana u mnogim područjima, od poluvodičke tehnologije do biokompatibilnih premaza [10]. U ovom radu koristimo XPS tehniku za praćenje promjena u elektronskoj strukturi na površini metalnog titana, koji je podvrgnut kontroliranom bombardiranju  $O_2^+$  ionima.

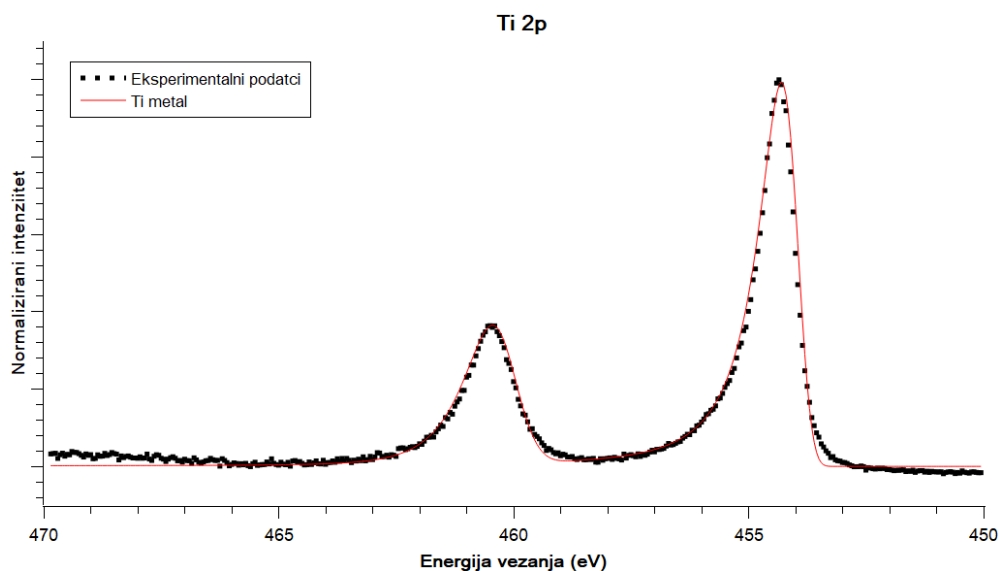
### 6.1. Eksperimentalni dio

Prije oksidacije, uzorak titana je bio mehanički poliran i očišćen acetonom u ultrazvučnoj kupelji. Oksidacija je provedena in situ, unutar ultravisoko vakuumske (UHV) komore XPS uređaja na sobnoj temperaturi (temperatura je iznosila 25 °C, kako je izmjereno unutar UHV komore). Ionski top (energetskog raspona od 0,5 - 5 keV) korišten je za površinsko čišćenje, kao i za oksidaciju uzorka. Prije oksidacije, površina metala je očišćena in situ s nekoliko ciklusa bombardiranja ionima  $Ar^+$  energije 2 keV (za ovakve uzorke ćemo koristiti naziv očišćeni uzorci). Očišćeni uzorci su bombardirani  $O_2^+$  ionima u različitim vremenskim intervalima u rasponu od 15 sekundi do 180 minuta. Implantacija kisika je izvedena snopom  $O_2^+$  iona energije 1 keV (što odgovara energiji 500 eV pojedinačnih O atoma jer se svaki 1 keV  $O_2^+$  ion nakon sudara s površinom raspada na dva kisikova atoma energije 500 eV) s tipičnom gustoćom struje od 2  $\mu A/cm^2$ . Kut između ionskog snopa i normale na površinu uzorka je iznosio 25°.

Fotoemisijski spektri snimljeni su pod UHV uvjetima (tlak u komori je iznosio približno  $10^{-7}$  Pa) pomoću instrumenta SPECS XPS, opremljenog s Phoibos MCD 100 analizatorom energije elektrona i monokromatskim izvorom rendgenskih zraka s anodom od aluminija (emitirano rendgensko zračenje s anode potječe od Al  $K_\alpha$  linije s energijom 1486,74 eV). Eksperimentalni fotoemisijski spektri analizirani su programom Unifit i numerički simulirani korištenjem funkcija koji su produkti Gauusovih i Lorentzovih (G-L) funkcija uz oduzimanje pozadine pomoću Shirleyeve metode, uzimajući u obzir asimetriju metalnog vrha. Podaci su analizirani kako bi se identificirali vrhovi koji odgovaraju metalnom Ti i njegovim oksidima: TiO,  $Ti_2O_3$  i  $TiO_2$ .

## 6.2. Rezultati i rasprava

Na slici 6.1. prikazan je XPS spektar očišćenog uzorka metalnog titana, snimljen oko Ti 2p atomskog nivoa. Na osi apcisa označena je energija vezanja elektrona u elektronvoltima (eV), pri čemu je prikazan raspon energije vezanja od 450 eV do 470 eV. Radi lakše usporedbe Ti 2p spektara, pripadni eksperimentalni spektri su normalizirani, tako da os ordinata prikazuje normalizirani intenzitet spektra. Na grafu su prikazana dva skupa podataka: crne točke ("Eksperimentalni podatci") predstavljaju eksperimentalna mjerenja, dok puna crvena linija, označena s "Ti metal", označava numerički fit koji odgovara metalnom titanu. Graf prikazuje dva izražena vrha, karakteristična za Ti 2p dublet - Ti 2p<sub>1/2</sub> vrh pri višoj energiji vezanja od 460.5 eV i Ti 2p<sub>3/2</sub> pik pri nižoj energiji vezanja od 454.3 eV. Ovi vrhovi su posljedica spin-orbitalnog cijepanja atomske 2p orbitale te su tipični za Ti 2p elektrone u XPS spektrima. Ti 2p<sub>3/2</sub> vrh je općenito većeg intenziteta od Ti 2p<sub>1/2</sub> vrha, što je u skladu s očekivanim ponašanjem za spektralne značajke 2p atomskih nivoa. Oba vrha u dubletu pokazuju asimetrično širenje linija prema višim energijama vezanja, karakteristično za fotoemisiju elektrona s unutrašnjih orbitala metalnih uzoraka. Asimetrija vrhova, njihovi energijski položaji i razmak između pikova u dubletu (Ti 2p<sub>3/2</sub> i Ti 2p<sub>1/2</sub> vrhovi su udaljeni za oko 6.15 eV), ukazuju da pripadni spektar odgovara metalnom titanu.



Slika 6.1. Fotoemisijski spektar očišćenog titanovog uzorka oko Ti 2p atomske orbitale.

Sa slike 6.1. je vidljivo da se Ti 2p spektar očišćenog uzorka može vrlo dobro dekonvoluirati korištenjem samo jednog dubleta, koji reprezentira metalni Ti. Prema tome

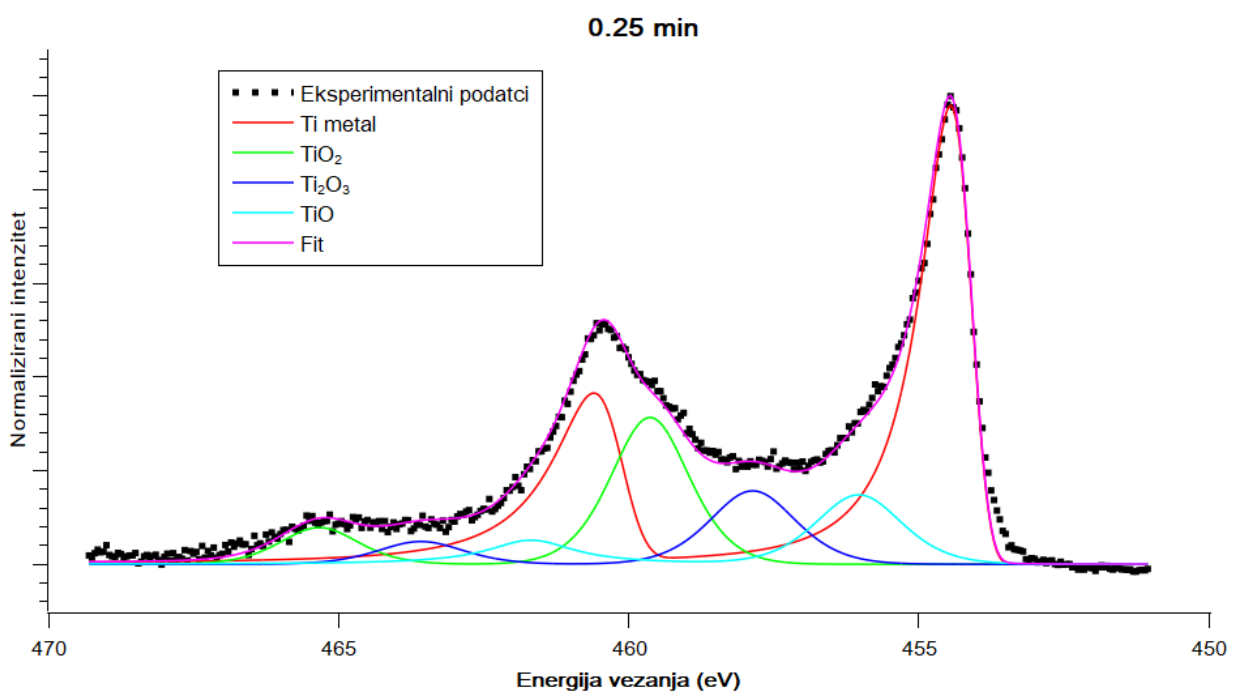
uzorak čija je površina očišćena od nečistoća izlaganjem niskoenergetskim  $\text{Ar}^+$  ionima, predstavlja dobru polazište za proučavanje oksidacije metalnog titana. Očišćeni uzorak je bio izložen bombardiranju s  $\text{O}_2^+$  ionima enerije 1 keV u različitim vremenskim intervalima od 15 sekundi do 180 minuta.

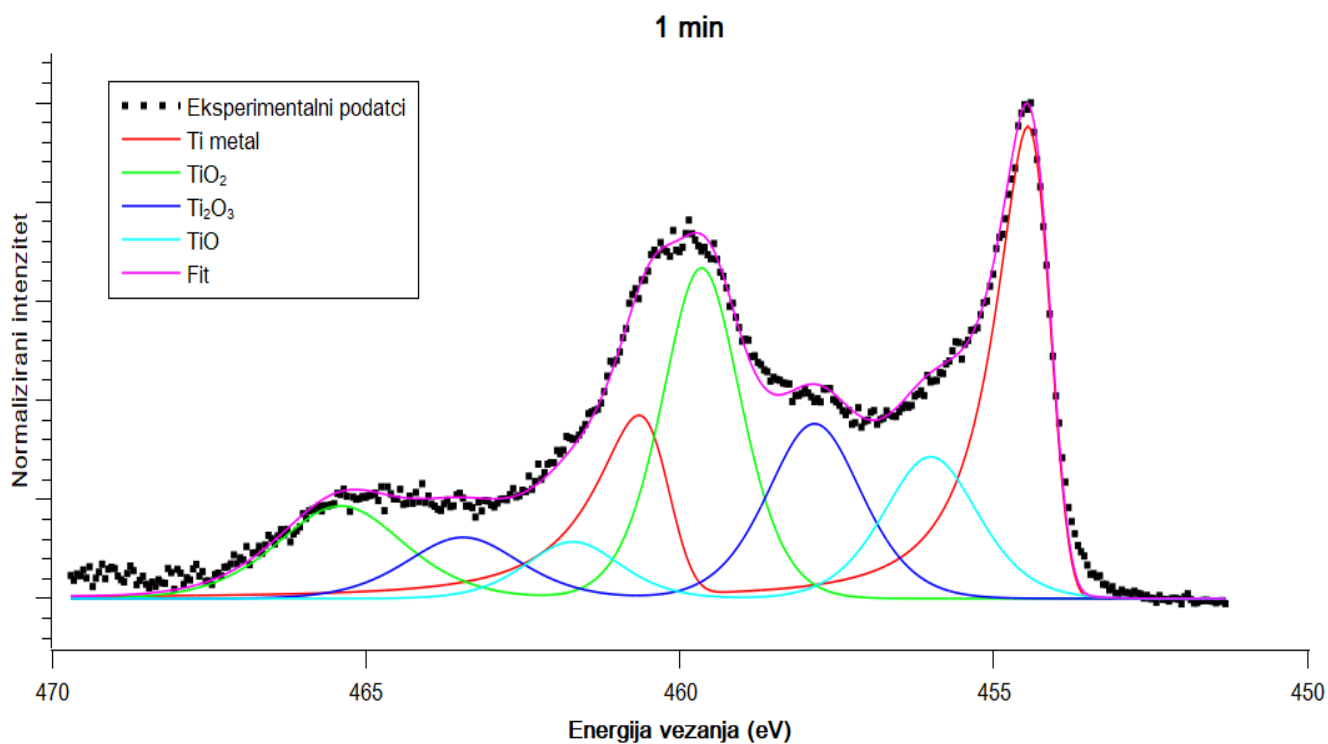
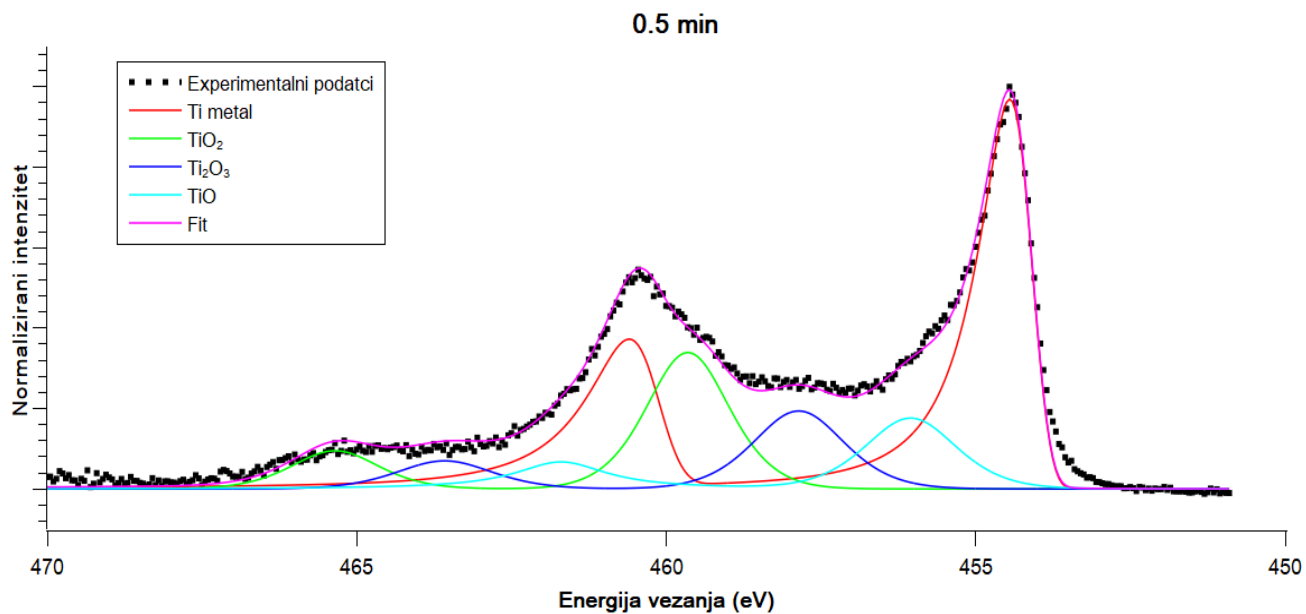
Na slici 6.2. prikazani su Ti 2p spektri bombardiranih uzoraka. Prikazani spektri sastoje se od nekoliko skupova podataka. Isprekidane crne točke ("Eksperimentalni podatci"), pokazuju eksperimentalno izmjerene XPS spektre oko Ti 2p atomskih stanja. Eksperimentalni podatci su numerički prilagođeni s četiri dubleta. Puna crvena linija ("Ti metal"), predstavlja doprinos metalnog titana cjelokupnom spektru, dok puna zelena linija (" $\text{TiO}_2$ ") odgovara doprinosu titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), u kojem je titan u svom najvišem oksidacijskom stanju (+4). Dobar numerički fit je bilo moguće načiniti uvođenjem dva dodatna dubleta. Puna plava linija (" $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ") predstavlja titan u (+3) oksidacijskom stanju, dok puna cijan linija ("TiO") predstavlja doprinos titanijevog monoksida (TiO), gdje je titan u (+2) oksidacijskom stanju. Dubleti koji odgovaraju titanovim oksidima su pomaknuti na više energije vezanja u odnosu na dublet koji reprezentira metalni Ti i nemaju asimetriju karakterističnu za XPS vrhove čistih metala. Također, energijski razmak Ti 2p<sub>3/2</sub> i Ti 2p<sub>1/2</sub> vrhova kod Ti oksida je nešto manji nego kod metalnog Ti i iznosi 5.6 - 5.7 eV. Parametri G-L krivulja korišteni za prilagodbu spektara uzoraka Ti bombardiranih s kisikom su navedeni u Tablici 6.1. Puna ružičasta linija ("Fit") je ukupni numerički fit koji pokušava replicirati eksperimentalne podatke, a predstavlja kombinaciju svih pojedinačnih doprinosa različitih oksidacijskih stanja titana. Ovo prilagođavanje je ključno za kvantificiranje udjela svakog oksidacijskog stanja prisutnog na površini nakon pojedinih intervala ionskog bombardiranja.

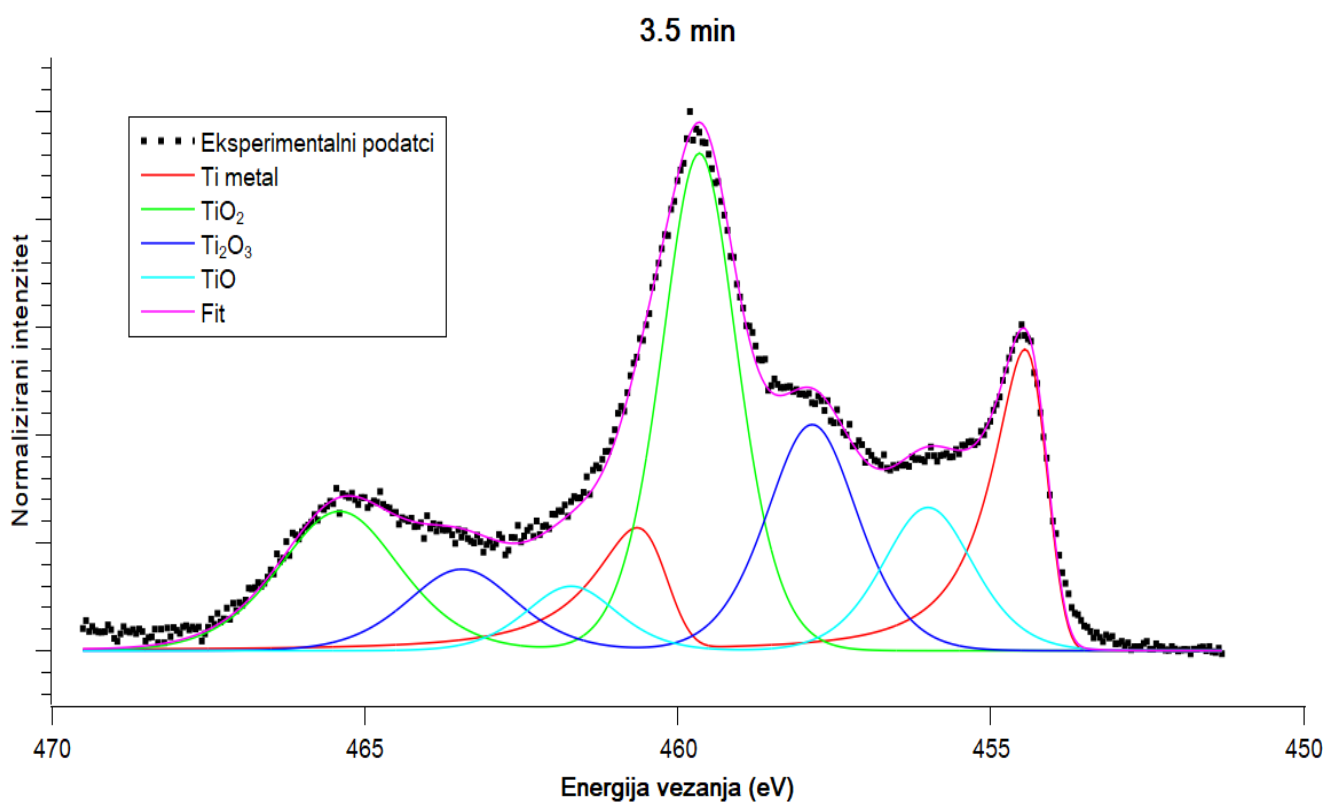
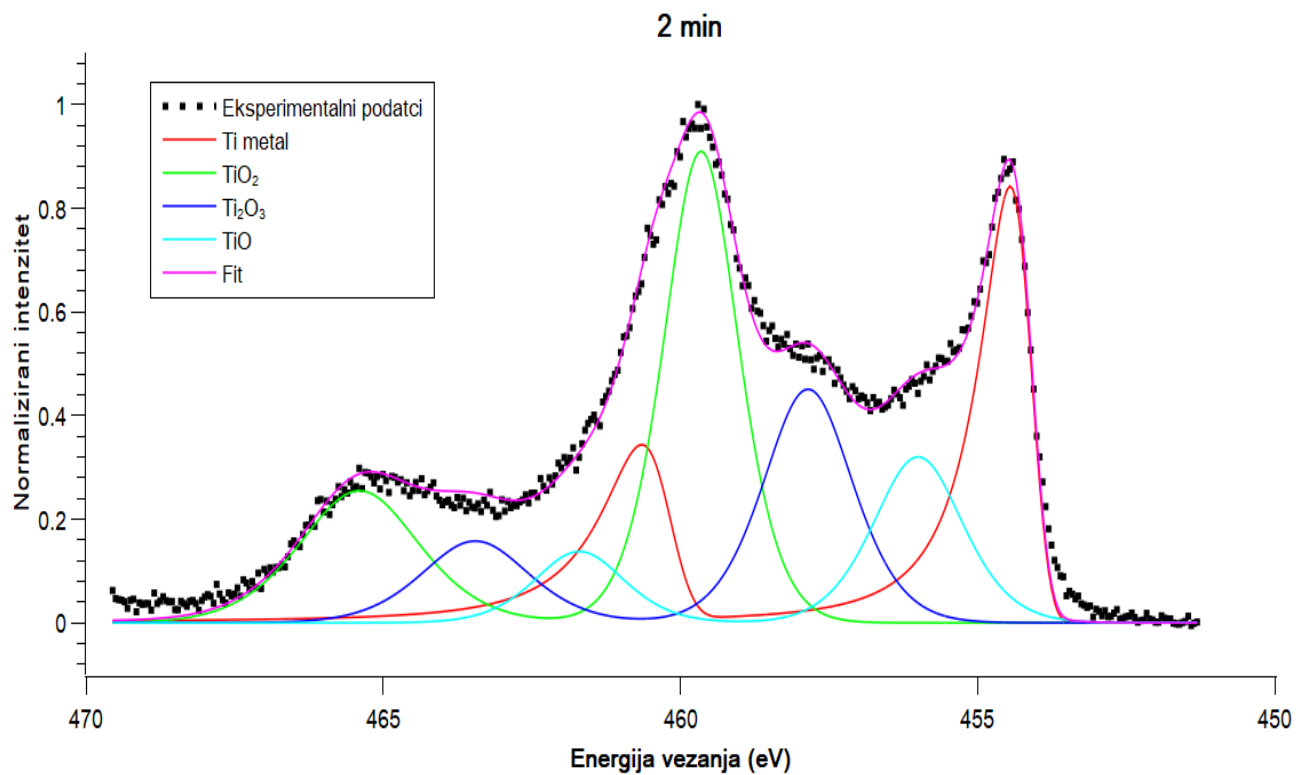
U početnim fazama oksidacije vidi se dominacija vrha koji odgovara čistom metalu ("Ti metal"). Kako se vrijeme bombardiranja povećava, površina titana se progresivno prekriva slojevima oksida pa je primjetno povećanje intenziteta vrhova koji odgovaraju različitim Ti oksidima: TiO,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Posljedično, vrh koji odgovara metalnom titanu ("Ti metal") opada u intenzitetu. Nastajanjem različitih oksida, mijenja se kemijsko okruženje atoma titana pa se mogu uočiti mali pomaci u energiji vezanja nekih vrhova. Zbog prisutnosti višestrukih, blisko povezanih oksidacijskih stanja titana koji imaju bliske vrijednosti energija vezanja, dolazi do znatnog širenja fotoemisijске Ti 2p linije prema vrijednostima viših energija vezanja. Ovo je vidljivo na spektrima koji su bombardirani  $\text{O}_2^+$  ionima u različitim intervalima do 10 minuta. Daljnjim bombardiranjem u intervalima od 10 do 180 minuta, primjećujemo nastavak opadanja intenziteta metalnog titana ("Ti metal"), ali i opadanje intenziteta vrhova TiO i  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Nasuprot

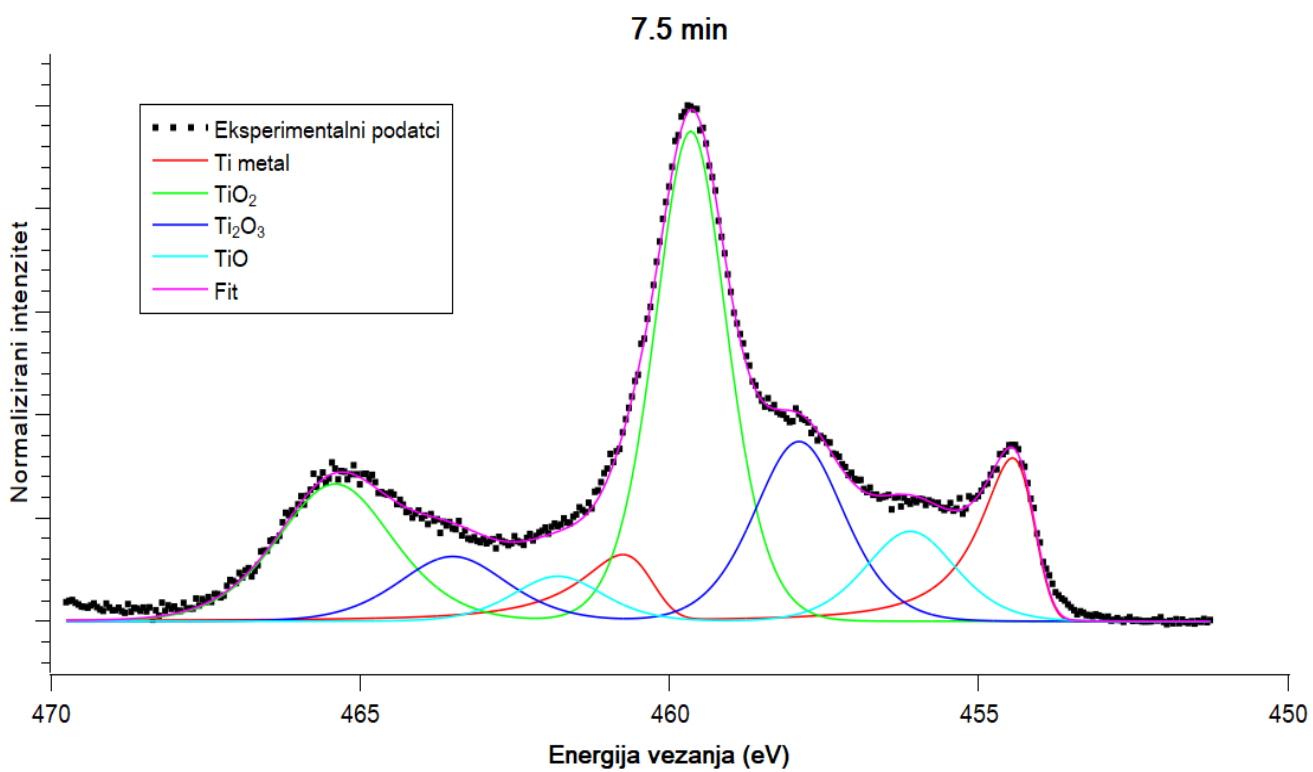
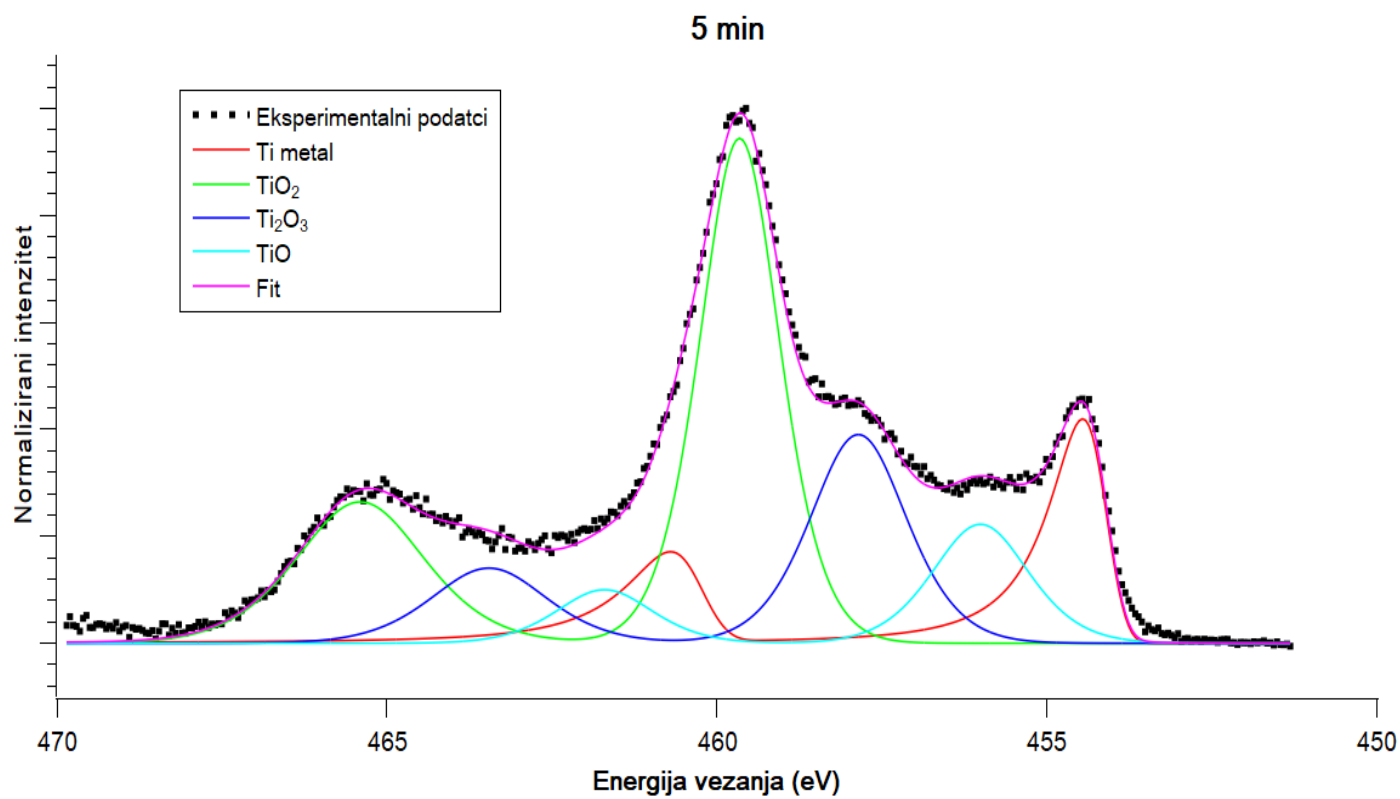


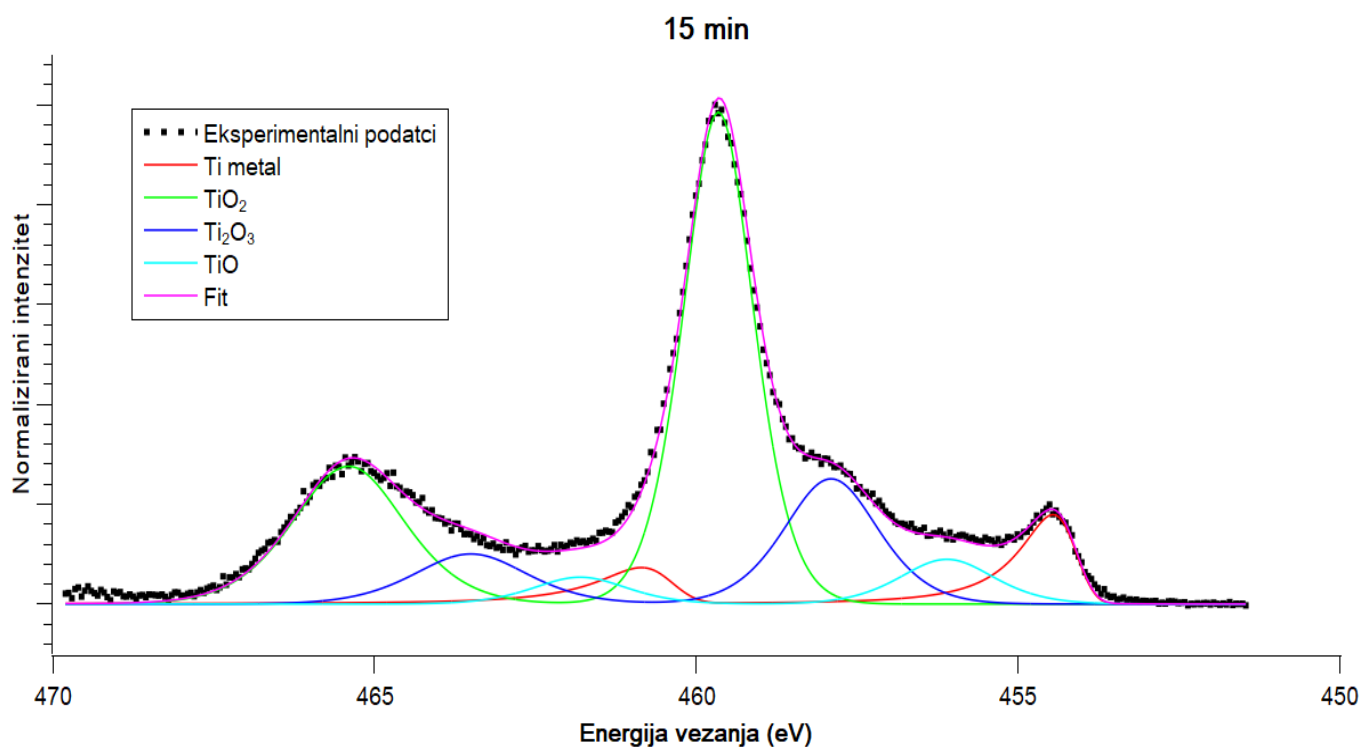
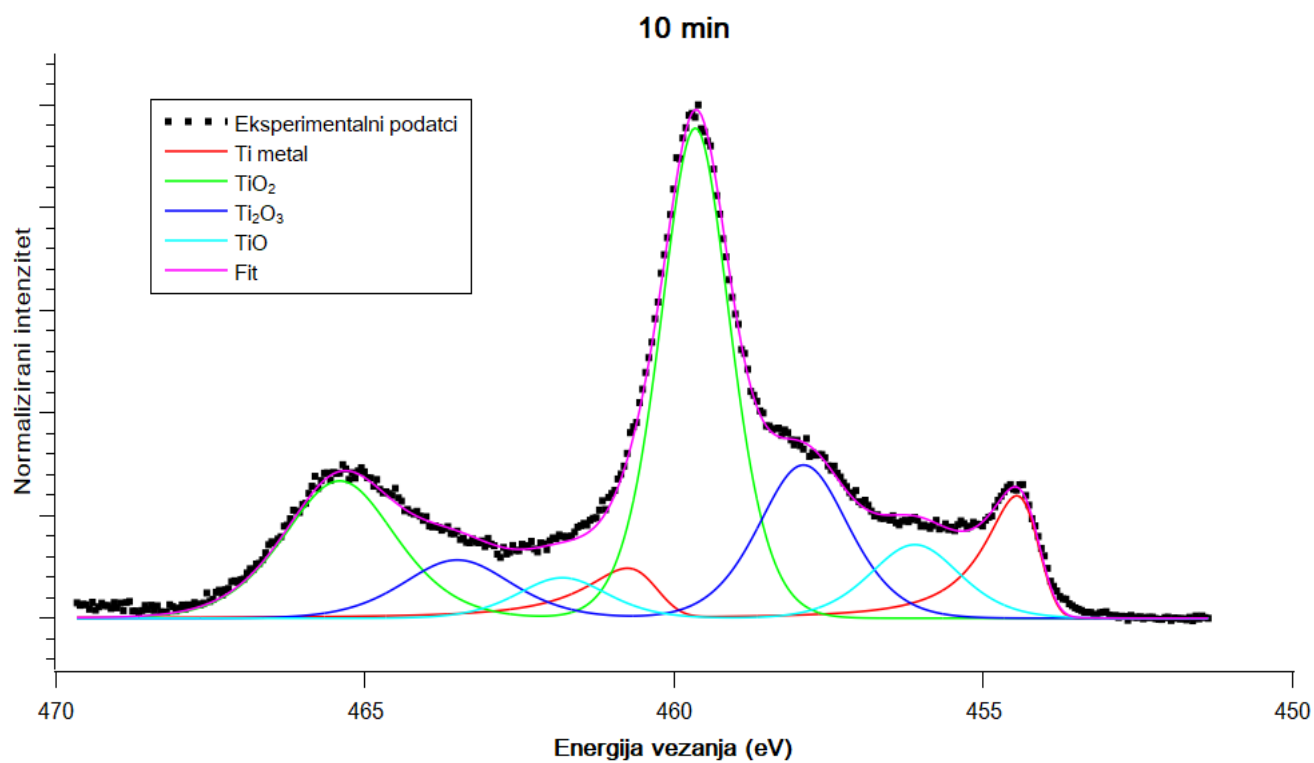
tome, intenzitet vrha  $\text{TiO}_2$ , raste, sužava se i postaje dominantan. Nakon određenog vremena bombardiranja, povećanje intenziteta  $\text{TiO}_2$  vrha dostiže maksimum, što sugerira da narastanje oksida na površini metala doseže točku zasićenja, gdje je stopa stvaranja oksida u ravnoteži s brzinom raspršivanja atoma na površini zbog ionskog bombardiranja. Sužavanje vrha implicira bolju stehiometriju Ti i O atoma u oksidu ili stvaranje materijala veće kristaliničnosti. Ako titanijev oksid s vremenom postiže bolju kristaliničnost, fotoemisijски vrhovi postaju uži kako se atomi raspoređuju u uređenije stanje. U početku procesa oksidacije, postoje niža oksidacijska stanja zbog djelomične reakcije titana s kisikom. Kako se nastavlja izloženost uzorka ionskom bombardiranjem, te dolazi do veće ugradnje kisika u rešetku titana, Ti atomi imaju više mogućnosti za reakciju s kisikom, što omogućuje stvaranje  $\text{TiO}_2$ . Dakle, s vremenom, kisik difundira dublje u materijal, reagirajući s više atoma titana i pretvarajući niža oksidacijska stanja u viša.  $\text{TiO}_2$  je i termodinamički stabilniji od nižih oksida, kao što su  $\text{TiO}$  i  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  te kako se sustav kreće prema ravnoteži, stabilnije faze dominiraju. Dakle, uz dovoljnu količinu kisika i za dovoljna vremena bombardiranja, sastav površine se pomiče prema najstabilnijem obliku titanijevog oksida,  $\text{TiO}_2$ , gdje je titan u oksidacijskom stanju (+4). Na dobivenim spektrima se može uočiti da linija prilagođavanja ("Fit") točnije prati eksperimentalne podatke, kako se proces bombardiranja nastavlja, što ukazuje na jednoličniji sloj oksida. U tablici 6.1. prikazani su energetske položaji vrhova, njihova širina na pola maksimuma (FWHM) i razlika u energiji između dubleta ( $\text{Ti } 2p_{3/2}$  i  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ ) odgovarajućih oksidnih stanja titana.

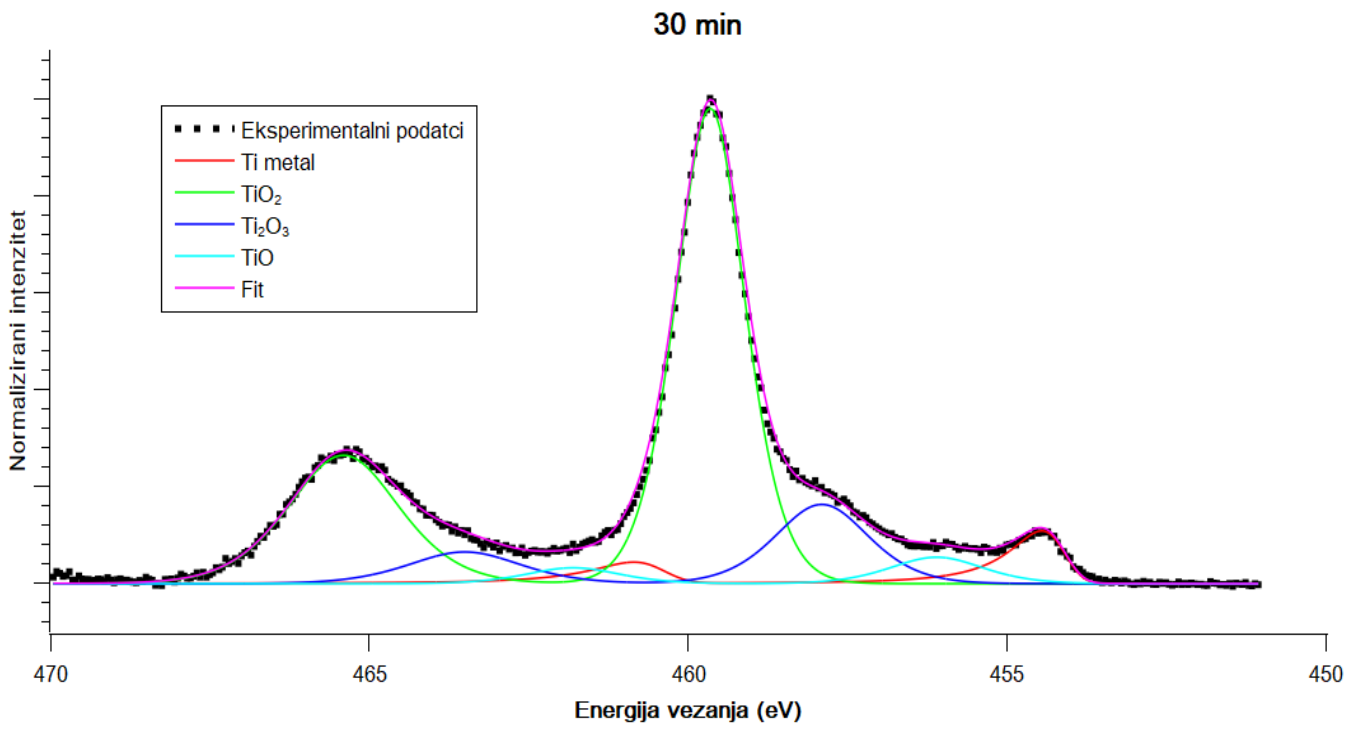
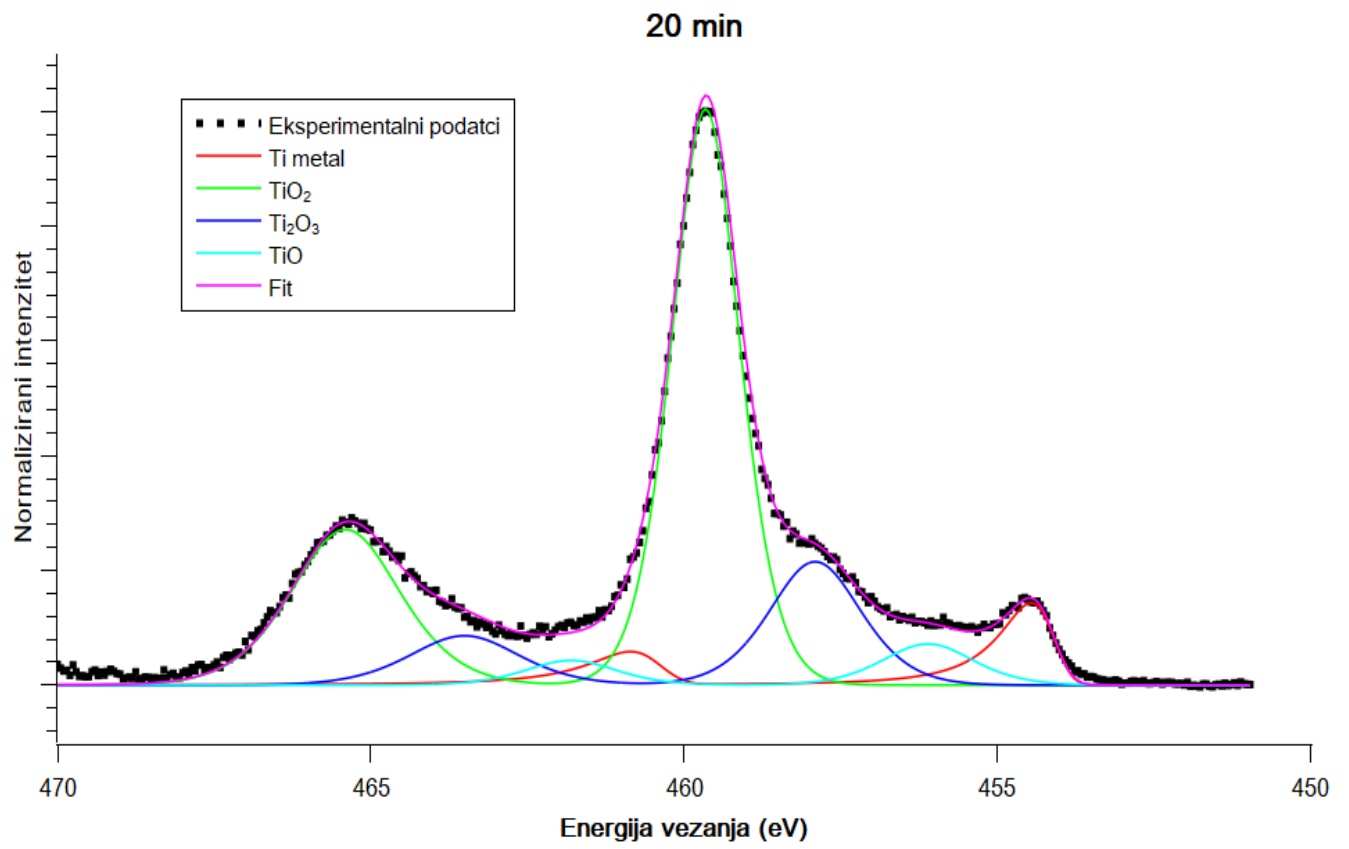


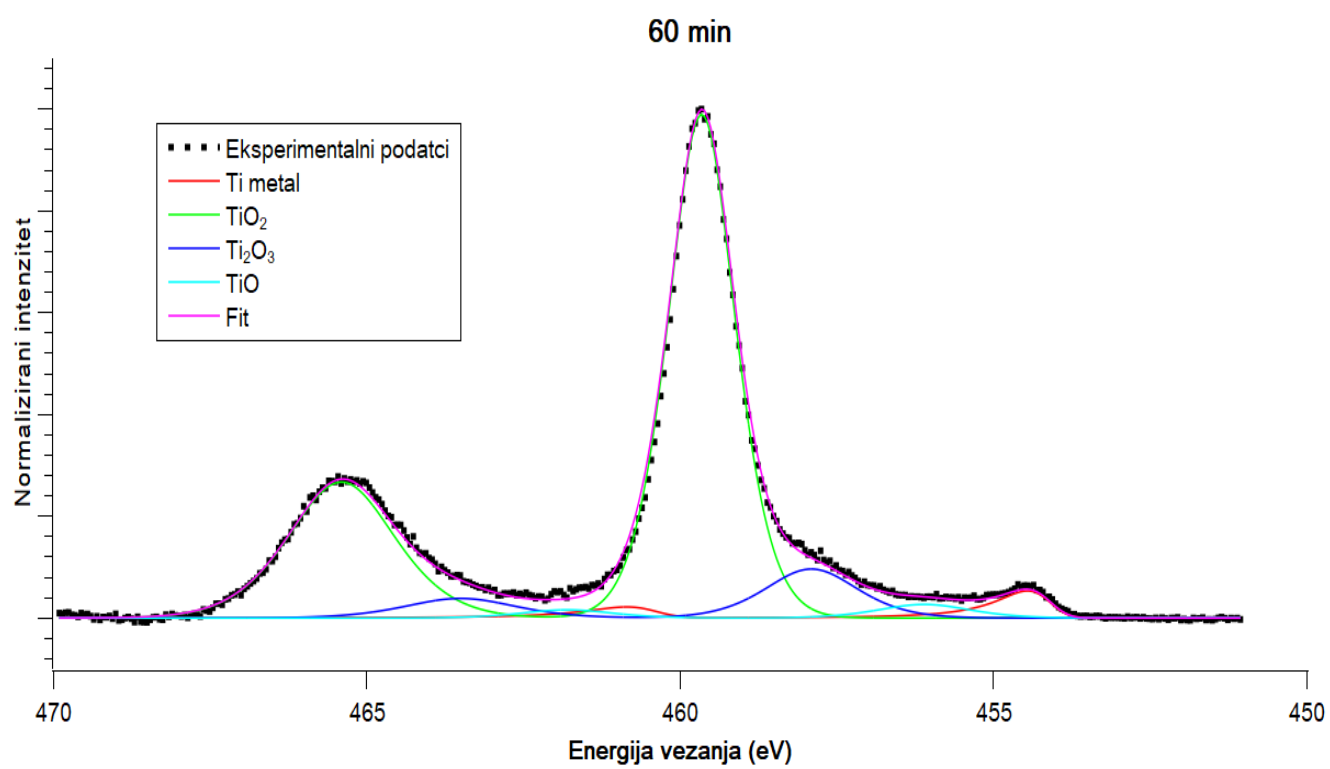
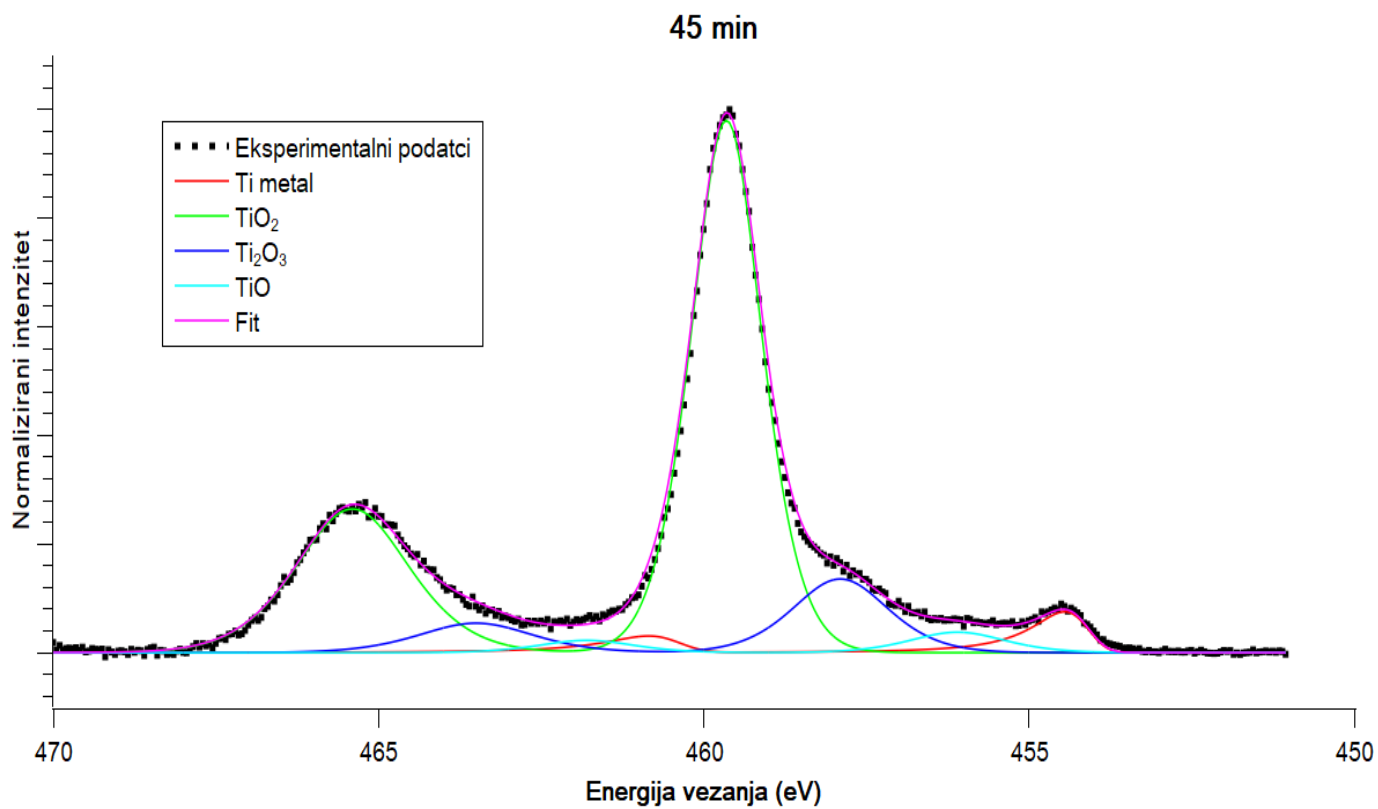


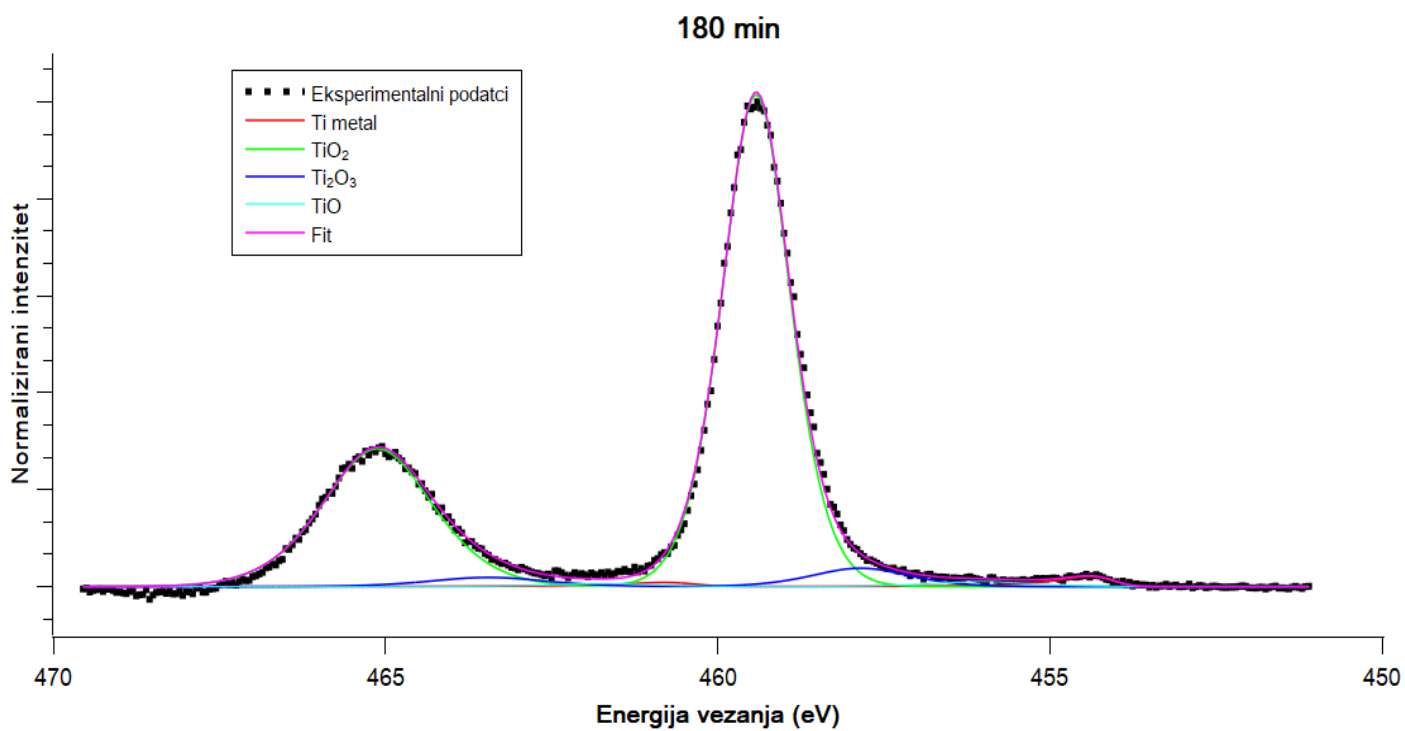
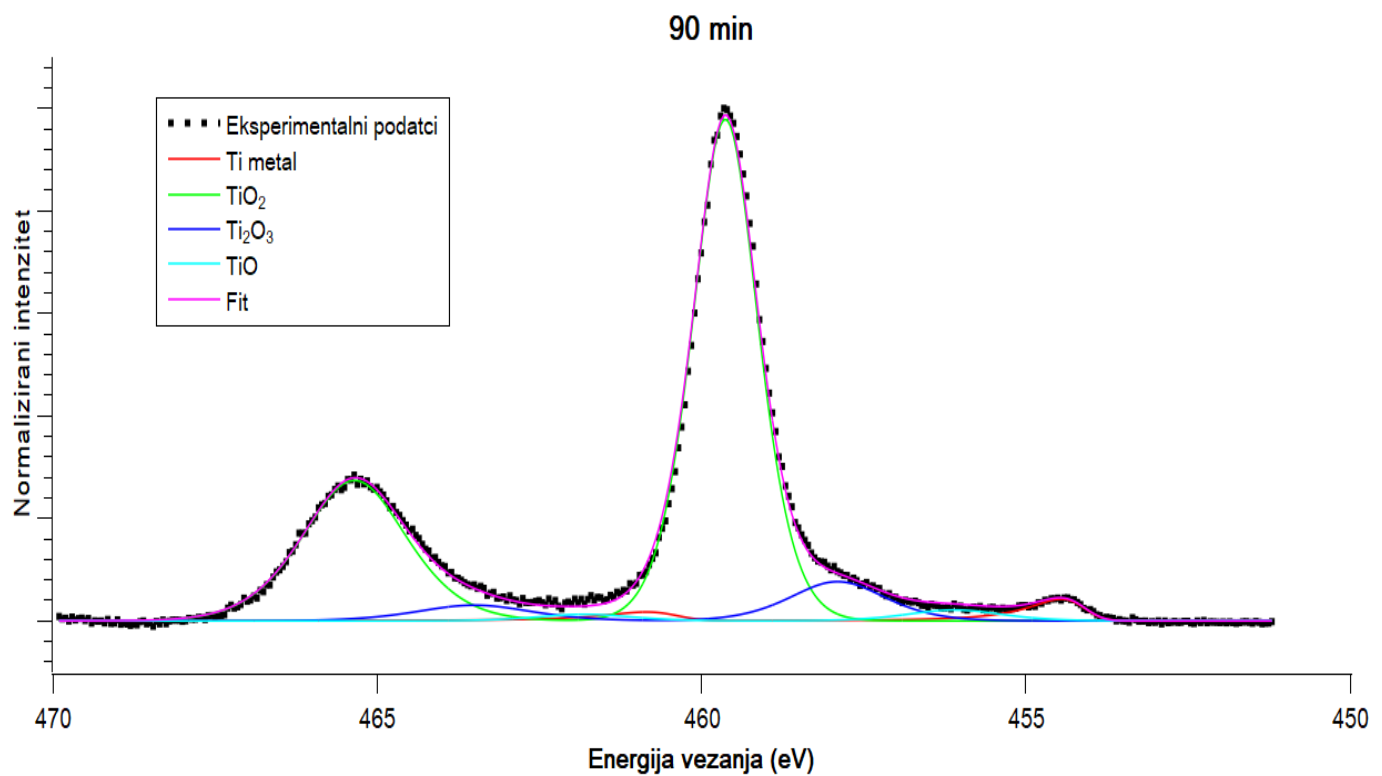












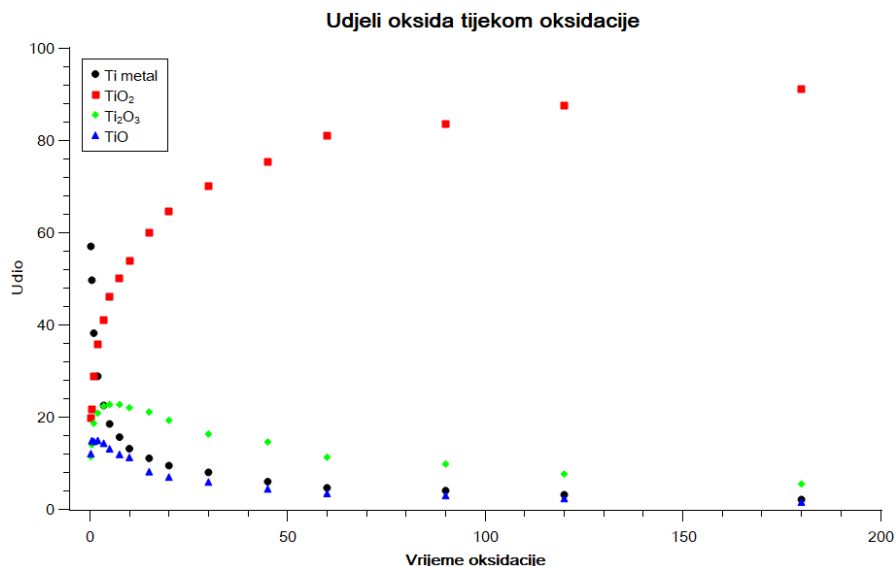
Slika 6.2. Fotoemisijski spektri oko Ti 2p atomskih nivoa uzorka titana bombardiranih s ionima  $O_2^+$  energije 1 keV za različita vremena bombardiranja. Eksploimentalni spektri su prikazani s točkama, dok pune linije prikazuju numeričku prilagodbu pomoću produkta Gaussovih i Lorentzovih krivulja.



**Tablica 6.2. Parametri numeričke prilagodbe spektara prikazanih na slikama 6.1. i 6.2. Faktor asimetrije kod prilagodbe metalnog vrha je iznosio 0,25.**

|   | Metalni Ti dublet | TiO <sub>2</sub> dublet | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dublet | TiO dublet  |
|---|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|
| Pozicija Ti 2p <sub>3/2</sub> vrha / eV | 454,40±0,05       | 459,40±0,25             | 457,85±0,05                           | 456,05±0,05 |
| FWHM / eV                               | 1,1±0,1           | (1,2-1,7)               | 1,6±0,1                               | 1,6±0,1     |
| Razlika između dubleta / eV             | 6,15±0,25         | 5,70±0,05               | 5,60±0,15                             | 5,65±0,05   |

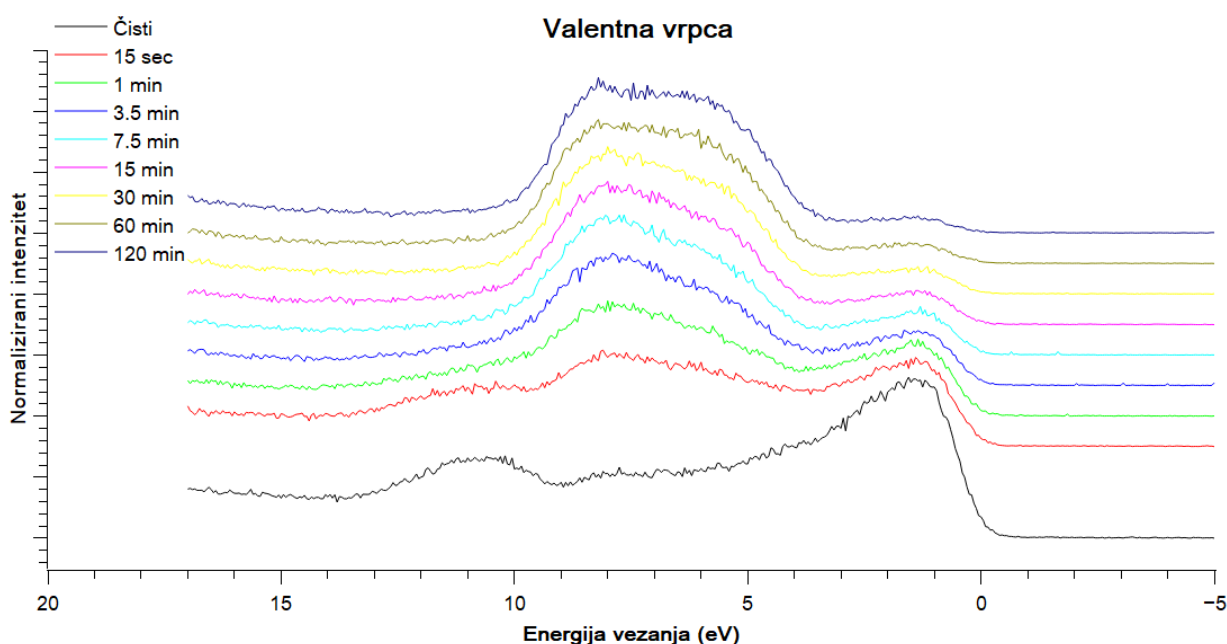
Na slici 6.3. prikazani su relativni udjeli različitih oksida na površini titana dobiveni pomoću numeričke prilagodbe odgovarajućih Ti 2p spektara, kao funkcija vremena oksidacije. Crni krugovi ("Ti metal") predstavljaju udio metalnog titana prisutnog na površini tijekom izlaganja uzorka ionima O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Kako se vrijeme oksidacije povećava, uočava se brzo smanjenje udjela metalnog titana, koji nakon 180 minuta bombardiranja pada gotovo na nulu, što ukazuje na to da se metalna površina vrlo brzo oksidira. Crveni kvadratići ("TiO<sub>2</sub>"), označavaju relativni udio titanijevog dioksida (TiO<sub>2</sub>). Kako se povećava vrijeme oksidacije, udio TiO<sub>2</sub> u uzorku se monotono povećava i raste sve dok ne postane dominantna faza titanijevog oksida. To pripisujemo činjenici da je TiO<sub>2</sub> termodinamički najstabilniji titanijev oksid, koji zato i ponajprije nastaje za vrijeme izlaganja uzorka ionima kisika. Zeleni dijamanti ("Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>") predstavljaju relativni udio Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dok plavi trokuti ("TiO"), predstavljaju udio titanijevog monoksida (TiO). U početnim fazama bombardiranja dolazi do porasta udjela Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u uzorku, a zatim se rast Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zaustavlja i njegov udio u uzorku počinje blago opadati nakon 10 minuta bombardiranja, sugerirajući da se Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formira rano tijekom procesa oksidacije, ali ne postaje dominantan oksid. Udio TiO relativno je nizak tijekom cijelog procesa, što znači da TiO ili nije poželjan u korištenim uvjetima ili se brzo pretvara u više okside poput TiO<sub>2</sub> ili Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nakon 180 minuta bombardiranja s ionima kisika, relativni udjeli pojedinih komponenti za Ti metal, TiO, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su iznosili: 2,02%, 1,49%, 91,08% i 5,39%, respektivno.



**Slika 6.3. Relativni udjeli metalnog Ti i titanijevih oksida dobiveni prilagodbom Ti 2p fotoemisijjskih spektara, kao funkcija vremena bombardiranja s ionima kisika.**

Na slici 6.4. su prikazani fotomisijski spektri oko valentne vrpce za očišćeni Ti uzorak i uzorke Ti podvrgnute različitim trajanjima bombardiranja  $O_2^+$  ionima. XPS tehnika mjeri energiju vezanja elektrona do Fermijeve razine, koja je postavljena kao referentna točka nulte energije kod spektara oko valentine vrpce. Os apcisa pokazuje energiju vezanja u elektronvoltima (eV), u rasponu od -5 eV do 20 eV. Os ordinata predstavlja broj detektiranih elektrona s određenom energijom vezanja, reflektirajući gustoću popunjenih elektronskih stanja u valentnom pojasu. VB fotoemisijjski spektar očišćenog uzorka je karakterističan za čisti metalni Ti, gdje su elektronska stanja neposredno ispod Fermijeve energije rezultat hibridizacije atomskih Ti 3d i Ti 4s orbitala [11]. Ovaj spektar je karakteriziran s izraženom linijom na energiji vezanja oko 1.5 eV koja vrlo brzo opada na nulu na  $E = 0$  eV, odražavajući popunjenost elektronskih stanja u metalnim uzorcima do Fermijeve energije. Kako se vrijeme bombardiranja površine titana povećava, intenzitet ovog vrha se smanjuje, ali je još uvijek prisutan i za najveće vrijeme bombardiranja s kisikom korištenom u ovom eksperimentu (180 minuta). To je u skladu s mjerenjima oko Ti 2p atomskog nivoa, koji pokazuju prisutnost metalnog Ti na površini uzorka i nakon 120 minuta bombardiranja s ionima  $O_2^+$ . Već za mala vremena bombardiranja metalnog Ti, javljaju se dva nova vrha: široki vrh na energiji vezanja oko 6 eV i vrh manje širine na energiji oko 8.5 eV. S povećanjem vremena izlaganja uzorka Ti ionima kisika, intenzitet ova dva pika se povećava, te nakon 30 minuta bombardiranja ovi vrhovi dominiraju spektrom oko VB. Ova dva vrha su karakteristična za fotoemisiju elektrona iz valentne vrpce  $TiO_2$ , koja je sastoji

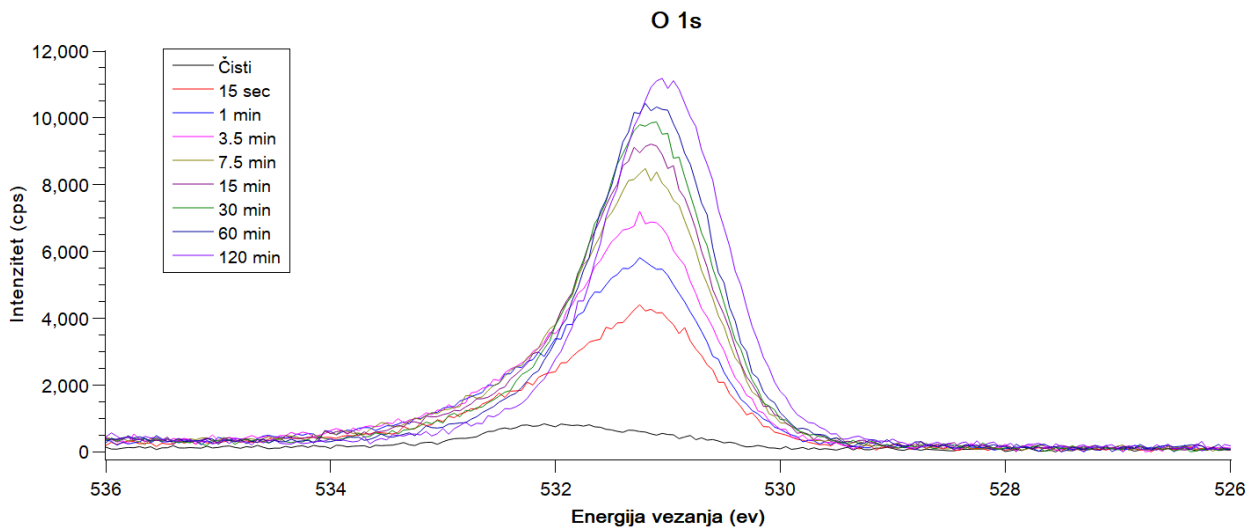
od vezujućih  $\sigma$  stanja (linija na 8.5 eV) i nevezujućih  $\pi$  stanja (linija na 6 eV) nastalih hibridizacijom Ti 3d i O 2p atomskih orbitala [12]. Prema tome, XPS spektri oko VB potvrđuju rezultate dobivene analizom spektara oko Ti 2p atomskih orbitala: bombardiranjem metalnog titana dolazi prvenstveno do stvaranja  $\text{TiO}_2$  u uzorcima, koji postaje dominantna oksidacijska faza titana na površini uzorka za velika vremena bombardiranja uzorka.



Slika 6.4. XPS spektri oko valentnih vrpca očišćenog uzorka Ti i uzoraka bombardiranih s  $\text{O}_2^+$  ionima.

Na slici 6.5. su prikazani XPS spektri oko kisikovih O 1s stanja za očišćeni uzorak Ti i uzorke Ti podvrgnute bombardiranju  $\text{O}_2^+$  ionima u različitim intervalima. Na osi apcisa je prikazana energija vezanja u elektronvoltima (eV) za elektrone dobivene emisijom s unutrašnjih orbitala (1 s) u rasponu od približno 526 eV do 536 eV. Os ordinata predstavlja intenzitet detektiranih fotoelektrona, koji je proporcionalan koncentraciji kisikovih atoma na pripadnoj energiji vezanja. Crna linija ("Čisti"), prikazuje O 1s spektar očišćenog uzorka, čiji se vrh nalazi na energiji vezanja 532 eV. Ovaj vrh je tipično povezan s molekularnim kisikom adsorbiranim na površini uzorka, koji nije kemijski vezan u matrici uzorka. Obojene linije prikazuju O 1s spektre nakon različitih vremena bombardiranja kisikovim ionima. Kako se vrijeme bombardiranja povećava, inicijalni vrh na 532 eV se smanjuje dok postepeno raste intenzitet novog vrha, koji se javlja na energiji vezanja od 531 eV. Ovaj vrh je karakterističan za ione

kisika ( $O_2^-$ ) u rešetci titanovih oksida. Pomak prema nižoj energiji vezanja, ukazuje na promjenu kemijskog okruženja atoma kisika, te na stabilnije kemijsko stanje, budući da je kisik sada dio kristalne strukture oksida. Usprkos prisutnosti različitih titanovih oksida, što je vidljivo iz Ti 2p spektara, O 1s spektri ne razlikuju doprinose različitih vrsta oksida. To je zato što su O 1s elektroni u TiO,  $Ti_2O_3$  i  $TiO_2$  svi u sličnom kemijskom okruženju, odnosno nalaze se u obliku  $O_2^-$  iona.

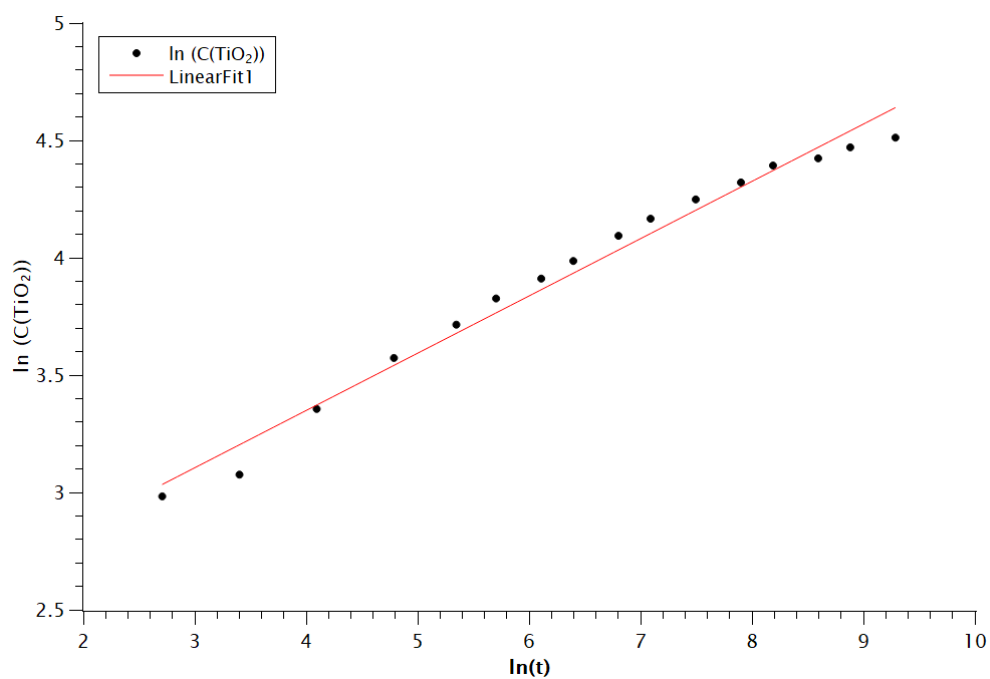


**Slika 6.5. Fotoemisijski spektri oko kisikovih O 1s stanja očišćenog uzorka Ti i uzoraka bombardiranih ionima  $O_2^+$  energije 1 keV.**

Debljina oksidnog sloja na površini titana ( $d$ ) se može odrediti iz relacije  $I_{Ti} = I_{Ti\infty} \exp[-d/(\lambda \cos \theta)]$  [13], gdje je  $I_{Ti}$  intenzitet metalnog Ti 2p signala mjenog na titanijevoj površini s oksidnim slojem (nakon 180 min bombardiranja s ionima  $O_2^+$ ), dok je  $I_{Ti\infty}$  intenzitet Ti 2p signala očišćenog uzorka (gdje se javlja samo metalni Ti). Nadalje,  $\lambda$  je neelastični srednji slobodni put elektrona, dok je  $\theta$  kut emisije fotoelektrona u odnosu na normalu površine uzorka (kut  $\theta$  iznosi  $0^\circ$  kod našeg XPS instrumenta). Neelastični srednji slobodni put elektrona kinetičke energije oko 1032 eV (u našem eksperimentu fotoelektroni emitirani iz Ti 2p stanja metalnog Ti imaju kinetičku energiju oko 1032 eV) iznosi oko 1.75 nm [14]. Prema tome, debljina oksidnog sloja na površini Ti izloženom bombardiranju 180 min s ionima  $O_2^+$  energije 1 keV iznosi oko 6.83 nm.

Graf na slici 6.6. prikazuje logaritama relativnog udjela  $\text{TiO}_2$  u bombardiranim uzorcima ( $\ln(C_{\text{TiO}_2})$ ) kao funkciju logaritma vremena bombardiranja izraženog u sekundama ( $\ln(t)$ ). Pomoću odnosa prikazanog na ovome grafu moguće je odrediti primarni mehanizam oksidacije titana. Naime, ako se napravi linearni prilagodba izmjerenih točaka, koeficijent smjera pravca iznosi 0,244 (veoma blisko vrijednosti 0,25). Ovaj odnos upućuje na to da se rast  $\text{TiO}_2$  se ponaša prema eksponencijalnom zakonu i raste s potencijom vremena od 1/4. Linearni odnos između  $\ln(C_{\text{TiO}_2})$  i  $\ln(t)$  ukazuje na paraboličnu stopu rasta  $\text{TiO}_2$  u uzorku. Paraboličnu stopu rasta predviđa Wagnerova teorija ukoliko transport čestica prilikom oksidacije uključuje difuziju kationskih (metalnih) ili anionskih (kisikovih) praznina ili intersticijskih atoma. Koncentracija ovih točkastih defekata je povezana s parcijalnim tlakom kisika kao  $(p\text{O}_2)^n$ . Na primjer, koncentracija metalnih praznina, koja ima ključnu ulogu u narastanju oksida na površinama p-tipova poluvodiča, može biti razmjerna s  $(p\text{O}_2)^{1/4}$ ,  $(p\text{O}_2)^{1/6}$  ili  $(p\text{O}_2)^{1/2}$  za jednostruko, dvostruko nabijene ili neutralne kationske praznine. Prema tome, ukoliko je neka fizička veličina X povezana s difuzijom nabijenih čestica ili praznina kroz oksidni sloj, tada će se njena ovisnost o vremenu oksidacije ( $t$ ) moći opisati s relacijom  $X=K \cdot t^{1/n}$ , odnosno  $\ln(X)=\ln(K)+1/n \cdot \ln(t)$ , gdje je K konstanta za dani proces. U našem slučaju, veličina koji razmatramo je udio  $\text{TiO}_2$  nastao tijekom oksidacije metalnog titana ( $C_{\text{TiO}_2}$ ) te koeficijent smjera pravca na grafu koji prikazuje linearni odnos između  $\ln(C_{\text{TiO}_2})$  i  $\ln(t)$  iznosi upravo 1/4.

Ovaj rezultat sugerira da  $\text{TiO}_2$  pokazuje ponašanje p-tipa poluvodiča s manjkom atoma metala, te da je rast filma  $\text{TiO}_2$  na površini metalnog titana proces kontroliran difuzijom. Eksponencijalni rast s potencijom vremena od 1/4 implicira da oksidacija nije jednostavan linearan proces, već je regulirana brzinom kojom ioni titana mogu difundirati kroz rastući sloj oksida. Povećanje udjela  $\text{TiO}_2$  u bombardiranom uzorku s vremenom izlaganja ionima kisika, koje slijedi rast razmjerno s  $t^{1/4}$ , se može opisati s difuzijom Ti kationa kroz jednostruko nabijene kationske praznine nastale tijekom bombardiranja metalnog Ti. Naime, bombardiranjem s energetskim ionima dovodi do stvaranja točkastih defekata u materijalu, uključujući praznina koje olakšavaju difuziju iona titana. Bombardiranje također povećava pokretljivost tih iona, pridonoseći relativno brzom stvaranju oksidnog sloja. Tijekom vremena, kako oksidni sloj narasta, stopa rasta može se usporiti zbog smanjenog broja dostupnih putova za difuziju iona kako oksid postaje gušći i uredeniji.



**Slika 6.6.** Logaritam relativnog udjela  $\text{TiO}_2$  u bombardiranim uzorcima ( $\ln(C(\text{TiO}_2))$ ) kao funkcija logaritma vremena bombardiranja izraženog u sekundama ( $\ln(t)$ ).

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu promatrali smo proces oksidacije titana, korištenjem spektroskopije fotoelektrona rendgenskim zračenjem (XPS), pri čemu smo pratili promjene u kemijskom vezanju atoma i elektronskoj strukturi površine titana pod kontroliranim bombardiranjem s  $O_2^+$  ionima. Početna faza uključivala je pripremu uzorka titana, mehaničkim poliranjem i kemijskim čišćenjem površine te iradijacijom površine s ionima argona, nakon čega je uslijedila oksidacija in situ u komori XPS uređaja u uvjetima ultravisokog vakuuma. Analiza spektara provedena je korištenjem programa Unifit, a eksperimentalne krivulje su matematički dekonvoluirane kombinacijom Gaussovih i Lorentzovih funkcija, uzimajući u obzir asimetriju metalnih vrhova. Fotoemisijски spektri otkrili su značajne transformacije na površini titana tijekom procesa oksidacije. Kod očišćenog uzorka, spektar oko Ti 2p atomskog nivoa je pokazivao prisutnost samo metalne faze titana. Međutim, s povećanjem vremena bombardiranja, primijećen je rast intenziteta vrhova koji predstavljaju različite titanove okside: TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>, što upućuje na progresivnu pokrivenost površine Ti metala slojevima oksida. Ova promjena bila je popraćena širenjem Ti 2p linije i pojavom linija s različitim energijama vezanja, što ukazuje na složena multioksidacijska stanja koja se stvaraju na površini. Nakon 180 minuta bombardiranja s ionima  $O_2^+$ , TiO<sub>2</sub> faza postaje dominantna u Ti 2p spektru, međutim, još uvijek je prisutan i metalni Ti, uz niža oksidna stanja Ti: TiO i Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nadalje, analiza fotoemisijskog spektra valentnog pojasa omogućila je uvid u elektronsku strukturu oksidirane površine. Slično kao i u slučaju Ti 2p linije, pokazano je da se s povećanjem vremena bombardiranja  $O_2^+$  ionima intenzitet vrha karakterističnog za metalni titan smanjuje, dok su novi vrhovi, koji predstavljaju valentni pojas TiO<sub>2</sub>, postali sve izraženiji, potvrđujući stvaranje TiO<sub>2</sub> kao dominantne oksidacijske faze na površini. U O 1s spektrima, postupno nestajanje vrha povezanog s adsorbiranim molekularnim kisikom i rast intenziteta vrha koji predstavlja kisik u rešetci titanovih oksida dodatno je potvrdilo oksidacijsku transformaciju površine titana. Konzistentan rast vrha povezanog s fotoelektronima iz 1s nivoa  $O^{2-}$  stanja pojačao je zaključak da se kisik ugrađuje u rešetku titana, tvoreći stabilne oksidne spojeve. Debljina oksidnog sloja na površini titana nakon 180 minuta bombardiranja s  $O_2^+$  ionima je iznosila oko 6.8 nm. Linearna ovisnost između logaritma relativnog udjela TiO<sub>2</sub> i logaritma vremena bombardiranja otkrila je da je rast TiO<sub>2</sub> slijedio paraboličnu stopu narastanja oksida, u skladu s Wagnerovom teorijom. Ova ovisnost ukazuje da je proces oksidacije pretežno kontroliran difuzijom, pri čemu je kritični faktor bio transport titanovih iona kroz oksidni sloj. Porast udjela TiO<sub>2</sub>, slijedi eksponencijalni rast s potencijom vremena od  $\frac{1}{4}$ , što je pokazatelj difuzije kationa titana kroz jednostruko nabijene praznine

izazvane ionskim bombardiranjem. Prema tome, dobiveni rezultati sugeriraju da  $\text{TiO}_2$  pokazuje ponašanje p-tipa poluvodiča s manjkom atoma metala. Sveobuhvatna analiza provedena u ovom radu, osim što ocrta dinamički proces oksidacije titana pod ionskim bombardiranjem, pruža i dublje razumijevanje mehanizama koji pokreću ovu transformaciju. Razumijevanje oksidacijskih mehanizma titana može imati značajne implikacije za primjenu titana u raznim industrijama, nudeći uvid u optimizaciju njegove otpornosti na koroziju i funkcionalnih svojstava putem kontroliranih procesa oksidacije.



## LITERATURA

- [1] R. Speranza, "Fotokatalitička svojstva tankih filmova cinkovog oksida dopiranih s bakrom", Diplomski rad, Fakultet za fiziku, Rijeka, Hrvatska, 2022.
- [2] J. F. Watts, J. Wolstenholme, "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", 2nd Edition, Wiley, Chichester, UK, 2003.
- [3] "Uvod u spektroskopiju fotoelektrona rendgenskim zračenjem", nastavni materijali iz kolegija Mjerenja u fizici, Fakultet za fiziku, Sveučilište u Rijeci, 2016.
- [4] S. Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications", 3rd Edition, Springer, New York, 2003.
- [5] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1979.
- [6] R. Hesse, T. Chassé, R. Szargan, "Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, vol. 365, pp. 48–54, 1999.
- [7] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.St.C. Smart, N. Stewart McIntyre, "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides", Surface Science, vol. 600, pp. 1771–1779, 2006.
- [8] N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, "Introduction To The High-Temperature Oxidation of Metals", 2nd ed., Cambridge University Press, 2006.
- [9] N. Cabrera, N. F. Mott, "Theory of the oxidation of metals", Reports on Progress in Physics, vol. 12, pp. 163, 1948.
- [10] G. Lütjering, J.C. Williams, "Titanium, 2nd Edition (Engineering Materials and Processes)", Springer, New York, 2007.
- [11] F. Li, Y. Zou, M.-G. Han, K. Foyevtsova, H. Shin, S. Lee, C. Liu, K. Shin, S.D. Albright, R. Sutarto, F. He, B.A. Davidson, F.J. Walker, C.H. Ahn, Y. Zhu, Z.G. Cheng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, K. Zou, "Single-crystalline epitaxial TiO film: A metal and superconductor, similar to Ti metal", Science Advances, vol. 7, eabd4248, 2021.

[12] A.G. Thomas, W.R. Flavell, A.K. Mallick, A.R. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G.C. Smith, "Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy", *Physical Review B*, vol. 75, 035105, 2007.

[13] R. Peter, I. Saric, I.K. Piltaver, I. Jelovica Badovinac, M. Petrvacic, "Oxide formation on chromium metal surfaces by low-energy oxygen implantation at room temperature", *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 225–231, 2017.

[14] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range", *Surface and Interface Analysis*, vol. 43, pp. 689–713, 2011.

## POPIS SLIKA

|  |    |
|--|----|
| Slika 2.1. Osnovni dijelovi XPS spektrometra [3].  | 5  |
| Slika 2.2. Hemisferični analizator energije elektrona [1].   | 6  |
| Slika 3.1. Shematski dijagram fotoemisijskog spektra bez elektron-elektron interakcija koja vodi do jedne linije (gore) i s elektron-elektron interakcijom (dolje) koja vodi do linije popraćene satelitima, koji odražavaju unutarnje pobude sustava. Težište ova dva spektra je identično [4].   | 8  |
| Slika 4.1. Shematski prikaz Mahan-Nozieres-DeDominicis efekta za šupljinu na unutrašnjoj orbitali kod metala. Šupljina djeluje kao potencijal koji djeluje na pobuđenja vodljivih elektrona. To dovodi do asimetrije u fotoemisijskom spektru (osjenčano) i apsorpcijske singularnosti u spektru apsorpcije rendgenskih zraka (osjenčano) [4]. | 15 |
| Slika 4.2. Fotoemisijski spektar očišćenog uzorka nikla oko Ni 2p atomske orbitale.  | 18 |
| Slika 4.3. Fotoemisijski spektar kromovog uzorka oko Cr 2p atomske orbitale.   | 19 |
| Shema 5.1. [8].  | 20 |
| Slika 5.2. Schottkyjevi defekti u KCL [8].   | 21 |
| Slika 5.3. Frenkelovi defekti u AgBr [8].  | 21 |
| Slika 5.4. Oksidacijski procesi: a) transport kationa i b) transport aniona [8].   | 22 |
| Slika 5.5. Stvaranje MO s manjkom atoma kisika, uz nastajanje kisikovih praznina i slobodnih elektrona [8].  | 23 |
| Slika 5.6. Tipični p-tip poluvodiča s manjkom atoma metala - NiO s kationskim prazninama i pozitivnim šupljinama [8].  | 24 |
| Slika 5.7. Formiranje poluvodiča p-tipa s kationskim prazninama i pozitivnim šupljinama ugradnjom kisika u "savršenu" rešetku. (a) Adsorpcija: $\frac{1}{2} O_2 (g) = O (ad)$ ; (b) kemisorpcija. $O (ad) = O^- (kem) + h^+$ ; (c) ionizacija: $O^- (kem) = O_O + V_N + h^+$ . Ukupna reakcija $1/2 O_O + V_N + Zh^+$ [8].                     | 25 |
| Slika 5.8. Dijagram formiranja oksidnog sloja prema Wagnerovom modelu [8].   | 28 |
| Slika 5.9. Varijacija konstante paraboličke stope oksidacije s parcijalnim tlakom kisika i temperaturom pri oksidaciji kobalta [8].  | 34 |
| Slika 6.1. Fotoemisijski spektar očišćenog titanovog uzorka oko Ti 2p atomske orbitale.  | 39 |
| Slika 6.2. Fotoemisijski spektri oko Ti 2p atomskih nivoa uzoraka titana bombardiranih s ionima $O_2^+$ energije 1 keV za različita vremena bombardiranja. Eksperimentalni spektri su prikazani s točkama, dok pune linije prikazuju numeričku prilagodbu pomoću produkta Gaussovih i Lorentzovih krivulja.                                    | 48 |
| Slika 6.3. Relativni udjeli metalnog Ti i titanijevih oksida dobiveni prilagodbom Ti 2p fotoemisijških spektara, kao funkcija vremena bombardiranja s ionima kisika.   | 50 |
| Slika 6.4. XPS spektri oko valentnih vrpci očišćenog uzorka Ti i uzoraka bombardiranih s $O_2^+$ ionima.   | 51 |
| Slika 6.5. Fotoemisijski spektri oko kisikovih O 1s stanja očišćenog uzorka Ti i uzoraka bombardiranih ionima $O_2^+$ energije 1 keV.  | 52 |
| Slika 6.6. Logaritam relativnog udjela $TiO_2$ u bombardiranim uzorcima ( $\ln(C(TiO_2))$ ) kao funkcija logaritma vremena bombardiranja izraženog u sekundama ( $\ln(t)$ ).   | 54 |

## POPIS TABLICA

|  |    |
|--|----|
| Tablica 4.1. Parametri numeričke prilagodbe spektara prikazanih na slikama 4.2. i 4.3. ....  | 19 |
| Tablica 6.1. Parametri numeričke prilagodbe spektara prikazanih na slikama 6.1. i 6.2. Faktor asimetrije kod prilagodbe metalnog vrha je iznosio 0,25..... | 49 |