

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Tietotekniikan osasto

Teknillisen fysiikan laitos

Markus Levlin

Tunnelointimikroskooppitutkimus elohopean adsorptiosta kultapintaan

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
TEKNILLISEN FYSIIKAN LAITOS
KIRJASTO
RAKENTAJANAUKIO 2 C
02150 ESPOO

Diplomi-insinöörin tutkintoa varten tarkastettavaksi jätetty diplomityö.

Työn valvoja Professori Pekka Hautojärvi

Työn ohjaaja FL Heidi Niemi

Espoo 3.6.1993

Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Teknillisen fysiikan laitoksen Fysiikan laboratoriossa. Työn valvojana on toiminut professori Pekka Hautojärvi, jolle haluan osoittaa kiitokseni kannustuksesta ja neuvoista työn monissa vaiheissa. Työn ohjaajana on ollut FL Heidi Niemi, joka uupumattomana auttajana on mahdollistanut tämän työn loppuun saattamisen.

VTT:n LVI-laboratorion Timo Laitista lukuisista uusista ajatuksista ja ohjeista sekä Ermo Ikävalkoa elohopeahöyrystysten suorittamisesta. VTT:n Kemian laboratorion Lea Räsästä kiitän aktiivisesta ja menestyksekkästä taustavaikuttamisesta.

Ennen kaikkea, ilman Fysiikan laboratorion porukoita tämän työn aikana olisi ollut hyvin tylsää. Kiitän kaikkia lämpimästi perinteisillä kakkukahveilla.

Suurin kiitos kuuluu Tuijalle — kaikkien niiden iltojen jaksamisesta, kun en muistanut tulla kotia.

An expert is a man who has made
all the mistakes which can be made,
in a very narrow field.

– NIELS BOHR

Espoossa 3.6.1993



Markus Levlin

Sisällysluettelo

1 Johdanto	1
2 Elohopea	4
2.1 Elohopean ominaisuudet ja esiintyminen	4
2.1.1 Elohopean ominaisuuksia	4
2.1.2 Elohopean terveysvaikutukset	5
2.1.3 Esiintyminen ja tuotanto	5
2.1.4 Elohopean suurimpia käyttökohteita	6
2.1.5 Päästölähteet	6
2.2 Elohopean ja kullan yhdisteet	7
2.3 Elohopean määrän analyysimenetelmät	7
2.4 Elohopean keräysmateriaalit	9
3 Elohopean adsorptio	11
3.1 Adsorptioon liittyviä käsitteitä	11
3.1.1 Adsorptio ja desorptio	11
3.1.2 Adsorptiokyky	13
3.1.3 Diffuusio	13
3.1.4 Adsorptiokerroksen rakenne	14
3.1.5 Kasvumekanismit	14
3.1.6 Kidevirheet	15
3.2 Elohopean adsorption tutkimus mikroskooppisella tasolla	17
3.3 Elohopea-kulta -adsorptiosysteemi	19
3.3.1 Adsorptioprosessin kulku	19
3.3.2 Adsorptioprosessin lopputila	19
3.3.3 Kontaminaatioiden vaikutus adsorptioon	20
3.3.4 Hg-Au-adsorptiosysteemin tutkimus STM-tekniikalla	20
4 Kultraohutkalvot	22
4.1 Epitaktisten kultraohutkalvojen kasvatus kiilteen pinnalle	22
5 Koejärjestelyt	25
5.1 STM-tutkimukset	25

5.1.1	STM-laitteisto	25
5.1.2	STM-mittaukset	26
5.2	Kultaohutkalvojen höyrystys	26
5.2.1	Höyrystyslaitteisto	26
5.2.1.1	Näytteenlämmitin	27
5.2.2	Monikiteisten kultaohutkalvojen höyrystys	27
5.2.3	Epitaktisten kultaohutkalvojen höyrystys	27
5.3	Elohopean höyrystys kultapinnoille	29
5.3.1	Laitteisto	29
5.3.2	Elohopean höyrystys kultapinnalle	29
5.4	Elohopean määrän määrittäminen	31
6	Kultaohutkalvojen kasvatus	32
6.1	Monikiteisten kultapintojen kasvatus	32
6.2	Epitaktisten kultapintojen kasvatusparametrien optimointi STM:n avulla	32
6.3	Neulan vaikutus kuvaukseen	38
6.4	Tulokset	40
7	Elohopean adsorptio kultapinnalle	42
7.1	Elohopean höyrystykset monikiteiselle kultapinnalle	42
7.2	Elohopean höyrystykset epitaktisille kultakalvoille	45
7.2.1	Höyrystysajan vaikutus syntyviin saarekkeisiin	47
7.2.1.1	Höyrystysajan vaikutus saarekkeiden korkeuteen	47
7.2.1.2	Höyrystysajan vaikutus saarekkeiden leveyteen	52
7.2.2	Höyrystysajan vaikutus mittauksissa esiintyneiden häiriöisten ja epästabiilien pinnan kohtien määrään	54
7.2.3	Näytteen lämpötilan vaikutus adsorptioerrokseen syntyviin reikiin	56
7.3	Lopputulokset	58
7.3.1	Monikiteiset kultapinnat	58
7.3.2	Epitaktiset kultapinnat	59
7.3.2.1	Havainnot	59
7.3.2.2	Päätelmät	60
7.3.3	Jatkotutkimusehdotukset	61
8	Yhteenveto	63
9	Viitteet	65

Luku 1

Johdanto

Tämän työn tarkoituksena on tutkia, miten elohopean adsorptio vaikuttaa kultapintaan. Työn taustalla on VTT:n LVI-laboratorion pitkäaikainen projekti elohopean keräys- ja analyysimenetelmien kehittämiseksi. Kultapintoja käytetään yleisesti elohopean ja elohopeayhdisteiden keräämiseen tutkittavasta kohteesta analyysiä varten.

Elohopea on vaarallinen ympäristösaaste. Ympäristössä sitä esiintyy elohopeahöyrynä sekä sitoutuneena erilaisiin yhdisteisiin. Elohopeaa vapautuu ympäristöön mm. fossiilisten polttoaineiden käyttämisestä, jätteenpoltosta sekä teollisuuden ja maatalouden päästöistä [1, 2, 3, 4]. Elohopea kulkeutuu ympäristössä pääasiassa ilmajokien kuljettamana [2]. Elohopea rikastuu ravintoketjuissa, ja elohopean orgaaniset yhdisteet ovat hyvin myrkyllisiä.

Elohopeasaasteen määrä ympäristössä ihmisen aiheuttamien päästöjen vuoksi on nousussa: Suomen kokonaispäästöt ovat kaksinkertaistuneet 80-luvun alusta [1]. Elohopean määrä ilmakehässä lisääntyy pohjoisella pallonpuoliskolla vuosittain $1,5 \pm 0,2\%$ [5].

Elohopean määrän analyysiin käytetään mm. kultaohutkalvojen resistanssin muutokseen perustuvia sekä spektrometrisiä tekniikoita. Näistä jälkimmäiset ovat suuria ja kalliita laboratoriolaitteistoja, joita varten näytteet on kerättävä tutkittavassa kohteessa sopivaan materiaaliin ja tuotava analysoitavaksi laboratorioon. Kulta soveltuu hyvin elohopean ja elohopeayhdisteiden keräysmateriaaliksi. Kulta on kemiallisesti hyvin inertti, mutta adsorboi hyvin selektiivisesti elohopeaa ja elohopeayhdisteitä. Adsorptioprosessin yksityiskohtia ei tunneta hyvin, koska elohopean adsorptiota kultapinnalle on tutkittu suurimmaksi osaksi makroskooppisella tasolla. Mikroskooppisen tason tutkimus on jäänyt hyvin vähäiseksi kenties siksi, että elohopea muodostaa amalgaameja hyvin voimakkaasti useimpien aineiden kanssa. Tämän vuoksi adsorptioprosessiin vaikuttaa kemisorption lisäksi myös muita prosesseja. Lisäksi perinteiset

adsorptio tutkimusmenetelmät, kuten LEED-, XPS- ja Auger-tekniikat edellyttävät suurtyhjiölaitteistoja, jotka herkästi kontaminoituvat elohopean vaikutuksesta.

Mikroskooppisen skaalan tutkimus on tarpeen, jotta saataisiin lisää informaatiota mm. adsorptiota häiritseivistä mekanismeista. Tämän työn tavoitteena oli selvittää, kuinka elohopean adsorptiota voidaan tutkia tunnelointimikroskopiolla, ja kehittää tätä varten mahdollisesti tarvittavia menetelmiä. Lisäksi tarkoituksena oli saada alustavia tietoja elohopean adsorptio vaikutuksesta kultapintaan. Työ tehtiin esitutkimuksena, jonka tarkoituksena oli suorittaa pitkäaikaisen projektin vaatima esivalmistelu- ja pohjatyö.

Informaatiota nanometriskaalan ilmiöistä elohopean adsorptiossa kultapinnalle pyrittiin tässä työssä saamaan tunnelointimikroskopiolla. Tutkimusvälineenä käytettiin Fysiikan laboratorion tunnelointimikroskooppia (STM). Tunnelointimikroskooppi on suhteellisen uusi tutkimusmenetelmä, ensimmäinen prototyyppi valmistui vuonna 1981. Menetelmän kehittäjät, G. Binnig ja H. Rohrer saivat ansioistaan Nobel-palkinnon vuonna 1986. Tunnelointimikroskoopin ainoalaatuinen ominaisuus on sen erittäin suuri erotuskyky verrattuna kaikkiin muihin mikroskopiamenetelmiin. Suurtyhjiössä ja hyvissä olosuhteissa myös ilmanpaineessa menetelmällä päästään jopa atomiresoluutioon. Suurtyhjiössä menetelmällä voidaan jopa tarkkailla yksittäisten atomien ja klustereiden diffuusiota kidehilan pinnalla. Menetelmällä saadaan tarkkaa tietoa myös tutkittavan näytteen pintaa vastaan kohtisuorassa suunnassa, korkeussuunnassa, jopa alle 1 Å erotuskyvyllä.

Toisena tavoitteena oli selvittää erilaisten kultasubstraattien soveltuvuutta elohopean adsorptio tutkimukseen. Monikiteiset kultapinnat eivät ole riittävän tasaisia, jotta hyvin pienet pinnan muutokset tulisivat riittävän selvästi esille. Tämän vuoksi tutkittiin myös atomaarisen tasaisien, epitaktisten kultaohutkalvojen kasvatusta.

Epitaktiset kultaohutkalvot ovat ideaalisia substraatteja STM-tutkimuksiin. Ne ovat johtavia, mikä on välttämätön edellytys STM-tekniikalle, ja atomaarisen tasaisina niistä voidaan havainnoida äärimmäisen pieniä muutoksia, jotka rikkovat kidepinnan tasaisuuden. Atomaarisen tasaisuuden ja johtavuuden kombinaatio on STM-tekniikan kannalta hyvin tärkeitä. Fysiikan laboratorion STM-tutkimuksissa substraattina on käytetty mm. HOPG-grafiittia, mikä on erittäin tasaiseksi kiteytyntä pyrolyyttistä grafiittia. Epitaktiset kultapinnat ovat tärkeä lisä käytettävissä olevaan substraattivalikoimaan.

Kirjan rakenne

Luvussa 2 käydään läpi elohopean tärkeimmät ominaisuudet, terveysvaikutukset sekä elohopean ja kullan yhdisteet. Luvussa kuvataan myös yleisessä käytössä olevat elohopean analyysimenetelmät ja niiden vaatimat esikonsentraatiomenetelmät.

Elohopean adsorption tähänastisia tutkimustuloksia selostetaan luvussa 3. Kirjassa käytettäviä termejä ja käsitteitä selostetaan kohdassa 3.1.

Epitaksiaalisten kultapintojen kasvattamiseen vaikuttavia parametrejä kuvataan luvussa 4. Luvussa 5 selostetaan äytetyt menetelmät ja laitteistot.

Monikiteisten ja epitaktisten kultapintojen kasvatusta ja epitaktisten kultapintojen kasvatusparametrien etsintää selostetaan luvussa 6. Elohopean höyrystyksen aiheuttamia muutoksia monikiteisille ja epitaktisille kultapinnoille selostetaan luvussa 7. Tuloksista on koottu yhteenveto lukuun 8.

Luku 2

Elohopea

Tässä luvussa esitellään elohopean tärkeimmät ominaisuudet, esiintyminen, tuotanto ja terveyshaitat. Lisäksi tässä luvussa selostetaan elohopean ja kullan välisiä reaktioita koskevan tähänastisen tutkimuksen tilanne.

2.1 Elohopean ominaisuudet ja esiintyminen

2.1.1 Elohopean ominaisuuksia

Elohopean käyttö tunnettu yli 2300 vuotta. Symboli Hg tulee latinan sanasta *hydrargyrum*. [6] Elohopea on ainoa huoneenlämmössä sula metalli [7, s. 287]. Sen atomipaino on $200,59 \pm 3$ amu, tiheys $13,5939 \text{ g/cm}^3$, sulamispiste $-38,87 \text{ }^\circ\text{C}$ ja kiehumispiste $356,58 \text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Kiinteän elohopean tiheys on $14,193 \text{ g/cm}^3$. Sulamispisteen alapuolella elohopea on valkoinen kiinteä aine, kiehumispisteen yläpuolella väritön höyry. Lämpölaajenemiskerroin on tasainen koko nestefaasin lämpötila-alueella, mistä syystä se sopii hyvin käytettäväksi barometreissä, manometreissä ja lämpömittareissa. Elohopean pintajännite on myös hyvin korkea, $0,4803 \text{ N/m}$ $0 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. [6]

Elohopea on kuuluu jaksollisen järjestelmän toiseen sivuryhmään. Elohopea muodostaa monien metallien (esimerkiksi alkalimetallit, tina, lyijy, sinkki, kadmium, hopea ja kulta) kanssa lejeerinkejä (amalgaameja) jo huoneen lämpötilassa [7, s. 288]. Poikkeuksen muodostaa rauta, jonka kanssa elohopea muodostaa amalgaameja vain korkeissa lämpötiloissa [6]. *Amalgaami* on ikivanha yleisnimi elohopean metalliyhdisteille. Sana on peräisin kreikan kielen sanasta *μάλαγμα* (pehmittävä voide). [9]

Huoneenlämpötilassa elohopea on stabiili eikä reagoi ilman, hiilidioksidin, typpidioksidin tai hapen kanssa [6]. Korkeammissa lämpötiloissa muodostuu punaista elohopea(II)oksidia HgO, joka hajoaa takaisin alkuaineikseen $500 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa [7, s. 288]. Elo-

hopea ei liukene laimeisiin happoihin, mutta liukenee kuumaan, väkevään rikki- tai typpihappoon [7, s. 288].

2.1.2 Elohopean terveysvaikutukset

Elohopeahöyry ja liukoiset elohopeayhdisteet ovat erittäin myrkyllisiä [7, s. 287]. Jo lievä, jatkuva altistuminen metalliselle elohopealle aiheuttaa aivojen vaurioitumista. Sairausoireita ovat tällöin mm. masennus, ärtyisyys, painajaisunet ja muut psyykkiset häiriöt. Näiden ohella esiintyy lisääntyntä syljeneritystä, suun ja henkitorven limakalvojen ärtymistä sekä vapinaa [10]. Nämä elohopeamyrkytyksen oireet tunnetaan vanhastaan merkurialismin nimellä kulkevana sairautena.

Elohopean yhdisteistä ovat myrkyllisiä epäorgaaniset elohopeasuolat ja orgaaniset elohopeayhdisteet. Elohopeasuoloista erityisen myrkyllisiä ovat elohopea(II)kloridi ja elohopeanitraatti [10]. Orgaaniset elohopeayhdisteet vaurioittavat hermostoa. Useimmat orgaaniset elohopeayhdisteet ovat rasvaliukoisia, jolloin ne pääsevät tunkeutumaan verestä rasvatuppien suojaamiin hermosäikeisiin ja hermosoluihin. Hermosolujen keskukset saattavat elohopean vaikutuksesta tuhoutua tai hermosäikeitä suojaavat rasvatupet vaurioitua, jolloin hermoärsykeitä pääsee purkautumaan vääriä teitä. [10]

Kaikkein myrkyllisimpiä orgaanisista elohopeayhdisteistä ovat alkyylielohopeat. Niitä valmistetaan teollisesti, ja niitä käytetään peittäusaineina, limantorjunta-aineina tai homeentorjunta-aineina. Alkyylielohopeoista merkittävin on metyylielohopea. Metyylielohopea tuhoaa erityisesti isojen aivojen kuorikerroksen soluja (neuroneja) ja pikkuaivoissa ns. granulaarisoluja. Metyylielohopea saattaa aiheuttaa vaurioita solujen kromosomeihin. Tästä aiheutuvat mm. Downin syndrooma eli mongoloidia ja Sturge-Weberin syndrooma. Metyylielohopea kiinnittyy aivoihin hyvin tiiviisti. Muualta ruumiista metyylielohopeasta erittyy pois puolet 65-70 vuorokauden, mutta aivoista vasta 230 vuorokauden kuluessa. [10]

2.1.3 Esiintyminen ja tuotanto

Elohopea on melko harvinainen alkuaine, sen pitoisuus maan kuoressa on vain 0,5 ppm [7, s. 286]. Luonnossa elohopea esiintyy alkuperäisessä muodossa kallioperän mineraaleissa, jotka vapautuvat ympäristöön jatkuvasti tapahtuvien luonnollisten prosessien kautta rapautumalla ja haihtumalla sekä tulivuorien purkautumisen yhteydessä [10]. Tärkein elohopeamineraali on sinoberi, HgS, jossa on 86 painoprosenttia elohopeaa [10, 7]. Elohopeamalmivyöhykkeet sijaitsevat sellaisilla vulkaanisilla alueilla, missä maankuori on vielä nykyäänkin epävakaa ja alue elää yhä geologisesti [10].

Maailman tuottavin elohopeakaivos sijaitsee Espanjan Almadénissa. Elohopean maailmanvuosituotannoksi vuonna 1969 laskettiin 10236 tonnia, josta Euroopan osuus oli

yli puolet [10]. Elohopean tuotanto Suomessa oli 1988 noin 130 tonnia [11]. Elohopea erotetaan 0,05 % elohopeaa sisältävästä sinkkirikasteesta pasuttamalla, jolloin se pelkistyy metalliseksi elohopeaksi [11].

2.1.4 Elohopean suurimpia käyttökohteita

Suomessa elohopean suurimmat käyttäjät ovat kloorialkaliteollisuus (3000 – 4000 kg/a) ja paristoteollisuus (5000 – 8700 kg/a) [1]. Hammasamalgaamiksi käytetään Suomessa vuosittain alle 1000 kg elohopeaa [11]. Näiden lisäksi elohopeaa käytetään mm. kasvinsuojeluaineiden, lamppujen ja mittarien valmistuksessa, sekä viljan peittauksessa [11]. Yhdysvalloissa elohopeaa käytetään eniten klooritehtaiden elektrolyysikennoissa, sähkölaitteissa ja värien aineksena [10].

2.1.5 Päästölähteet

Suomen alueella elohopeapäästöt ilmaan, veteen ja maaperään vuonna 1987 olivat 23,83 tonnia [1]. Suurimmat päästölähteet Suomen alueella on esitetty taulukossa 2.1. Ruotsissa elohopeaa kulkeutuu kaatopaikoille keskimäärin 2 g jätetonna kohden [5]. Elohopeaa valmistavien tehtaiden päästöt luontoon ovat eri arvioiden mukaan 2 – 3 % koko tuotannon määrästä. [10] Koko maailmassa ympäristöön vapautuu elohopeaa eri muodoissa 7500 tonnia vuodessa [5]. Suomen kokonaispäästöt ovat kaksinkertaistuneet 80-luvun alusta [1]. Elohopean määrä ilmakehässä lisääntyy pohjoisella pallonpuoliskolla vuosittain $1,5 \pm 0,2\%$ [5].

Taulukko 2.1. Elohopean suurimmat päästölähteet Suomen alueella vuonna 1987. Luvut ovat tuhansia kiloja vuodessa. [1]

Lähde	Ilmaan	Veteen	Maaperään
Sinkkiteollisuus	0,9	0,002	10
Kupariteollisuus	0,92	0,005	0,005
Fossiiliset polttoaineet	0,94	—	0,17
Kloorialkalitehtaat	0,63	0,025	0,037
Peittaus	0	0	4,73

Todennäköisesti tunnetuin elohopeakatastrofi on vuonna 1956 esiin tullut Minamatan elohopeaonnettomuus Japanissa. Katastrofi vaati hieman yli sata kuolonuhria ja invalidisoi pysyvästi tuhatkunta ihmistä. Uhrit olivat pääasiassa paikallisia kalastajia.

Saastuttajana oli erilaisia kemiallisia tuotteita valmistava Shin Nihon Chisso Hiryo, joka käytti elohopeaa asetaldehydisynteessin katalyysaattorina. Elohopeaa päästettiin merenlahteen useiden vuosien aikana kaikkiaan 81,3 tonnia. [10]

2.2 Elohopean ja kullan yhdisteet

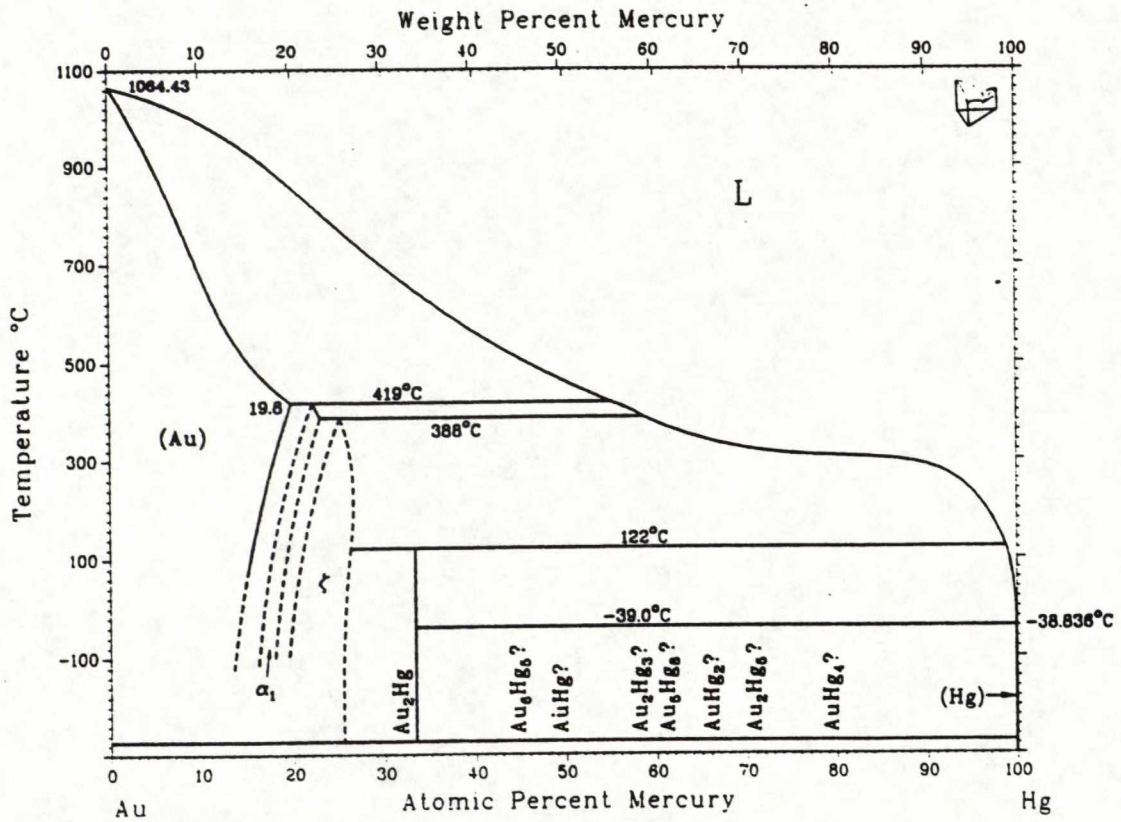
Elohopea ja kulta muodostavat useita eri yhdisteitä eri elohopea- ja kultapitoisuuksilla. Faasidiagrammista kuvassa 2.1 käy ilmi elohopean ja kullan stabiilit yhdisteet. Faasidiagrammin mukaan huoneenlämmössä stabiileja faaseja ovat ζ - (Au_3Hg), Au_2Hg -faasi, sekä katkoviivalla merkityt α_1 -faasit, jotka ovat siirtymäfaaseja kullan fcc-rakenteesta ζ -faasin hcp-rakenteeseen. Näiden kiinteiden faasien lisäksi elohopea voi liueta kultaan 19,8 % asti, jolloin kullan fcc-rakenne vielä säilyy. Tämä alue on faasidiagrammissa merkitty (Au)-faasiksi. L tarkoittaa nestemäistä faasia. (Hg) on kiinteä, rombohedralinen Hg-faasi. [12] Au-riikkaat amalgaamit, joissa on 3 – 25 painoprosenttia elohopeaa, ovat veitsellä leikattavia. Amalgaamit, joissa on yli 25 painoprosenttia elohopeaa, ovat hauraita. [13] M. A. Georgen tutkimusten mukaan kullan ohutkalvon päälle adsorption seurauksena syntyneet amalgaamit ovat kalvoa pehmeämmät [14, s. 220].

2.3 Elohopean määrän analyysimenetelmät

Elohopean päästöjen rajoittamisen tärkeänä edellytyksenä ovat riittävän herkäät ja tarkat elohopean määrän analyysimenetelmät. Elohopean analysointitekniikat voidaan jakaa kahteen ryhmään: erilaisiin spektroskopiamenetelmiin ja elohopean adsorption kullan ohutkalvoissa aiheuttamien muutoksien havainnointiin. Spektroskooppisiin tekniikoihin kuuluu mm. atomiabsorptiospektroskopia [15, 16, 17, 4, 18], fluoresenssispektroskopia [19, 20] ja erilaiset plasmaemissiospektroskopiat [21, 3, 22]. Kullan ohutkalvon ominaisuuksien muutoksiin perustuvia menetelmiä ovat mm. resistanssin muutokseen perustuvat mittausmenetelmät [23, 24, 25] sekä ohutkalvon massan muutokseen perustuva mittausmenetelmä [26]. Eräs uusi menetelmä perustuu ohutkalvon heijastuskerroimen muutokseen [27].

Atomiadsorptiospektroskopiassa analysoitava näyte höyrystetään kantajakaasuun ja viedään näytekammioon, jossa sitä valaistaan UV-lampulla. Elohopean havaitsemiseksi tarkkaillaan näytekaasun adsorbanssia elohopean 253,7 nm adsorptiopiikin kohdalla. Tanabe et al. [22] ovat käyttäneet myös 185,0 nm aallonpituutta.

Plasmaemissiospektroskopiassa tarkkaillaan näytteen säteilemää spektriä. Plasmaan syötetään pieni määrä tutkittavaa näytettä ja tarkkaillaan haluttua emissiopiikkiä monokromaattorin avulla. Mm. induktiivisesti kytkettyä plasmaa (inductively coupled



Kuva 2.1. Elohopean ja kullan faasidiagrammi. Faasi L on nestemäinen. Faasi (Au) on kiinteä faasi, jossa kulta on fcc-rakenteessa. Tässä faasissa elohopean maksimiliukoisuus kultaan on 19,8 %. ζ -faasin yhdiste on Au_3Hg . α_1 -faasia voidaan pitää yhtenä monista siirtymäfaaseista kullan fcc-rakenteesta cph-rakenteiseen ζ -faasiin. (Hg) on kiinteä elohopeafaasi. [12]

plasma, ICP), mikroaaltoherätteistä plasmaa (microwave-induced plasma, MIP) ja tasavirtaplasmaa (DC plasma) on käytetty elohopean määrittämiseen plasmaemissiospektroskopiolla [22].

Spektroskopiitekniikoiden vaatimat laitteistot ovat suuria ja kalliita, eivätkä sovi käytettäväksi laboratorioden ulkopuolella [4]. Tämän vuoksi niiden käyttö vaatii näytteen keräämistä liuokseen tai muuhun sopivaan keräysmateriaaliin tutkittavasta kohteesta.

Kultakalvon ominaisuuksien muutoksiin perustuvat menetelmät ovat spektroskopiitekniikoita yksinkertaisempia. Resistanssin muutokseen perustuvassa menetelmässä kultakalvo viedään tutkittavaan kohteeseen, ja sen resistanssin muutosta seurataan vertaamalla suljetussa kammiossa olevaan referenssikalvoon. Yhdellä kalvolla voidaan tehdä vain rajallinen määrä mittauksia, jonka jälkeen kalvo saturoituu. Kalvo voidaan regeneroida kuumentamalla se esimerkiksi sähkövirran avulla. Kullan ohutkalvon vastuksen muutos on hyvin toistettavissa [21]. Tähän tekniikkaan perustuvia kevyitä, kannettavia elohopea-analysointilaitteita on ollut jo pitkään markkinoilla [23, 24, 25].

Myös kultakalvon massan muutokseen perustuva analyysimenetelmä on kehitetty [26]. Menetelmässä hyödynnetään pietsokiteen resonanssitaajuuden muutosta kiteen massan muutosten vaikutuksesta. Menetelmässä käytetään anturina kultakalvolla päällystettyä pietsokidettä. Kultakalvon massa muuttuu, kun sen pinnalle adsorboituu elohopeaa. Kultakalvon massan muutos aiheuttaa resonanssitaajuuden muutoksen, josta saadaan signaali elohopean määrästä. Tämän menetelmän käyttöä koskevia viitteitä ei kirjallisuudesta löytynyt, joten se todennäköisesti ei ole laajassa käytössä.

Kullan ohutkalvon heijastuskertoimen muutokseen perustuvaa menetelmää ovat kehittäneet kehittäneet Butler et al. [27]. Valokuidun päähän höyrytetty kullan ohutkalvo viedään tutkittavaan kohteeseen, ja valokuituun lähetetään laservaloa. Takaisin heijastuneen valon intensiteetin perusteella saadaan selville kultakalvoon adsorboitunut elohopeamäärä. Tämä tekniikka on vielä laboratorioasteella.

2.4 Elohopean keräysmateriaalit

Spektroskopiapohjaiset elohopean analyysimenetelmät vaativat elohopean keräämistä tutkittavassa kohteessa sopivaan keräysmateriaaliin tai liuokseen [4]. Elohopea vapautetaan keräysmateriaalista tavallisesti kuumentamalla. Keräysmateriaali voidaan myös liuottaa kokonaisuudessaan [21] tai liuottaa pelkästään keräysmateriaaliin adsorboitunut elohopea [20], ja mitata liuoksessa oleva elohopeamäärä.

Kulta on yleisimmin käytetty keräysmateriaali. Sitä on käytetty joko sellaisenaan kultalankana [20], tai ohutkalvona mm. kvartsiavon [17], lasihelmien [15, 2] ja boorikarbidisubstraatin B_4C [2] päällä. Iverfeldt et al. [2] totesivat kultapäällysteiset lasihelmet

huonoiksi, koska osa kullasta diffundoitui lasihelmiin elohopean desorboinnin aikana, jolloin keräystehokkuus heikkeni. Boorikarbidin korkeampi sulamislämpötila esti diffuusion.

Tärkeätä elohopean keräysmateriaaleille on suuri keräyskapasiteetti, jotta ne eivät satureituisi näytteenoton aikana, sekä se, että niistä saadaan desorboitua ja mitattua kaikki niihin adsorboitunut elohopea [4]. Kulta, ja nimenomaan kullan ohutkalvot, on osoittautunut hyväksi keräysmateriaaliksi. Paksut kalvot tai suuret kappaleet kuten kultalanka antavat epätarkkoja tuloksia diffuusioresistanssin takia: syvälle paksuun kultakappaleeseen diffundoitunut elohopea desorboituu huomattavasti hitaammin kuin ohuelle kultakalvolle adsorboitunut ja kalvoon kauttaaltaan diffundoitunut elohopea [2]. Tästä aiheutuu ns. muistiefekti, jossa elohopean keräyksen jälkeisessä desorboinnissa vapautuu myös edellisellä keräyskerralla adsorboitunutta ja syvälle kerääjä-materiaaliin diffundoitunutta elohopeaa [15].

Mercer et al. [28] ovat tutkineet lasin päälle kasvatettujen kultaohutkalvojen keräyskapasiteettia. He eivät ilmoita käyttämiensä kalvon paksuuksia, mutta kuvailevat ohuimpien kalvojen olleen sinertäviä ja hieman läpinäkyviä, mikä viittaa alle 100 nm kerrospaksuuteen. Osa kalvoista oli paksumpia ja läpinäkymättömiä. Näin ohuillakaan kalvoilla kultakalvon paksuus ei vaikuttanut kalvon keräämään elohopeamäärään, minkä he päättelivät olevan lähellä monokerroksen arvoa $0,36 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. [28]

Platinan käyttöä keräysmateriaalina on tutkittu hyvin vähän. Ainoa kirjallisuudesta löytynyt raportti oli P. Kenézin diplomityö [4], jossa hän oli tehnyt kokeen ohuen platinaverkon käytöstä keräysmateriaalina. Tulokset olivat hyvät: metalliverkko keräsi ja vapautti kvantitatiivisesti kaiken elohopean. Elohopea desorboitui täysin n. $400 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. [4]

Hopean käyttöä on myös kokeiltu jonkin verran. Mercer et al. [28] mukaan hopean ohutkalvo on hyvin herkkä kalvon ikääntymiselle: hopeapinnan valmistuksen ja kokeen suoritusajankohdan välisellä ajalla oli hyvin suuri vaikutus. Ikääntyneet kalvot adsorboivat elohopeaa selvästi vähemmän, ilmeisesti kalvon kontaminoitumisen johdosta. Kullalla ikääntyminen ei vaikuttanut. [28]

Dumarey et al. [29] ovat kokeilleet myös aktiivihiiilen käyttöä keräysmateriaalina. He vertailivat sen ominaisuuksia hopean ja kullan vastaaviin, ja päätyivät suosittelemaan kullan käyttöä keräysmateriaalina.

Luku 3

Elohopean adsorptio

Tässä luvussa selostetaan adsorptiotapahtumaa ja siihen liittyviä käsitteitä. Tässä luvussa käydään läpi myös kirjallisuudesta saatavilla oleva tieto mikroskooppisen skaalan tutkimuksesta elohopean adsorptiosta metallien pinoille. Makroskooppisen skaalan tutkimustuloksia selostettiin kohdassa 2.4.

3.1 Adsorptioon liittyviä käsitteitä

3.1.1 Adsorptio ja desorptio

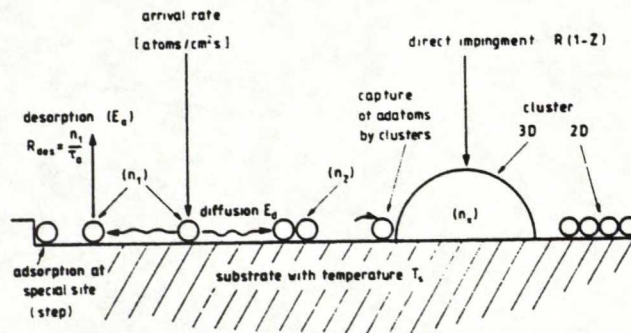
Adsorptio on kaasufaasissa olevien atomien ja molekyylien tarttumista kiinteään aineen pintaan. Adsorptiosidoksen voimakkuudesta riippuen puhutaan joko *kemisorptiosta* tai *fysisorptiosta*. Raja näiden kahden mekanismin välillä ei ole tarkka. Taulukossa 3.1 selostetaan kemisorption ja fysisorption tärkeimpiä piirteitä.

Tyypillisimmät adsorptioon liittyvät prosessit on esitelty kuvassa kuvassa 3.1. Pinnalle törmää atomeja tietyllä *törmäystaajuudella*. Osa atomeista adsorboituu pinnalle, osa voi adsorboitua myös pinnalla olevan saarekkeen päälle. Pinnalle adsorboitunut atomi voi *diffundoitua* pintaa pitkin, ja sitoutua *saarekkeeseen* (cluster, island), *särmään* (step) tai *vakanssiin*. Adsorboitunut atomi voi myös desorboitua mm. lämpöliikkeen vaikutuksesta. [31]

Tarttuakseen pintaan atomin pitää menettää riittävästi energiaansa. Tarttumisen ehtona voi myöskin olla, että pinnalla on tyhjä paikka, johon atomi voi tarttua. Suurella *peitto* kuvataan pinnalle tarttuneiden atomien määrää. *Peitto* on tarttuneiden atomien määrän suhde niiden paikkojen määrään, joihin atomi voi tarttua. Adsorption määrää kuvataan usein käsitteellä *altistus* (exposure). Altistuksen yksikkö on Langmuir: $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{s}$. Yhden langmuirin suuruinen altistus syntyy, kun pinta on alttiina

Taulukko 3.1. Kemisorption ja fysisorption ominaisuuksia. [30]

	Kemisorptio	Fysisorptio
Mekanismi	Kemiallinen sidos: varauksen siirto	Fysikaalinen sidos: polarisaatiovuorovaikutus
Sidosenergia	0,5 – 5 eV	0,001 – 0,5 eV
Sidospituus	1 – 3 Å Lopullinen adsorptiotapahtuma	3 – 10 Å Mahdollisesti prekursoritila



Kuva 3.1. Tyypillisimmät adsorptioon liittyvät prosessit.

$1 \cdot 10^{-6}$ torrin osapaineelle 1 s ajan. *Tarttumiskerroin* on todennäköisyys, että atomi törmäyksessä tarttuu pintaan. [30, s. 125]

Kun pintaan adsorboitunut atomi tai molekyyli irtoaa pinnasta, puhutaan *desorptiota*. Useimmiten desorption aiheuttaa lämpötila. Desorption voi aiheuttaa myös mm. elektroni- ja ionipommitus sekä eräissä tapauksissa sähkömagneettinen säteily [30, s. 133].

3.1.2 Adsorptiokyky

Tutkimuksissa, joissa on selvitetty elohopean adsorptiota kultapinnalle makroskooppisella skaalalla, käytetään samaa tarkoitettavia termejä *adsorptiokyky* ja *keräyskapasiteetti* (ks. kohta 2.4 sivulla 9). Nämä viittaavat elohopeamäärään, jonka kerryttyä elohopean keräämiseen käytettävä adsorberi (esimerkiksi kultavillalla täytetty kvartsiptuki) alkaa päästää elohopeaa läpi. Tähän ajankohtaan mennessä keräävän pinnan pinta-alayksikköä kohden kertynyt elohopeamäärä ilmoitetaan näissä tutkimuksissa pinnan *adsorptiokyvyksi*. *Saturaatiopeitto* tarkoittaa peittoa sillä hetkellä, kun adsorptionopeus alkaa pienentyä.

3.1.3 Diffuusio

Atomien liikettä pinnalla kutsutaan *pintadiffuusioksi*. Diffuusio on satunnaisliikettä, jolle pätee kahdessa ulottuvuudessa

$$\langle r^2(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 4Dt \quad (3.1)$$

missä $\langle r^2(t) \rangle$ on atomin ajassa t kulkeman matkan neliöllinen keskiarvo ja D määrittelee diffuusiovakion. Diffuusio pinnalla on useimmiten nopeampaa kuin kiteessä [30, s. 133]. *Raerajoja* pitkin tapahtuva diffuusio on myös nopeampaa kuin kiteessä [32, 33]. Konsentraatioprofiili syvyysuunnassa saadaan lausekkeesta

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (3.2)$$

missä M on diffundoituvan aineen määrä pinta-alayksikköä kohden näytteen pinnalla. Suure $2\sqrt{Dt}$ on eräs diffuusiosyvyuden mitta, joten sitä kutsutaan *diffuusio pituudeksi*. [34, s. 2] Diffuusio on hyvin suuri ohutkalvoissa, koska ohutkalvoissa raekoko on pieni ja raerajoja on paljon [33, s. 48]. Diffuusio kertometalleissa riippuvat voimakkaasti konsentraatiosta ja kasvaa usein useita kertaluokkia hyvin matalilla konsentraatioilla [35].

3.1.4 Adsorptiokerroksen rakenne

Substraatin pinnalle adsorboituneet atomit muodostavat kerroksen, jonka rakenne voi saada hyvin monenlaisia muotoja. Adsorptiokerroksen rakenne voi erota merkittävästi adsorboituneen aineen kiinteän olomuodon rakenteesta. Adsorptiokerros voi muodostaa *kiderakenteen*, jos adsorboituneiden atomien ja substraatin väliset ja adsorboituneiden atomien keskinäiset vuorovaikutukset ovat vahvat ja lämpötila on matala. Adsorptiokerroksen kiderakenne voi poiketa substraatin kiderakenteesta. Jos adsorptiokerroksen hilavakion suhde substraatin hilavakioon ei ole rationaalinen, kyseessä on *ei-kommensuraatti kide*.

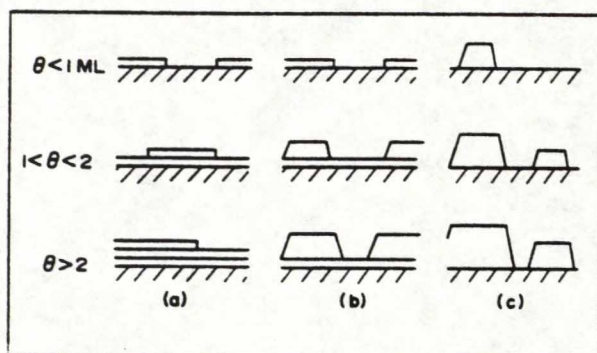
Jos adsorboituneiden atomien keskinäinen vuorovaikutus on heikko ja niiden tiheys pinnalla on pieni, ne voivat muodostaa kaksiulotteisen hilakaasun. Hilakaasussa atomit voivat miehittää vain tiettyjä paikkoja substraatin pinnalla, mutta eri paikkojen miehitys on satunnainen.

Kaksiulotteinen kaasu tai neste voi muodostua silloin, kun adatomien ja substraatin välinen vuorovaikutus on heikko, eikä riipu paikasta pinnan suunnassa.

3.1.5 Kasvumeکانismit

Adsorptiokerroksen kasvu voi tapahtua monella eri tavalla. Kasvumeکانismien perustyyppit esitellään kuvassa 3.2. Eri kasvumeکانismeista on erotettavissa kolme perustyyppiä, joiden ääritapauksia edustavat *kerroskasvu* (kuva **3.2.a**: Frank – van der Merwe -kasvu, 2D, layer growth, LG) ja *saarekekasvu* (kuva **3.2.c**: island growth, IG, Volmer-Weber-kasvu, 3D). Kerroskasvussa adsorboituvat atomit tai molekyylit eivät keräydy saarekkeeksi edellisen kerroksen päälle, ennen kuin edellinen kerros on kasvanut täyteen. Saarekekasvussa adsorbaattien keskinäiset vuorovaikutukset ovat suuremmat kuin adsorbaatin ja substraatin väliset vuorovaikutukset, jolloin adsorboituvat atomit voivat muodostaa seuraavia kerroksia ennen kuin edelliset kerrokset ovat täyttyneet. Näiden kahden kasvumeکانismin välimuotoa, kerros-saarekekasvua, kutsutaan *Stranski-Krastanov-kasvuksi* (kuva **3.2.b**). [31]

On todisteita siitä, että näiden kolmen peruskasvumeکانismin lisäksi olisi erotettavissa kaksi muuta kasvumeکانismia: ”simultaneous multilayers” (SM) –kasvumeکانismi ja ”monolayer plus simultaneous multilayers” (MSM) –kasvumeکانismi. SM-mekanismi esiintyy silloin, kun adsorbaattiatomien diffuusionopeus on äärimmäisen pieni. Tällöin adsorboituvat atomit jäävät siihen paikkaan, mihin ne pinnalle osuvat, eikä pinnan suuntaista liikettä esiinny. Kerrokset kasvavat satunnaisessa järjestyksessä, ja seuraava kerros voi alkaa kasvunsa heti kun edellistä kerrosta on pienikin alue kasvanut. [36] MSM-mekanismissa ensimmäinen kerros kasvaa täyteen ennen seuraavien kerrosten



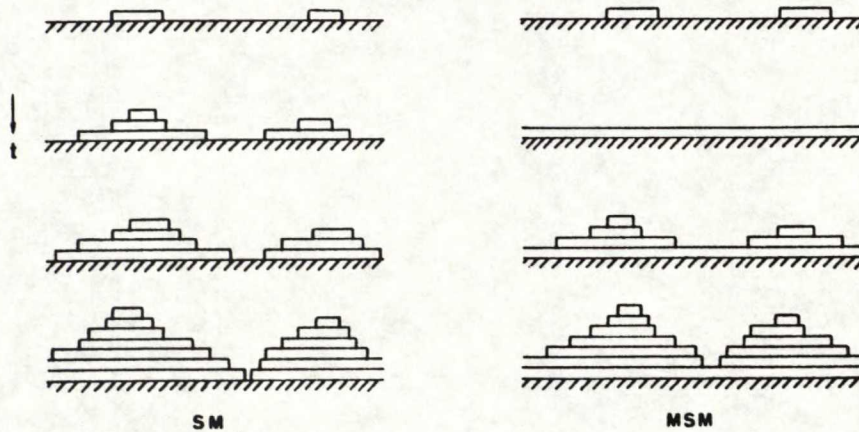
Kuva 3.2. Kolme adsorptiokerroksen peruskasvumekanismia. Ääritapauksina on (a) kerroskasvu (Frank – van der Merwe -kasvu) ja (c) saarekekasvu. Näiden välimuoto on (b) Stranski-Krastanov-kasvu. Kerroskasvussa seuraavan kerroksen kasvu alkaa vasta kun edellinen kerros on kasvanut täyteen. Saarekekasvussa seuraavat kerrokset voivat kasvaa, vaikka edellisessä kerroksessa olisi vielä aukkoja. [31]

kasvun alkua. Tämä on mahdollista silloin, kun adsorbaattiatomien diffuusionopeus substraatin pinnalla on huomattavasti suurempi kuin diffuusionopeus edellisen adsorptiokerroksen päällä. [36] SM- ja MSM-kasvumekanismia havainnollistetaan kuvassa 3.3.

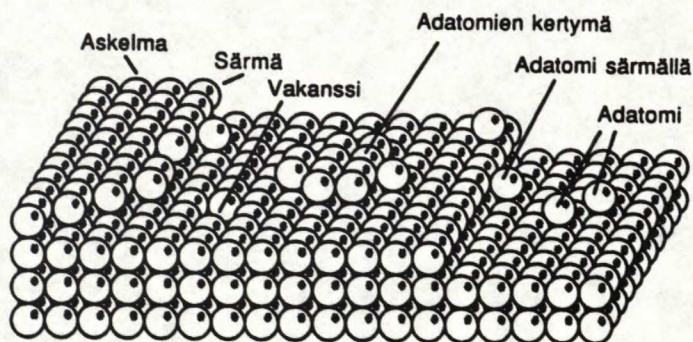
3.1.6 Kidevirheet

Pintavirheet ovat virheitä aineen periodisessa kiderakenteessa. Adsorptiokerroksissa voi olla lisäksi adsorptiokerroksille tyypillisiä virheitä, kuten epäpuhtauksia, saarekkeita tai faasirajoja. Kuvassa 3.4 esitetään tyypillisimmät pinnoilla esiintyvät virheet. Adatomi on pinnalle adsorboitunut yksittäinen atomi. Särmä on aineen kidehilan atomitason reuna. Vakanssi on tyhjä aukko kidehilassa. [30, s. 8]

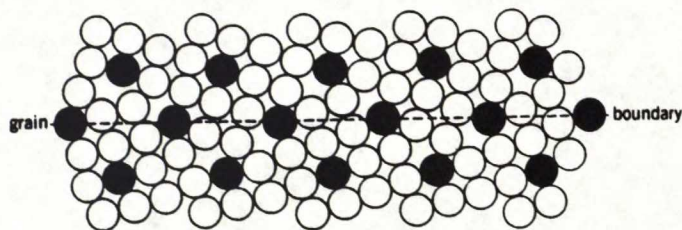
Raerajat ovat tasomaisia kidevirheitä, joita syntyy monikiteisen aineen kiteiden (rakeiden) välille. Raerajojen vaikutus kiinteän aineen ominaisuuksiin on hyvin suuri, mm. diffuusio on nopeampaa raerajoja pitkin kuin rakeiden lävitse. Esimerkiksi 1 cm^3 kokoisessa monikiteisessä kappaleessa saattaa olla $1 \cdot 10^9$ raetta, ja raerajojen ala voi olla jopa 1 m^2 . [33, s.46]



Kuva 3.3. SM- ja MSM-kasvumekanismit. Nämä mekanismit ovat mahdollisia silloin, kun adsorbaattiatomien diffuusionopeus edellisen adsorptiokerroksen päällä on hyvin pieni. Tällöin pinnalle adsorboituva atomi jää siihen kohtaan, mihin se sattuu osu-
maan. Seuraavan adsorbaattikerroksen kasvu voi alkaa heti, kun edellisestä kerroksesta on kasvanut pienikin alue valmiiksi. MSM-kasvumekanismissa ensimmäinen mono-
kerros kasvaa täyteen ennen seuraavien kerrosten kasvun alkua, mikä on ideaalisessa
tapauksessa mahdollista, jos adsorbaattiatomin diffuusionopeus substraatin pinnalla on
huomattavasti suurempi kuin diffuusionopeus edellisen adsorbaattikerroksen pinnalla.
[36]



Kuva 3.4. Kaavakuva pinnoilla esiintyvistä pintavirheistä. [30, s. 8]



Kuva 3.5. Kaavakuva raerajasta kuutiolisessa hilassa. Tässä tapauksessa kaksi vierekkäistä kuutiollista kidettä on $36,9^\circ$ kulmassa toisiinsa nähden. [33, s. 46]

3.2 Elohopean adsorption tutkimus mikroskooppisella tasolla

Elohopean adsorboitumista ja adsorptiokerroksen rakennetta on tutkittu varsin vähän mikroskooppisella tasolla. Tähän on monia syitä. Ensinnäkin, elohopea muodostaa hanakasti amalgaameja useimpien aineiden kanssa. Tämän vuoksi tähänastiset raportit keskittyvät lähinnä niihin aineisiin, joiden liukenevuus elohopeaan on hyvin pieni, ja joille elohopea kemisorboituu amalgaameja muodostamatta. Näitä ovat transitio-metallit Ni, Ti, Co, V, Cr, Fe, Nb, Mo, Ta ja W [37]. Toiseksi, adsorptiokerroksen rakenteen tutkimisessa käytettävät mittausmenetelmät, kuten esimerkiksi XPS, LEED ja Auger, vaativat suurtyhjiötä (UHV). Elohopean höyrynpaine on niin korkea, että se hyvin herkästi saastuttaa UHV-kammiot. Tästä huolimatta Augeria [38, 39], LEEDiä (mm. [40]) ja XPS:ää [41, 21, 14] on käytetty elohopean adsorption tutkimukseen.

Hg-Ni [42, 43, 44, 37], Hg-W [45, 46] ja Hg-Fe [47] adsorptiosysteemeistä on selvitetty adsorptiokerroksen järjestäytymistä, elektronitiloja sekä adsorptio- ja desorptiokinetiikkaa LEEDillä, XPS:llä ja Augerilla. Jones et al. [45, 46] tutkimusten mukaan elohopea ei muodosta amalgaameja wolframin kanssa. Tarttumiskerroin vakio yhden monokerroksen paksuuteen asti, mutta putoaa sen jälkeen nolnaan. Elohopea ei heidän tutkimuksissaan muodostanut toista adsorboitunutta monokerrosta [45]. Elohopea ei muodosta amalgaamia myöskään raudan kanssa, vaikka Hg-Fe-vuorovaikutus adsorptiokerroksessa on vahva [47].

Jen et al. [41] ovat tutkineet XPS:llä elohopean elektronien sidosenergioita kaasumaisessa muodossa ja adsorboituneena hopean, kuparin ja kullan pinnalle. Heidän mukaansa substraatin materiaali ei vaikuta elohopean kuorielektronien sidosenergiaan. Dowben et al. ovat tutkineet elohopean adsorptiota hopealle [48]. Heidän mukaansa elohopea

kasvaa Ag(100)-pinnalle pääasiassa Frank-van der Merwe -moodissa, kerroskasvuna. Adsorptiokerroksen rakenne 1 – 2 monokerroksen paksuudella on (1×1) , jonka hilavakio on 2,889 Å, noin 3,5 – 3,8 % kiinteän elohopean hilavakiota pienempi. Elohopea adsorboituu Ag(100)-pinnalle 89 K lämpötilassa hyvin voimakkaasti. Tarttumiskerroin on tällöin 1 ensimmäisen monokerroksen täyttymiseen asti. Jos Ag(100)-pinta altistetaan samalle elohopeamäärälle 300 K lämpötilassa, pinnalle adsorboituu noin 200 kertaa vähemmän elohopeaa. Lisäksi 89 K lämpötilassa adsorboitunut elohopea desorboituu, kun pinnan lämpötila nostetaan 300 K:hon. Hg-monokerrokset Ag(100)-pinnalla ovat heikosti sidottuja. Elohopea ei muodosta amalgaameja Ag(100)-pinnalla 89 K lämpötilassa ja $1 \cdot 10^{-8}$ Torr Hg-osapaineessa. Tämä viittaa siihen, että elohopean diffuusion nopeaan vaatima aktivaatioenergia ei ylitä näin matalassa lämpötilassa ja paineessa.

Elohopean monokerroksen elektronirakennetta Ag(100)-pinnalla ovat tutkineet Onellion et al. [40]. Heidän mukaansa elohopea kemisorboituu heikosti Ag(100)-pinnalle. LEED-tutkimusten mukaan Hg-adsorptiokerroksen rakenne häiriytyy, kun elohopeaa adsorboituu enemmän kuin yhden monokerroksen verran. Neljän monokerroksen kerros­paksuudella pitkän kantaman järjestyks häviää täysin.

Onellion et al. [49] ovat tutkineet hilaparametrien vaikutusta elohopean monokerroksen elektronirakenteeseen LEEDillä ja kulmaerotteisella fotoelektronispektroskopiolla. Elohopea adsorboitui $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ -pinnalle 90 K lämpötilassa, mutta ei enää 300 K lämpötilassa. Cu(100)-pinnalle elohopea adsorboitui vielä 300 K lämpötilassa. Heidän mukaansa Cu(100)-pinnalle adsorboitunut elohopea ei amalgoitu, jos elohopean osapaine on alle $1 \cdot 10^{-8}$ Torr 300 K lämpötilassa, koska adsorboitunut kerros poistui substraatin pinnalta desorboitumalla tyhjiöön ajan kuluessa tai kun substraattia kuumennettiin. Yli kahden monokerroksen adsorboituminen $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ -pinnalle johti pitkän kantaman järjestyksen häviämiseen adsorptiokerroksessa. Dowben et al. [50] mukaan samoin käy Cu(100)-pinnalla. Cu(100)-pinnalle elohopea adsorboituu $c(2 \times 2)$ -rakenteeseen, jonka hilavakio on 3,62 Å [49]. Tämä hilavakio 20% suurempi kuin kiinteän elohopean 3,004 Å [8]. Dowben et al. [50] mukaan myös $c(4 \times 4)$ -faasi on mahdollinen, jolloin hilavakio on 3,22 Å. $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ -pinnalla elohopea adsorboituu $p(1 \times 1)$ -rakenteeseen, jonka hilavakio on 2,72 Å, eli 9% vähemmän kuin kiinteän elohopean.

Elohopean adsorption energetiikkaa Cu(100)-pinnalla tutkineiden Dowben et al. [50] mukaan adsorptiolämpö ja adsorbaatti-substraatti-sidoksen vahvuus ovat Cu(100)-pinnalla pienemmät kuin Ni(100)-, W(100)- ja Fe(100)-pinnoilla. Adsorptiolämpö pienenee voimakkaasti, kun peiton kasvaessa Hg-adsorptiokerros järjestyy $c(2 \times 2)$ -faasista $c(4 \times 4)$ -faasiin.

Jansen et al. ovat tutkineet faasitransitioita Hg-monokerroksessa teoreettisesti [51]. Heidän tulostensa mukaan Hg-adsorptiokerroksen ja substraatin välinen vuorovaikutus määrää, onko adsorptiokerros metallinen vai ei. Hg-monokerroksen ominaisuudet voivat

poiketa bulkin ominaisuuksista, jopa niin, että Hg-monokerros voi olla ei-metallinen [52].

STM-tekniikan luomia mahdollisuuksia on käytetty toistaiseksi hyvin vähän. George et al. [14, 21, 53] ovat käyttäneet STM:ää tutkiessaan elohopean adsorptiota kultapinnalle, muiden tutkimusmenetelmien ohessa. Chen et al. [54] ovat tutkineet liuksissa AFM:llä järjestäytymistä elohopean monokerroksissa, jotka on kerätty kultapinnalle UPD:llä (underpotential deposition).

3.3 Elohopea-kulta -adsorptiosysteemi

3.3.1 Adsorptioprosessin kulku

Puhtaalle kultapinnalle tarttumiskerroin on hyvin lähellä yhtä, mutta laskee nopeasti kun peitto ylittää arvon $4 \cdot 10^{14}$ atomia/cm² [38, 55]. Ford et al. arvion mukaan tämä vastaa n. 1/3 monokerroksen peittoa [55].

Kun elohopeaa on adsorboitunut enemmän kuin yksi monokerros, Hg-atomit alkavat diffundoitua kultasubstraattiin ja muodostaa amalgaameja [27] [14, s. 221]. Diffundoituminen tässä vaiheessa on hitaampaa kuin adsorptio ennen ensimmäisen monokerroksen täyttymistä, joten adsorptionopeus pienenee [38]. Epitaktisten kultakalvojen päälle adsorboituva elohopea kasvaa Stranski–Krastanov-moodissa, kerros-saarekekasvuna. Noin viiden monokerroksen peitolla elohopeakerros muodostaa verkkomaisia rakenteita [14, s. 230].

Monikiteisillä kultakalvoilla elohopea diffundoituu raerajoille, jossa Hg-atomit alkavat muodostaa saarekkeita. Saarekkeet kasvavat peiton kasvaessa. Koska Hg:n diffuusio-opeus kullassa on suuri, Hg-kerros kullalla on Hg-rikas amalgaami [14, s. 220]. Lazarov et al. tutkimukset viittaavat siihen, että kalvoon diffundoitunut elohopea kerääntyy raerajoille [56].

Butler et al. tutkimukset viittaavat siihen, että kultapinnalle ei muodostu amalgaameja, jos elohopean osapaine on niin pieni, ettei pinnalle adsorboitu enempää kuin yksi monokerros elohopeaa. Jos elohopean osapaine on yli 10% kylläisestä höyrynpaineesta, kalvon pinnalle muodostuu amalgaameja. Altistuksen jatkuessa koko kalvo amalgamoituu. [27]

3.3.2 Adsorptioprosessin lopputila

Amalgaamit muodostuvat todennäköisesti pinnan läheisyyteen, koska kuumennettaessa elohopea desorboituu kultakalvosta hyvin nopeasti [21]. Butler et al. tutkimusten mukaan kultakalvon pinnalle syntyvän amalgaamin koostumus on Au₂Hg₃ [27].

M. A. Georgen mukaan kultapinnalle muodostuu koostumukseltaan erilaisia amalgaameja [14, s. 160]. Amalgaamien koostumus riippuu altistuksen aikana kerääntyneestä elohopeamäärästä. Koostumus voi myös muuttua elohopean höyrystämisen jälkeen. Jos kultapinnalle on adsorboitunut hyvin paljon elohopeata, koostumuksen muutos voi jatkua pitkään. M. A. George höyrysti 100 monokerrosta vastaavan elohopeakerroksen kullan ohutkalvon päälle. Kerros oli niin paksu, että kalvon väri muuttui, ja elohopea oli todennäköisesti nestemäisessä faasissa. Kalvon pinnalle syntyneet amalgaamit muuttuivat 48 tunnin aikana Hg-rikkaista Au-rikkaiksi, kun elohopeaa desorboitui nestemäisestä faasista ja diffundoitui syvemmälle Au-kalvoon. [14, s. 143].

Useiden tutkimusten mukaan elohopea desorboituu kultapinnalta noin 200 °C lämpötilassa [21, 38, 55, 57]. Noin 130 °C lämpötilassa desorptionopeus alkaa olla samaa luokkaa adsorptionopeuden kanssa [58].

3.3.3 Kontaminaatioiden vaikutus adsorptioon

Kultapinnan altistus ilmalle aiheuttaa pinnalle happi- ja hiilikontaminaation [59, 38, 21]. George et al. mukaan on todennäköistä, että Hg ei adsorboitu suoraan kultaatomien vaan hiili-happi-kontaminaatiokerroksen päälle [21]. Suuren ilmamäärän altistuksen synnyttämä kontaminaatiokerros voi myös estää elohopean adsorption [57, 16]. Brosset et al. mukaan tämä kontaminaatiokerros voi koostua NH_4 -suoloista ja NH_3 -komplekseista.

Hiilidioksidi, -monoksidi, vesihöyry ja happi eivät estä elohopean adsorptiota. Myöskään useilla orgaanisilla yhdisteillä, kuten metaanilla, etaanilla ja bentseenillä ei ole vaikutusta [17, 24].

3.3.4 Hg-Au-adsorptiosysteemin tutkimus STM-tekniikalla

STM-tekniikkaa Hg-Au-adsorptiosysteemin tutkimukseen ovat käyttäneet kirjallisuushakujen mukaan tätä työtä ennen vain George et al. [21, 14], yhtenä tutkimusmenetelmänä muiden joukossa. He tutkivat STM-tekniikalla elohopean adsorptiota monikiteisille kultakalvoille eri annostuksilla, ja noin viiden elohopean monokerroksen adsorption vaikutusta epitaktiseen kultapintaan. Heidän tärkeimmät tuloksensa ovat seuraavat:

- Monikiteisillä kultaohutkalvoilla elohopea diffundoituu raerajoille alle monokerroksen paksuudella. Yli monokerroksen paksuudella elohopea peittää koko pinnan. [21]

- Monikiteisillä, 70 nm paksuilla kultaohutkalvoilla elohopea muodostaa monikiteisen amalgaamin kultasaarekkeiden päälle, kun altistusta jatketaan. [14, s. 220]
- Syntyvä amalgaami on pehmeätä, jolloin mikroskoopin neulan liike vaikuttaa amalgaamikerroksen rakenteeseen. [14, s. 220]
- Elohopea näyttää kasvavan epitaktiselle kultapinnalle Stranski-Krastanov-kasvuna. Noin 5 monokerroksen paksuudella elohopea muodostaa verkkomaisen saarekerakenteen epitaktiselle pinnalle. [14, s. 230]

Luku 4

Kultaohutkalvot

Tässä luvussa kuvataan kultaohutkalvojen kasvatukseen vaikuttavia parametreja. Kultaohutkalvot soveltuvat STM-mittausten näytteiden substraateiksi, koska niiden ominaisuuksia voidaan vaihdella laajoissa rajoissa monikiteisestä, saarekkeisesta ohutkalvosta atomaarisen tasaiseen, epitaksiaaliseen kalvoon. Kultapinnat ovat myös kemiallisesti hyvin inerttejä useimmille aineille.

4.1 Epitaktisten kultaohutkalvojen kasvatus kiilteen pinnalle

Tässä työssä käytetyt kultaohutkalvot kasvatettiin tyhjiöhöyrystysmenetelmällä. Tämä menetelmä on yksi yleisimmistä ohutkalvojen kasvatusmenetelmistä [60]. Menetelmänä se on hyvin yksinkertainen: höyrystettävää ainetta kuumennetaan tyhjiössä, kunnes se alkaa höyrystyä. Substraatti viedään syntyneeseen höyrysuihkuun, jolloin sen päälle alkaa kasvaa ohutkalvo. Tavallisimmat käytössä olevat tekniikat on kuvattu yksityiskohtaisesti Maisselin ja Glangin teoksessa [61].

Kiille on kerrosrakenteinen silikaattimineraali, jota käytetään mm. elektroniikassa eristeenä. Kiille on yleisnimi ryhmälle kerrosrakenteisia mineraaleja, joilla on samankaltaiset ominaisuudet. Kiillemineraalien koostumus on yleisesti muotoa $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$, missä X on K, Na tai Ca, Y on Al, Mg tai Fe ja Z on Si tai Al. [62] Tässä työssä substraattina käytettiin muskoviittikiillettä $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ [63, 8].

Kiilteen etuja ovat taipumus lohjeta atomitasoja pitkin [62], jolloin puhtaita atomaarisen tasaisia pintoja on helppo valmistaa, sekä edullisuus ja helppo saatavuus. Toinen käyttökelpoinen substraattimateriaali tasaisten, epitaktisten ohutkalvojen kasvattamiseen on pyrolyyttinen grafiitti (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG), jota ovat

käyttäneet mm. Nishitani et al. [64]. HOPG:ta ei käytetty tässä työssä HOPG:n kalleuden vuoksi.

Tärkeimpiä ohutkalvon kasvatukseen vaikuttavia asioita ovat [65, s. 346]:

- substraatin esivalmistelu,
- kasvatusnopeus,
- kasvatuslämpötila ja
- kerrospaksuus.

Poppa et al. [66] mukaan kulta-kiille-systeemi on hyvin herkkä höyrystysparametrien pienillekin vaihteluille. Kirjallisuudessa esitetyt höyrystysparametrien arvot vaihtelevatkin varsin suurella skaalalla.

Substraatin esivalmistelun vaikutus. Substraatin esivalmistelu vaikuttaa nukleatiokohtien määrään. Substraatin pinnalle adsorboituneita molekyyliä voidaan poistaa toivuttamalla substraattia tyhjiössä. Kontaminaatioadsorbaateista voi olla hyötyäkin: adsorboituneet molekyylit toimivat nukleatiokohtina [67], ja mitä enemmän pinnalla on nukleatiokohtia, sitä pienempinä ja sitä ohuemmalla kerrospaksuudella pinnalla kasvavat kiteet yhtyvät ja muodostavat kokonaan peittävän kerroksen, mikä puolestaan vaikuttaa voimakkaasti epitaksiaan [65, s. 406]. Kontaminaatioadsorbaattien määrään voidaan vaikuttaa myös substraatin halkaisu ympäristön valinnalla: erittäin puhtaita substraattipintoja haluttaessa olennaista on lohkaista pinta vasta tyhjiössä.

Kiille on sikäli monimutkainen substraattina, että eräs kontaminaatioadsorbaattien lähde on kiille itse [68, 69]. Kiille dehydroksyloituu asteittain korkeissa lämpötiloissa, jolloin siitä vapautuu OH-ryhmiä ja vettä [69]. Tällöin höyrystystä edeltävä paahto käynnistää dehydroksylaatioprosessin ajoissa, jolloin käytettävässä höyrystyslämpötilassa substraatista vapautuva vesi vapautuu jo ennen höyrystystä, eikä aiheuta epästabiilisuutta substraatin pinnan rakenteessa höyrystyksen aikana. DeRose et al. [70] mukaan höyrystystä edeltävä pitkä substraatin toivutus on eräs avaintekijöistä epiktaktisten kultakalvojen kasvatuksessa. Kiillettä käytettäessä rajoittavana tekijänä on kiilteen lämpötilankesto, mikä voi vaihdella satoja asteita kiilteen laadun mukaan [71].

Kasvatusnopeuden vaikutus. Pashleyn mukaan kasvatusnopeuden vaikutustapa vaihtelee. Useimmiten pienet kasvatusnopeudet antavat parhaan tuloksen, mutta joissakin olosuhteissa kasvunopeuden vähentämiselle tulee raja vastaan: jos jäännöskasumolekyylien törmäystaajuus on samaa suuruusluokkaa kuin höyrystettävän aineen molekyylien törmäystaajuus, kasvavan kalvon rakenne voi häiriintyä [65]. Reicheltin ja Lutzin mukaan [72] kalvon pinnan laatu riippuu voimakkaasti kasvatusnopeudesta. Heidän tutkimustensa mukaan kasvunopeuden kohotus heikensi tulosta. Useimpien kirjallisuudesta löytyneiden julkaisujen mukaan pienet kasvatusnopeudet ($\leq 0,1$ nm/s) antavat parhaat tulokset [73, 74, 75, 76, 77, 78]. Tästä voidaan selvänä poikkeuksena mainita Holland-Moritz et al. [79] ja Putnam et al. [80], jotka molemmat käyttivät yli 1 nm/s kasvatusnopeuksia.

Kasvatustilalämpötilan vaikutus. Substraatin lämpötila vaikuttaa suoraan kasvun aikaiseen diffuusioon. Höyrystyksen alkuvaiheissa, yksikiteisten alkusaarekkeiden yhdistyksessä raerajoille syntyy kidevirheitä. Lisäksi kasvun alkuvaiheessa erilliskiteet voivat olla eri tavalla suuntautuneita, niissä voi esiintyä mm. (211)-suuntaista kasvua sekä eri rotaatiosuuntia [66]. Tarpeeksi korkeissa lämpötiloissa raerajoilla syntyneet kidevirheet voivat diffundoitua saarekkeista ulos, jolloin syntyvän ohutkalvon kidevirheiden määrä pienenee. Tämän vuoksi mitä korkeampi kasvatustilalämpötila, sitä parempi kalvon laadusta tulee [72]. Substraattimateriaalin lämpötilankestä rajoittaa käytettävää kasvatustilalämpötilaa: kiilteestä vapautuva vesi voi tehdä kiiltesubstraatin pinnan epästabiiliksi, mikä estää tasaisen kalvon kasvun.

Kirjallisuudessa esiintyvissä kiille-kulta-systeemin kasvatustilalämpötiloissa on suurta vaihtelua. Lämpötilavälikoiman ylärajaa edustavat Emch et al. [81], DeRose et al. [70] ja Altman et al. [82] käyttivät 500 °C lämpötilaa, kun taas McCarley et al. [83] ja Chidsey et al. [76] saivat miltei yksikiteisiä kalvoja noin 300 °C lämpötilassa. Hwang et al. [71] käyttivät täsmälleen samaa substraattimateriaalia kuin mm. DeRose et al., mutta heidän kokeissaan kiiltesubstraatti ei ollut stabiili enää 500 °C lämpötilassa. Heidän mukaansa optimilämpötila ohutkalvon kasvulle on 280 °C. Yksikään ryhmä ei ole raportoinut yksikiteistä kasvua alle 225 °C lämpötilassa.

Kerrospaksuuden vaikutus. Pashleyn mukaan [65] kerrospaksuus vaikuttaa voimakkaasti kalvon laatuun, mutta vaikutustapa vaihtelee. Joissakin tapauksissa yhtenäinen orientaatio säilyy vain tiettyyn rajapaksuuteen asti, jonka jälkeen paksuuden kasvaessa eri orientaatio suuntien määrä alkaa kasvaa. Toisaalta, joissakin systeemeissä orientaatio yhtenäistyy kerrospaksuuden kasvaessa, jolloin kasvun alkuvaiheissa syntynyt kerros orientoituu uudelleen. Jälkimmäisistä ovat esimerkkinä Barkai et al. [68] tutkimukset, joiden mukaan kiilteen päälle kasvatetun hopeakerroksen laatu paranee kerrospaksuuden kasvaessa. Kalvo on monikiteinen kasvun alkuvaiheissa, mutta kerrospaksuuden kasvaessa tietyt orientaatiot alkavat dominoida, ja riittävän suurella paksuudella kalvosta tulee yksikiteinen.

Kirjallisuudesta ei löytynyt viitteitä siitä, että kerrospaksuus vaikuttaisi kiille-kulta-systeemeissä kovin voimakkaasti. Mm. Chidsey et al. [76] tutkivat kerrospaksuuden vaikutusta ohutkalvossa esiintyviin kideorientaatioihin, mutta eivät havainneet merkittäviä eroja 50 – 480 nm paksuisten kalvojen kesken. Eri ryhmät ovat kasvattaneet tasaisia kultapintoja hyvin tuloksien 60 – 250 nm kerrospaksuuksilla [74, 84, 73, 78, 75, 72, 82, 79].

Luku 5

Koejärjestelyt

Tähän työhön liittyviä kokeita tehtiin Fysiikan laboratoriossa sekä Valtion Teknillisen Tutkimuskeskuksen LVI-tekniikan laboratoriossa. Substraattien valmistus ja varsinaiset STM-mittaukset tehtiin Fysiikan laboratoriossa, elohopean höyrystys ja analyysi LVI-laboratoriossa.

Tässä työssä käytettiin tutkimusvälineenä tunnelointimikroskooppia menetelmän antaman suuren erotuskyvyn vuoksi. Tunnelointimikroskopia soveltuu parhaiten johtavien pintojen tarkasteluun.

Työn aikana etsittiin elohopean adsorption tutkimiseen käyttökelpoinen substraatti. Aluksi tutkittiin elohopean adsorptiota monikiteiselle kultakalvolle, mutta saatujen huonojen tulosten vuoksi Fysiikan laboratorioon kehitettiin menetelmä epitaktisten kultapintojen kasvattamiseksi. Epitaktiset kultapinnat ovat hyvin tasaisia, minkä vuoksi niissä tapahtuvat pienetkin muutokset näkyvät tunnelointimikroskoopilla erittäin selvästi.

5.1 STM-tutkimukset

5.1.1 STM-laitteisto

Tässä työssä käytetty tunnelointimikroskooppilaitteisto oli Fysiikan laboratoriossa itse rakennettu STM-laitteisto [85]. Laitteisto on selostettu yksityiskohtaisesti K. Fallströmin diplomityössä [86].

Laitteisto toimii ilmanpaineessa. Pietsoyksikkö on tripodirakenteinen, ja sillä on kaksi mittausaluetta: $375 \text{ nm} \times 375 \text{ nm}$ ja suurjännitevahvistimia käytettäessä

1500 nm \times 1500 nm. Laitteistolla voidaan tehdä myös spektroskooppisia I/V-mittauksia [87]. Laitteiston ohjaustietokoneena on AT-luokan mikrotietokone. Mitäpäin pietsojen ohjaukseen käytetyt suurjännitevahvistimet ovat kaupallisia [88], muut laitteiston komponentit mittaustietokonetta lukuunottamatta ovat itse rakennettuja. Ohjaustietokoneen ohjelmisto on ohjelmoitu C-kielellä, ja ohjelmisto käsittää mikroskoopin ohjaustoiminnot sekä rajoitetun valikoiman kuvankäsittelytoimintoja. Kuvien tulkinta ja käsittely tehdään Macintosh II -tietokoneella, jonne kuvat siirretään laboratorion lähiverkon kautta. Kuvankäsittelyyn käytetään kaupallista DIP Station -kuvankäsittelyohjelmaa [89]. Kuvien tulostuksiin käytetään LaserWriter II -PostScript-laserkirjoitinta sekä Tektronix Phaser II -PostScript-värikirjoitinta.

Kaikki tämän työn kuvat ovat suodattamatonta raakadataa, paitsi kuva 7.5 sivulla 46, jossa saarekkeiden reunoja on hieman korostettu sobel-suodatuksella. Joitakin mittauksia on tehty myös Nanoscope III -STM/AFM-laitteistolla [90] (kuvat 6.10 ja 6.11), sekä Uppsalan yliopiston TopoMetrix TMX 2000 -STM-laitteistolla [91].

5.1.2 STM-mittaukset

Mittaukset suoritettiin huoneenlämmössä, normaalissa ilmanpaineessa. Käytetty biasjännitealue oli 0,05 – 0,1 V ja tunnelointivirta-alue 0,4 – 2 nA. Pienet, noin 50 M Ω tunnelointiresistanssin arvot (0,1 V biasjännite ja 2 nA tunnelointivirta) osoittautuivat hyviksi parametreiksi kultapinnan kuvauksessa.

Mikroskoopissa käytettiin wolfram- sekä platina-iridiumneuloja. Wolfram-neulat olivat kaupallisia syövytettyjä neuloja [92], Pt/Ir-neulat valmistettiin itse mekaanisesti, katkaisemalla sivuleikkureilla 0,5 mm Pt/Ir-langasta [93].

5.2 Kultaohutkalvojen höyrystys

5.2.1 Höyrystyslaitteisto

Kultaohutkalvot höyrystettiin tyhjiöhöyrystyslaitteistossa, joka oli Optoelektroniikan laboratorion Edwards Coating System E306A [94]. Laitteisto kykenee saavuttamaan $1 \cdot 10^{-7}$ mbar paineen diffuusiopumpulla ja nestetyypiloukulla. Höyrystettävä aine voidaan kuumentaa resistiivisesti molybdeeniupokkaassa tai elektronisuihkukuumentuksella. Kasvatettavan kerroksen paksuutta voidaan tarkastella kvartsikideanturiin perustuvalla kasvunopeusmittarilla [95].

Laitteiston peruspaine on varsin vaatimaton, eikä laitteistoa voi paahata. Tästä johtuen laitteiston puhtaudesta työn aikana ei ollut täyttä varmuutta. Laitteistoa käytetään

useimmiten erilaisten puolijohdekomponenttien valmistukseen. Näiden kultapintojen lisäksi laitteistolla on höyrystetty eri metalleja, Al, Cu, Ag, Sn, Cr ja Ti, sekä puolijohhteita ja metalli-puolijohdeseoksia kuten AuGe ja GaAs.

5.2.1.1 Näytteenlämmitin

Epitaktisten kultaohutkalvojen kasvattamista varten laitteistoon suunniteltiin ja rakennettiin näytteenlämmitin (kuva 5.1). Näytteenlämmittimen muodostaa 4 mm paksu kuparikappale, jota lämmitetään 0,127 mm vahvuisella wolframifilamentilla. Näytteet kiinnitettiin kuparikappaleeseen ruostumatonta teräksestä valmistetuilla kiinnikkeillä. Lämmittimen muut komponentit olivat ruostumatonta terästä ja molybdeenä. Lämmitin saavutti 500 °C lämpötilan jo noin 10 W syöttöteholla.

Lämmitysteho otettiin tavallisesta laboratoriovirtalähteestä, ja lämmittimen lämpötilaa säädettiin syöttöjännitettä säätämällä. Lämpötilaa seurattiin kuparikappaleeseen porattuun reikään sijoitetulla PT 102 platinatermistorilla [96]. Termistorin resistanssia seurattiin digitaalisella yleismittarilla, jonka näyttämän tarkkuus oli tarkistettu hyvin tarkalla resistanssimittarilla olevan $\pm 1\Omega$ tarvittavalla 100 – 250 Ω vastusalueella.

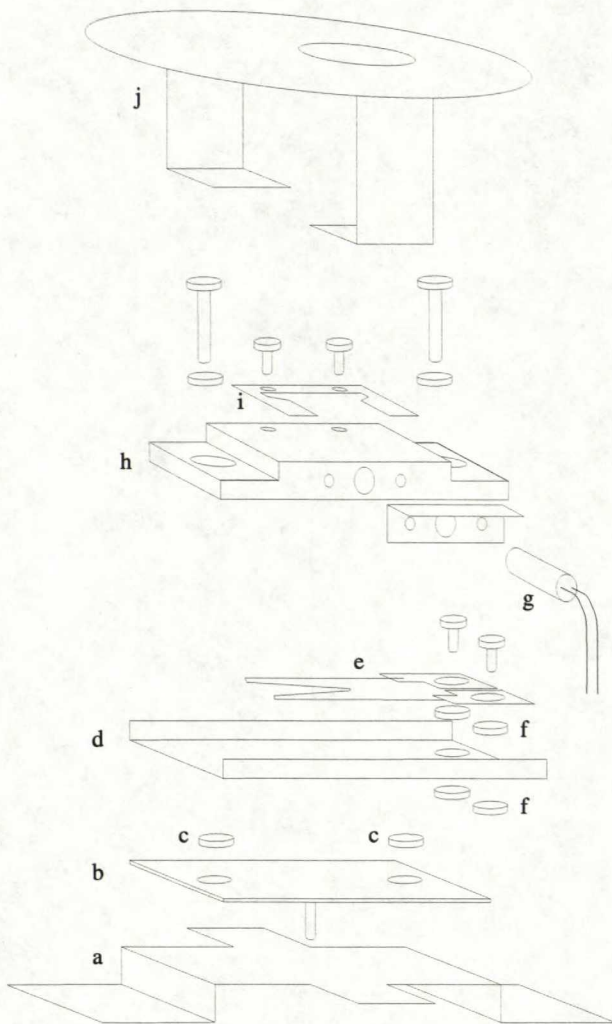
5.2.2 Monikiteisten kultaohutkalvojen höyrystys

Monikiteiset kultaohutkalvot kasvatettiin HOPG-grafitin päälle [97]. Ennen höyrystystä HOPG lohkaistiin kummaltakin puolelta teipillä pinnan puhdistamiseksi. Kolmelle eri HOPG-alustalle höyrystettiin 20, 35 ja 50 Å Au-kalvo $5 \cdot 10^{-6}$ mbar paineessa. Alustat olivat huoneenlämpötilassa höyrystyksen ajan.

5.2.3 Epitaktisten kultaohutkalvojen höyrystys

Kultaohutkalvot kasvatettiin muskoviittikiilteen [63] päälle. Kiillelevyistä leikattiin halutun kokoiset koepalat timanttipyörösahalla, ja koepalat lohkaistiin kummaltakin puolelta puhtaan pinnan paljastamiseksi. Höyrystettävät kultalangan palaset [98] puhdistettiin alkoholissa ultraäänipesurissa.

Kammio pumpattiin $1 \cdot 10^{-5}$ mbar paineeseen ennen kiillesubstraatin toivutuksen aloittamista. Substraatteja toivutettiin useita tunteja yön yli korkeassa lämpötilassa substraatin pinnan puhdistamiseksi. Höyrystyslaitteiston nestetyypiloukku täytettiin 15 minuuttia ennen höyrystystä. Tässä vaiheessa myös kullin höyrystävä molybdeenikuppi kuumennettiin varovaisesti laimeaan punahehkuun kupin ja kullin pinnalle adsorboituneiden kaasujen poistamiseksi. Paineen laskettua $2 \cdot 10^{-7}$ mbar tuntumaan molybdeenikupin kuumennusvirtaa nostettiin, kunnes kulta suli ja alkoi höyrystyä.



Kuva 5.1. Kultaohutkalvojen valmistamiseksi rakennetun näytteenlämmittimen kaaviokuva. **a:** näytteenlämmittimen kiinnitysjalja. **b:** hehkulankakaukalon alusta. **c:** hehkulankakaukalon ja alustan väliset eristekiekot. **d:** hehkulankakaukalo. **e:** wolframhehkulanka. **f:** hehkulangan eristeet. **g:** PT-102 platinatermostori. **h:** näytteenlämmittimen kansi. **i:** näytteenpidin. **j:** näytteenlämmittimen varjostin.

Kuumennusvirtaa nostettiin edelleen, kunnes kasvunopeus oli 0,05 – 1 nm/s, jolloin näytteenlämmittimessä oleva substraatti siirrettiin höyrystyskammioon. Kun 70 – 220 nm paksuinen kerros kultaa oli kasvanut substraatin päälle, höyrystyskammio katkaistiin sulkimella ja molybdeenikupista katkaistiin virta. Näytteen toivutusta jatkettiin vielä tunnin ajan höyrystyksen jälkeen, jolloin näytteenlämmittimestä katkaistiin virta ja näytteen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön.

5.3 Elohopean höyrystys kultapinnoille

5.3.1 Laitteisto

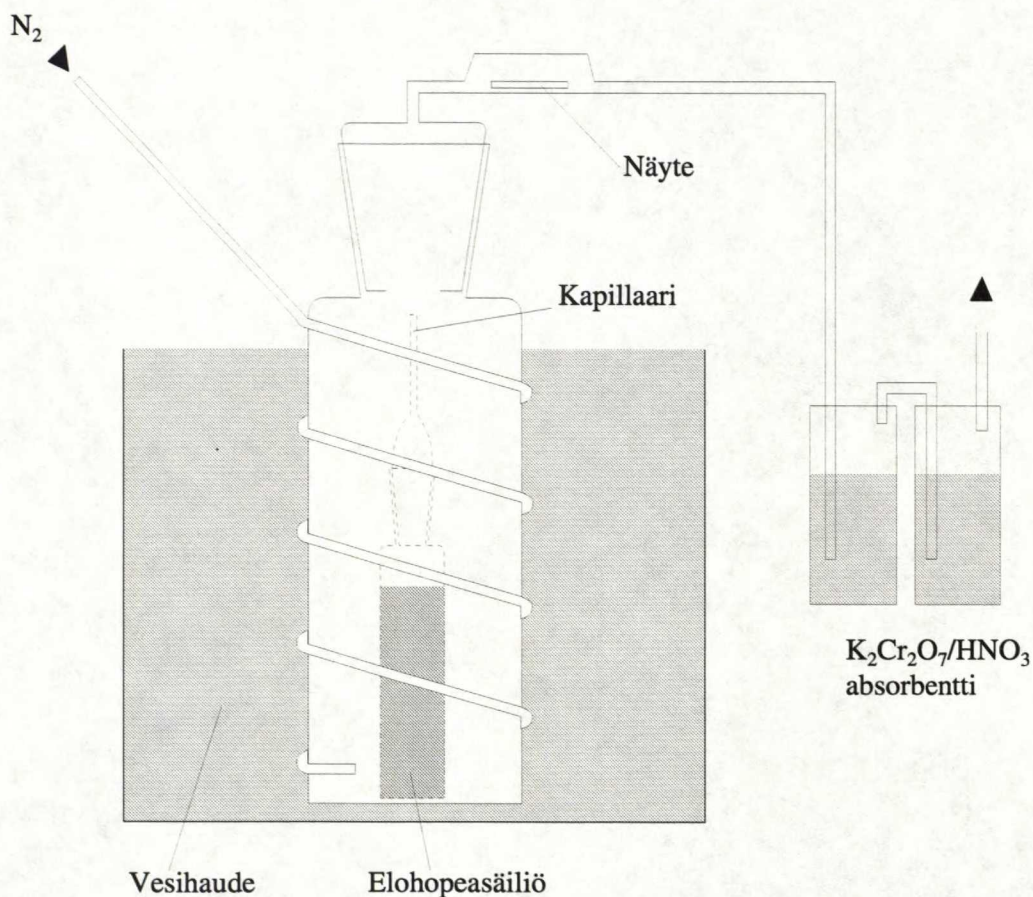
Kuvassa 5.2 esitetään elohopean höyrystyslaitteiston kaaviokuva. Elohopea on pienessä säiliössä, josta lähtee ohut kapillaari. Kapillaari rajoittaa elohopean vapautumista säiliöstä. Elohopean konsentraatiota kantajakaasussa voidaan säätää esimerkiksi elohopeahauteen lämpötilan, kapillaarin pituuden ja halkaisijan sekä kantajakaasun virtausnopeuden avulla. Tässä työssä tehdyissä kokeissa vesihauteen lämpötila oli 90 °C. Kantajakaasu tuodaan putkessa, joka kiertää elohopeasäiliön sisältävää lasipulloa muutaman kierroksen ennen kantajakaasun vientiä lasipulloon. Näin varmistetaan kantajakaasun lämpeneminen vesihauteen lämpötilaan. Näytteet asetetaan lasipullos- ta lähtevään putkeen. Näytteen ohitettuaan kantajakaasusta puhdistetaan elohopea johtamalla se $K_2Cr_2O_7/HNO_3$ -liuosta sisältävän astian kautta, joihin kantajakaasussa oleva elohopea absorboituu.

Epitaktisten kultakalvojen elohopeahöyrystyksissä näyte oli kiinnitetty hieman eri tavalla kuin kuvassa. Näytteet olivat elohopeasäiliön sisältävän pullon yläosassa, poikittain kaasun virtaukseen nähden. Tällä pyrittiin maksimoimaan näytteen saama annos.

5.3.2 Elohopean höyrystys kultapinnalle

Näytteen paikalleen asettamisen jälkeen laitteiston annettiin tasaantua vakiotilaan. Tänä aikana elohopean konsentraatio kapillaarin suulla ja kantajakaasussa vakiintui. Höyrystysajan mittaaminen aloitettiin vasta tasaantumisaajan jälkeen.

Epitaktisten kultakalvojen höyrystämiseen käytetty, modifioitu laitteisto ei sovellu erittäin pienten elohopeamäärien tarkkaan höyrystämiseen. Stationääritilan saavuttaminen näytteen paikoilleen asettamisen jälkeen kesti jopa puoli tuntia. Tästä syystä tässä työssä mainittuja elohopean höyrystysaikoja on syytä pitää arvioina.



Kuva 5.2. Elohopean höyrystyslaitteiston kaaviokuva. Elohopea on pienessä säiliössä lasipullon sisällä. Elohopea vietään ulos säiliöstä ohuen kapillaarin kautta. Lasipulloon tuodaan kantajakaasuna toimiva typpi ohuella lasiputkella, joka kiertää lasipullon muutamaman kerran, jotta typpi lämpenisi vesihauteen lämpötilaan. Elohopean konsentraatiota kantajakaasussa voidaan säätää kapillaarin mittojen, kantajakaasun virtausnopeuden ja vesihauteen lämpötilan avulla. Elohopeaa sisältävä kantajakaasu puhdistetaan johtamalla se $K_2Cr_2O_7/HNO_3$ -liuosta sisältävään astiaan, johon elohopea absorboituu.

5.4 Elohopean määrän määrittäminen

Kultakalvoille adsorboituneen elohopean määrä määritettiin VTT:n LVI-laboratoriossa atomiabsorptiospektrometrillä. Puhtaalle epitaktiselle kultakalvolle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan. Näytteen pinnalle syntynyt amalgaami liotettiin typpihappoon (HNO_3) kahdella 5 – 30 min mittaisella käsittelyllä, jonka jälkeen liuoksen elohopeaionit pelkistettiin metalliseksi elohopeaksi. Metallinen elohopea poistettiin liuksesta kuplittamalla typpeä liuoksen läpi. Elohopean määrä työssä analysoitiin johtamalla typpikaasu kylmähöyryatomiabsorptiospektrometriin. Saadusta konsentraatiosta laskettiin elohopean määrää vastaava kerrospaksuus näytteen pinnalla.

Luku 6

Kultaohutkalvojen kasvat

Tässä luvussa kuvataan, kuinka HOPG:n päälle höyrystetyt monikiteiset kultapinnat valmistettiin ja kiilteen päälle höyrystettyjen epitaktisten kultapintojen kasvatusta tutkittiin. Tässä luvussa esitetään myös mittaustuloksia ja STM-kuvia valmistetuista kultapinnoista. STM-kuvissa vaaleana näkyvät alueet ovat muuta kuvaa korkeammalla ja tummat alueet muun kuvan tasoa syvemmillä. Poikkileikkausten mittauskohdat on merkitty kuviin viivalla.

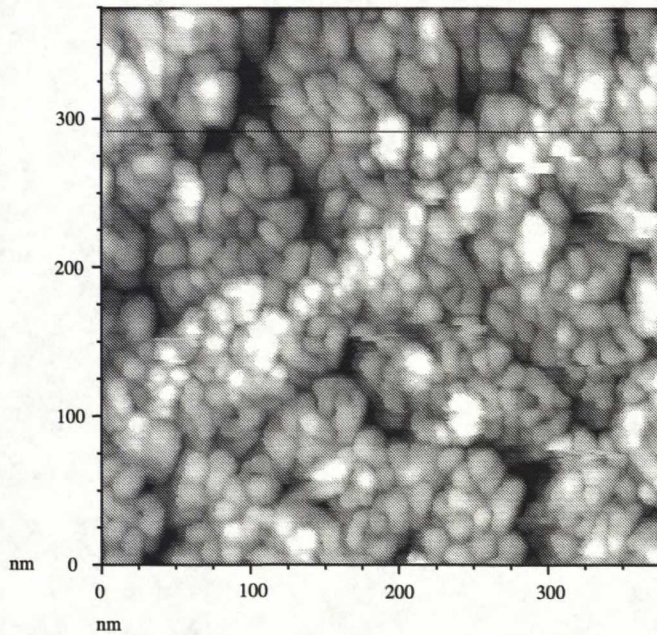
6.1 Monikiteisten kultapintojen kasvat

Tässä työssä käytetyt monikiteiset kultaohutkalvot kasvatettiin HOPG-grafiitin päälle (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) [97]. Monikiteisiä näytteitä valmistettiin kolme kappaletta: kolmelle HOPG-substraatille höyrystettiin 20 Å, 35 Å ja 50 Å paksuiset kultakalvot. Substraatit olivat höyrystyksen ajan huoneenlämpötilassa. Substraatteja ei toivotettu ennen eikä jälkeen höyrystyksen. Ennen höyrystystä HOPG lohkaistiin kummaltakin puolelta teipillä pinnan puhdistamiseksi.

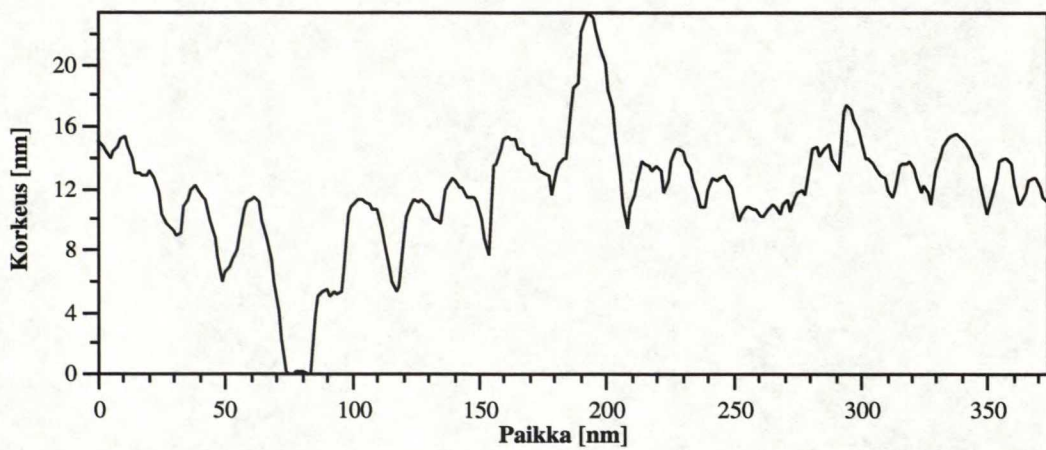
Kasvatetut pinnat olivat saarekkeisia, eivätkä täysin peittäneet substraattipintaa. Pienimmät saarekkeet olivat noin 7 nm levyisiä. Saarekkeet olivat aina kiinni toisissaan. STM-kuva 50 Å kalvosta on esitetty kuvassa 6.1. Poikkileikkauksesta kuvassa 6.2 nähdään, että saarekkeiden keskimääräinen halkaisija on 10 – 20 nm.

6.2 Epitaktisten kultapintojen kasvatusparametrien optimointi STM:n avulla

Kultapintojen kasvatuskokeissa vaihdellut muuttujat olivat substraatin toivotusaika ennen höyrystystä, toivotuksen ja höyrystyksen aikainen lämpötila, höyrystettävän ker-

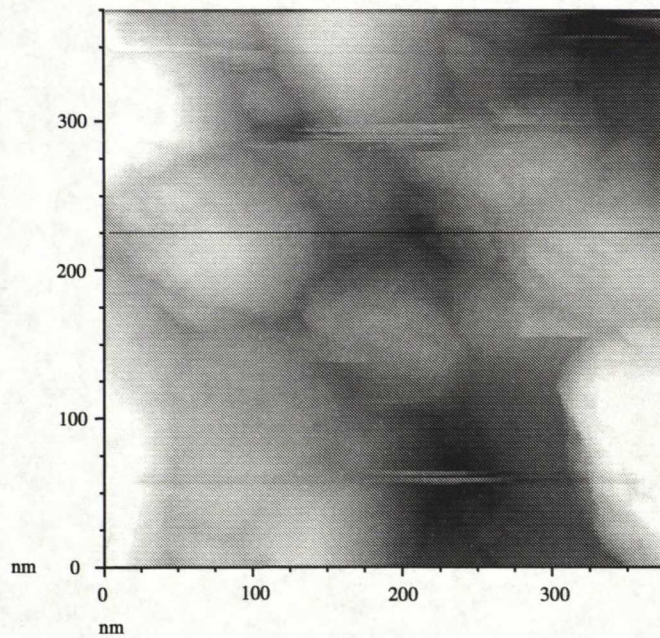


Kuva 6.1. Kuva HOPG:n pinnalle höyrystetystä 50 Å paksuisesta kultaohutkalvosta. Substraatti oli höyrystyksen ajan huoneenlämpötilassa. Näytteen pinta on saarekkeinen.

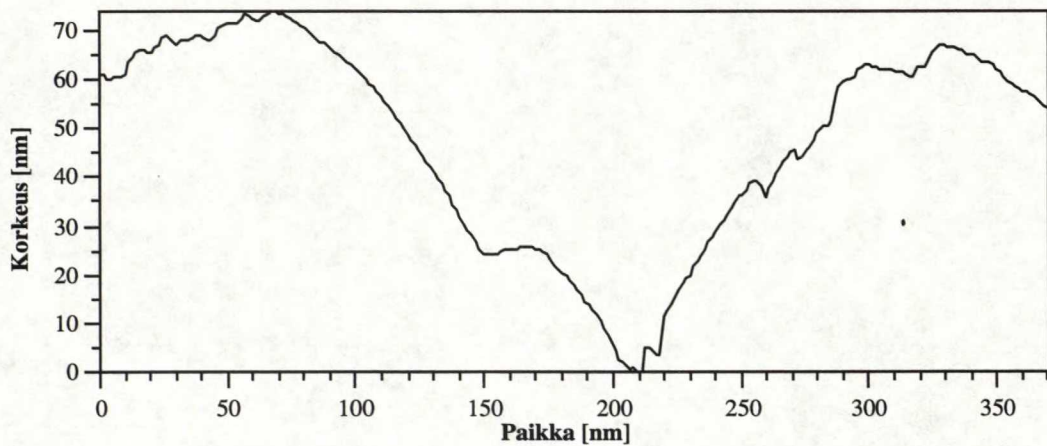


Kuva 6.2. Poikkileikkaus viivalla merkitystä kohdasta kuvasta 6.1. Poikkileikkauksesta nähdään, että saarekkeiden halkaisijat vaihtelevat 10 – 20 nm välillä.

roksen paksuus sekä kasvatusnopeus. DeRose et al. [70] mukaan toivutusaika on hyvin tärkeä parametri: vähintään kuuden tunnin toivutus ennen höyrystystä on välttämätön hyvälaatuisten ohutkalvojen kasvatukseen. Toivutusajan vaikutusta ei kuitenkaan tässä työssä huomattu. Käytetyt toivutusajat olivat 5 – 23 h. Poinnoista tuli epätasaisia toivutusajasta riippumatta, jopa kymmenien nanometrien korkeuseroja kolmensadan nanometrin matkalla kuten kuvassa 6.3. Pinnan epätasaisuus nähdään poikkileikkauksesta kuvassa 6.4: poikkileikkauksen matkalla korkeuserot ovat 70 nm. Poikkileikkauksen kohta on merkitty viivalla kuvaan 6.3.



Kuva 6.3. Tyypillinen esimerkki epäonnistuneesta kasvatukselta. Pinnalla olevien epätasaisuuksien korkeudet ovat useiden kymmenien nanometriä korkeita. Tälle näytteelle kasvatettiin n. 440 nm kultaa 460 °C lämpötilassa. Substraattia oli toivutettu 17 h ennen höyrystystä. Kasvunopeus oli 0,1 – 0,2 nm/s.



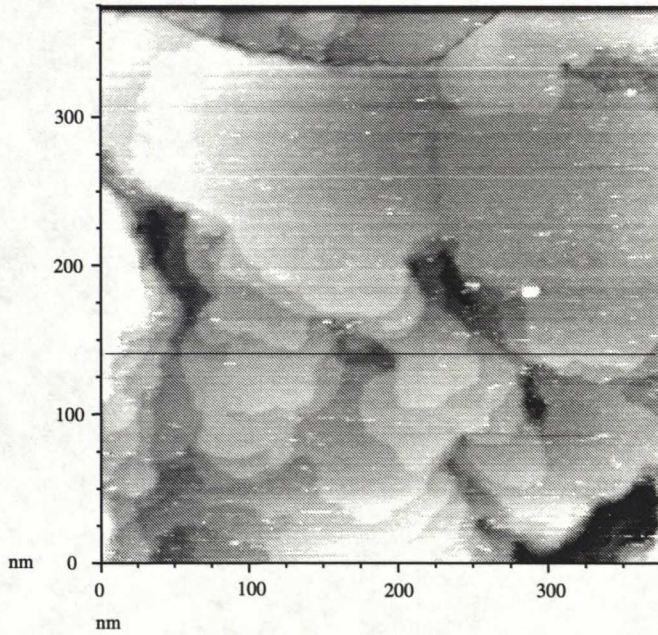
Kuva 6.4. Poikkileikkaus viivalla merkitystä kohdasta kuvasta 6.3. Tästä nähdään, että näytteen epätasaisuudet olivat useita kymmeniä nanometrejä korkeita.

Lämpötilalla oli selvä vaikutus. Kiillesubstraatin pinta muuttui epästabiiliksi 500 °C lämpötilassa: kasvatettu kalvo ei johtanut, vaikka kultaa oli höyrystetty 190 nm. Paljain silmin tarkasteltuna näyte oli mattapintainen, kun alemmissa lämpötiloissa kasvatetut näytteet olivat täysin tasaisen kiiltäviä. Kun tällaista kalvoa tarkasteltiin optisella mikroskoopilla, sen havaittiin koostuvan saarekkeista, joista suurimmat olivat halkaisijaltaan n. 5 μm . Matalin käytetty lämpötila oli 300 °C. Käytetyllä lämpötila-alueella toivutus- ja höyrystyslämpötilalla ei näyttänyt olevan kovin suurta vaikutusta, kunhan se oli alle lämpötilan, jossa kiillesubstraatti alkoi hajota. Paljain silmin tarkasteltuna 420 °C lämpötilassa kasvatetun näytteen pinta oli myös osittain matta, mikä viittaa siihen, että kiillesubstraatin pinta oli alkanut hajota. Hyviä tuloksia saatiin 360 °C lämpötilassa.

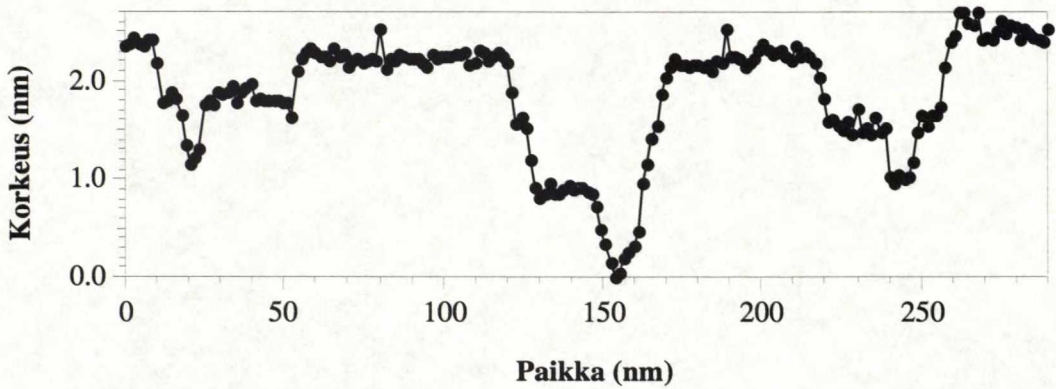
Kerrospaksuuden vaikutusta tutkittiin 70 – 200 nm paksuisilla kalvoilla. Mitään säännönmukaista muutosta tällä ei näyttänyt olevan, kerrospaksuutta muuttamalla kasvatustuloksia ei saatu hyviksi.

Suurin osa kasvatuskokeista tehtiin pienillä, alle 0,1 nm/s kasvatusnopeuksilla, koska suurin osa kirjallisuudesta löytyneistä artikkeleista suositteli matalien kasvunopeuksien käyttöä (mm. [73, 74, 75, 76, 77, 78]). Kun mitkään parametrien muutokset eivät tuotaneet tulosta, siirryttiin käyttämään korkeampia kasvatusnopeuksia. Hyviä tuloksia saatiin 0,3 nm/s kasvatusnopeudella 360 °C lämpötilassa.

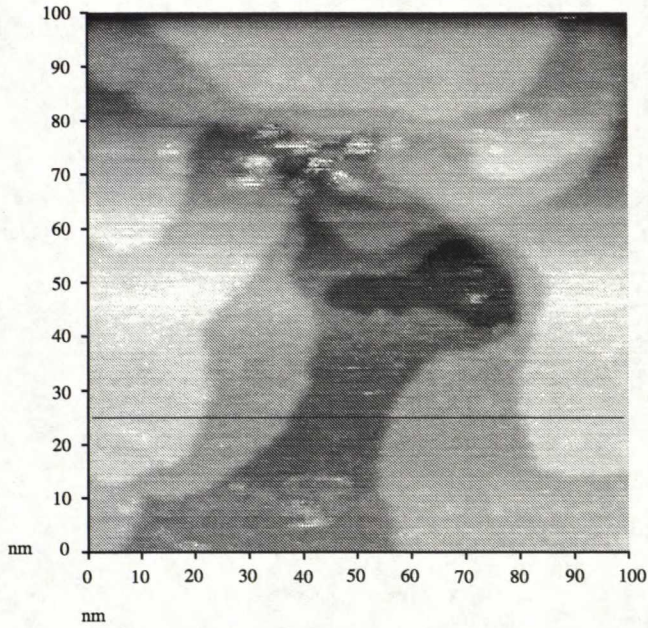
Onnistuneet näytteet olivat hyvin tasaisia. Pinta koostui 200 – 400 nm levyisistä saarekkeista, jotka olivat tasaisia parin atomikerroksen tarkkuudella. Saarekkeiden välit, raerajat, olivat noin 10 – 20 nm syviä. Kuvassa 6.5 on esitetty 375 nm \times 375 nm suurinen alue onnistuneesta näytteestä. Poikkileikkaus tämän kuvan alaosasta on kuvassa 6.6. Poikkileikkauksesta nähdään, että pinta on n. 2 nm tarkkuudella tasainen satojen nanometrien matkalla. Ainoat epätasaisuudet ovat n. 0,5 nm korkuiset askelmat, mikä vastaa kahden atomikerroksen korkeutta. Au(111)-pinnan atomikerroksen korkeus on 2,36 Å [79]. Yksityiskohta kuvan 6.5 alueelta on esitetty kuvassa 6.7. Poikkileikkaus tästä on kuvassa 6.8. Toisesta näytteestä oleva vastaavanlainen pinta, josta tasaisten alueiden laajuus käy ilmi, on esitetty kuvassa 6.9.



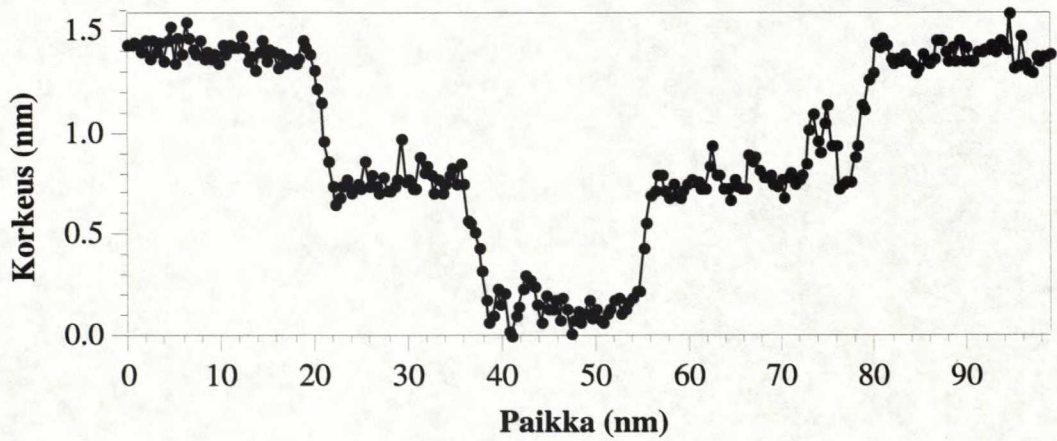
Kuva 6.5. Näyte, joka höyrystettiin 0.3 nm kasvatusnopeudella 360 °C lämpötilassa. Näillä parametreilla kasvatustuloksesta tuli hyvä: ohutkalvo koostuu halkaisijaltaan 200 – 400 nm levyisistä tasaisista saarekkeista, joiden laella esiintyy 1 – 3 atomikerroksen korkuisia askelmia. Seuraavan kuvan poikkileikkaus on otettu viivalla merkitystä kohdasta.



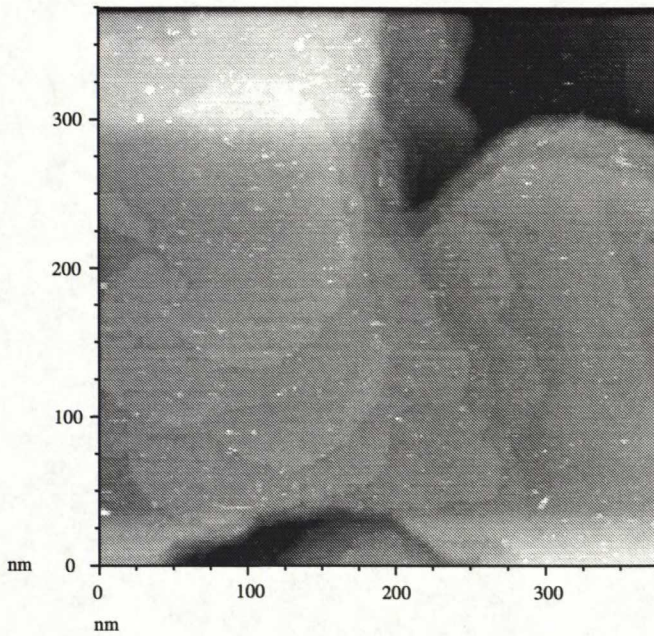
Kuva 6.6. Poikkileikkaus kuvasta 6.5. Tästä nähdään, että useimmat askelmat ovat noin kahden atomikerroksen korkuisia. (Au(111) pinnan atomikerroksen korkeus on 2.36 Å [79]). Huomaa vaaka-akselin ja pystyakselin mittakaavaero: satojen nanometrien matkalla on ainoastaan atomikerroksen mittakaavaa olevia epätasaisuuksia.



Kuva 6.7. Yksityiskohta kuvassa 6.5 esiintyneestä alueesta. Pinta muodostuu laajoista tasaisista atomikerroksista.



Kuva 6.8. Poikkileikkaus kuvasta 6.7. Tästä käy hyvin ilmi pinnan tasaisuus, pelkästään matalia askelmia kymmenien nanometrien matkalla.



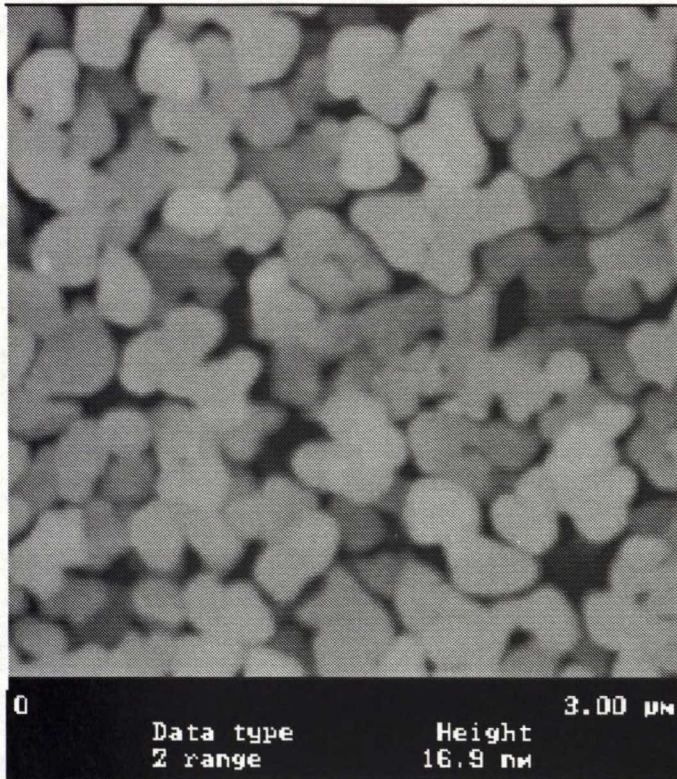
Kuva 6.9. Toinen 0.3 nm kasvatusnopeudella höyrytetty onnistunut näyte. Tässä kuvassa on hyvä esimerkki pinnalla esiintyvistä laajoista tasaisista alueista. Kuvassa esiintyvät valkoiset "tahrat" ovat kuvauksen aikana syntyneitä häiriöitä.

Kasvatetut epitaktiset kultapinnat olivat tasaiset myös mikrometriskaalalla. Tästä esimerkkinä on $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ suuruinen alue kuvassa 6.10 ja $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ suuruinen alue kuvassa 6.11. Muunlaisia muodostelmia kuin tasaisia saarekkeitä ei pinnoilta löytynyt mikrometrienkään etäisyyksillä. Molemmissa kuvissa korkeuskaala mustasta täysin valkoiseen on 16,9 nm. Nämä kuvat on otettu NanoScope III –STM/AFM-laitteistolla [90].

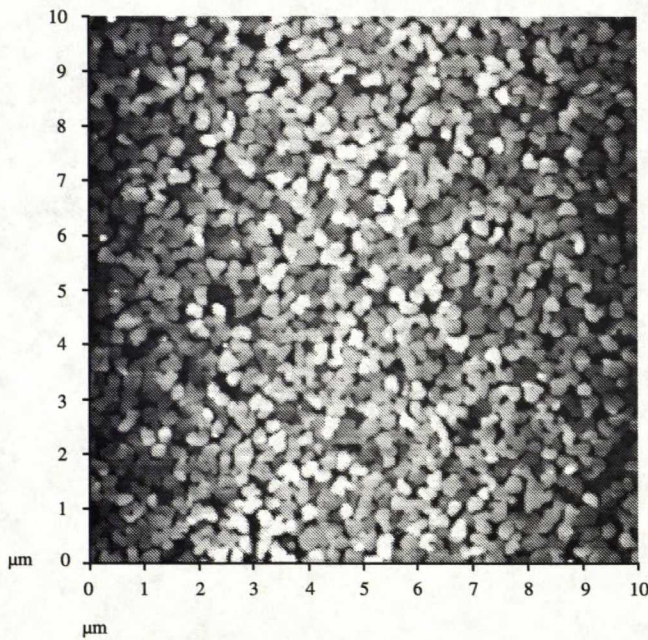
6.3 Neulan vaikutus kuvaukseen

Kultapintojen mittauksissa käytettiin aluksi kaupallisia, syövytettyjä wolframneuloja [92]. Syövytetty neulat ovat hyviä, jos halutaan kuvata laajoja alueita, eikä pyritä atomiresoluutioon. Syövyttämällä valmistetun neulan kärki on tavallisesti hyvin säännöllinen eikä muodostu useammasta minikärjestä, mikä on tyypillistä mekaanisesti katkaisemalla valmistetuille neuloille. Katkaistut neulat ovat hyviä atomiresoluutioon pyrittäessä, mutta minikärkien vuoksi ne aiheuttavat hyvin usein varjokuvia, kuvan moninkertaistumista, kuvattaessa pintaa satojen nanometrien skaalalla.

Mittauksissa tuli esiin neulan vaikutus näytteen pintaan. STM-neula vaikuttaa pintaan hyvin pienellä voimalla, mikä joissain tapauksissa on riittävä muuttamaan pinnan rakenteita. Näin käy erityisesti silloin, kun neula on oksidoitunut: eristävä oksidikerros saattaa olla mekaanisessa kontaktissa pintaan. Mitä pienempi tunnelointiresistanssi (ja samalla neulan ja näytteen välinen etäisyys) ja mitä paksumpi oksidikerros, sitä todennäköisemmin oksidikerros raapii pintaa. [99]

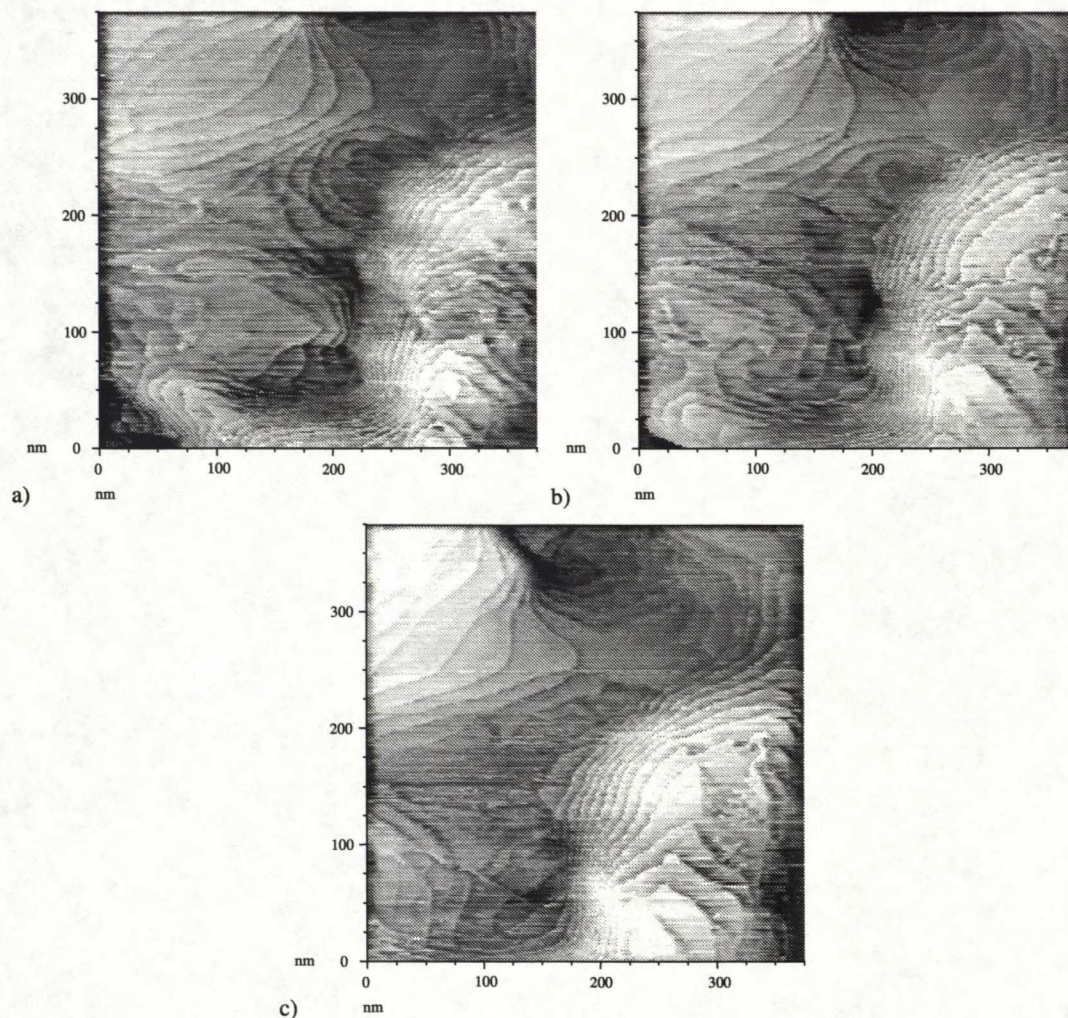


Kuva 6.10. STM-kuva laajasta $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ alueesta epitaktisella kultapinnalla. Tästä voidaan todeta, että saarekkeiden yläpintojen korkeudet ovat hyvin lähellä toisiaan. Korkeuskaala mustasta valkoiseen on 16,9 nm. Kuva on otettu NanoScope III - STM/AFM-laitteistolla [90].



Kuva 6.11. STM-kuva $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ alueesta epitaktisella kultapinnalla. Tästä kuvasta nähdään, että pinta on hyvin tasalaatuinen jopa useiden mikrometriä matkalla: muunlaisia muodostumia kuin tasaisia saarekkeita kuvassa ei näy. Kuvan korkeuskaala mustasta valkoiseen on 16,9 nm. Kuva on otettu NanoScope III - STM/AFM-laitteistolla [90].

Wolframneulojen havaittiin muuttavan pintaa. Pinnalla olevat askelmat siirtyivät ja pinnalle syntyi kuoppia. Muutokset näkyvät selvästi kuvasarjassa 6.12. Muutoksien syynä on neulojen oksidoituminen, sillä näitä kuvia otettaessa neulat olivat jo noin kolme kuukautta vanhoja.



Kuva 6.12. Näistä kuvista näkyy selvästi neulan aiheuttamat pinnan muutokset. Kuvat on otettu samasta kohtaa peräkkäin noin 7 minuutin välein. Erityisesti kuvan yläosassa näkyvän kahden saarekkeen välisen kannaksen kohdalla askelmien liike näkyy erittäin selvästi. Neulan vaikutus johtuu neulassa olevasta oksidikerroksesta: eristävä oksidikerros raapii pintaa neulan liikkuessa.

6.4 Tulokset

Kasvatetut epitaktiset kultapinnat olivat erittäin tasaisia, satojen nanometriä matkalla enintään 1 – 3 atomikerroksen korkuisia askelmia. Pinnat olivat saarekkeisia. Saarekkeiden halkaisijat olivat noin 100 – 400 nm. Pinta oli tasainen myös mikro-

metrien skaalalla, saarekkeiden lisäksi pinnalla ei ollut muita muodostumia. Lisäksi saarekkeiden laet olivat miltei samalla korkeudella (ks. esimerkiksi kuva 6.11).

Tärkeimmiksi parametreiksi osoittautuivat toivutus- ja kasvatuslämpötila sekä kasvatusnopeus. Kokeissa käytetty kiillesubstraatti muuttui epästabiiliksi 500 °C lämpötilassa, hyviä tuloksia saatiin 360 °C lämpötilassa. Kasvatusnopeus oli hyvin kriittinen parametri: sen vaikutus peitti alleen muiden parametrien vaikutuksen (kasvatuslämpötilaa lukuunottamatta). Kirjallisuudessa raportoiduilla alle 0,1 nm/s kasvatusnopeuksilla kaikista näytteistä tuli epätasaisia, vain 0,3 nm/s kasvatusnopeudella valmistetut ohutkalvot olivat hyvälaatuisia. Ilmeisesti tätä pienemmällä kasvatusnopeuksilla valmistettuihin kalvoihin joutui liikaa jäännöskaasusta peräisin olevia kontaminaatiomolekyylejä — käytetyn laitteiston peruspaine oli varsin vaatimaton.

Useimmat kirjallisuudessa esiintyneet ryhmät (mm. [76, 81, 100, 82, 79]) ovat raportoineet samankaltaisia tuloksia. Vain yksi ryhmä — DeRose et al. [70] — pystyi valmistamaan vielä tasaisempia kultaohutkalvoja, jotka olivat atomaarisen tasaisia mikrometrien suuruisilla alueilla. Heidän mukaansa olennaisinta oli oikea kasvatuslämpötila (500 °C), substraatin pitkä toivutus ennen höyrystystä (vähintään 6 h) sekä riittävän pieni paine (alle $1 \cdot 10^{-6}$ Torr). Tässä työssä saadut tulokset ovat selvästi ristiriidassa heidän tulostensa kanssa, jonka mukaan kasvatusnopeudella ei ollut suurta merkitystä, kunhan se oli välillä 0,1 – 1,0 nm/s. Jäännöskaasun koostumus on mahdollinen syy tulosten eroavaisuuksille, vaikka tässä työssä käytetyt parametrit olivat selvästi DeRose et al. määrittämällä alueilla. Tähän viittaa Holland-Moritz et al. [79] tutkimukset, joiden mukaan kultakalvon laatu on hyvin herkkä höyrystyslaitteiston kontaminaatiolle. Tässä työssä käytetty höyrystyslaite ei ollut paahtokelpoinen, eikä se ollut ultratyhjiölaitteisto, joten sen puhtautta on hankala kontrolloida. Laitteistoa käytetään pääasiassa puolijohdekomponenttien valmistukseen, joten sillä on höyrystetty pääasiassa eri metalleja, Al, Cu, Ag, Sn, Cr ja Ti, sekä puolijohdeita ja metalli-puolijohdeseoksia kuten AuGe ja GaAs.

Luku 7

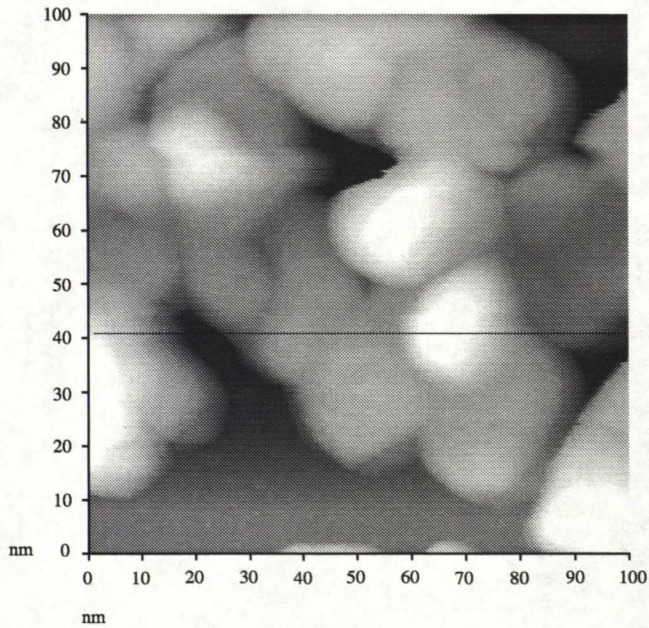
Elohopean adsorptio kultapinnalle

Tässä luvussa esitetään mittaustulokset, jotka saatiin höyrystettäessä elohopeaa eri tavoin valmistetuille kultapinnoille. Kultapintojen valmistus on kuvattu luvussa 6. Elohopean höyrystyslaitteisto on kuvattu kohdassa 5.3. STM-kuvissa vaaleana näkyvät alueet ovat muuta kuvaa korkeammalla ja tummat alueet muun kuvan tasoa syvemmällä. Kuvista otettujen poikkileikkausten mittauskohdat on merkitty kuviin viivalla.

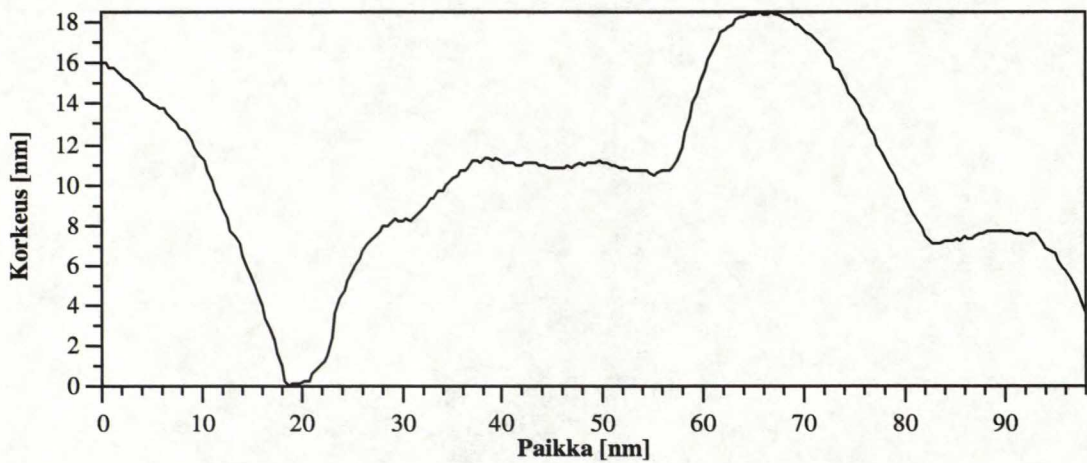
7.1 Elohopean höyrystykset monikiteiselle kultapinnalle

Työn alussa kokeiltiin elohopean höyrystämistä monikiteisille kultaohutkalvoille. Kaikille monikiteisille kalvoille höyrystettiin elohopeaa runsaasti, 8 h ajan. Alustoina käytettiin monikiteisiä 2, 3,5 ja 5 nm paksuisia kultaohutkalvoja, jotka oli kasvatettu HOPG:n päälle kohdassa 6.1 mainitulla tavalla. Kalvot olivat saarekkeisia, eivätkä täysin peittäneet substraattipintaa. Esimerkki keskimäärin 3,5 nm paksusta HOPG:n päälle kasvatetusta kultakalvosta on esitetty kuvassa 7.1. Tällainen kalvo koostui pallomaisista n. 20 – 30 nm levyisistä saarekkeista, jotka olivat n. 10 nm korkeita. Saarekkeet olivat sulautuneet osittain yhteen. Substraatin pinta ei ole täysin peittynyt. Kuvassa 7.2 on poikkileikkaus pinnasta kuvan 7.1 keskikohdalta.

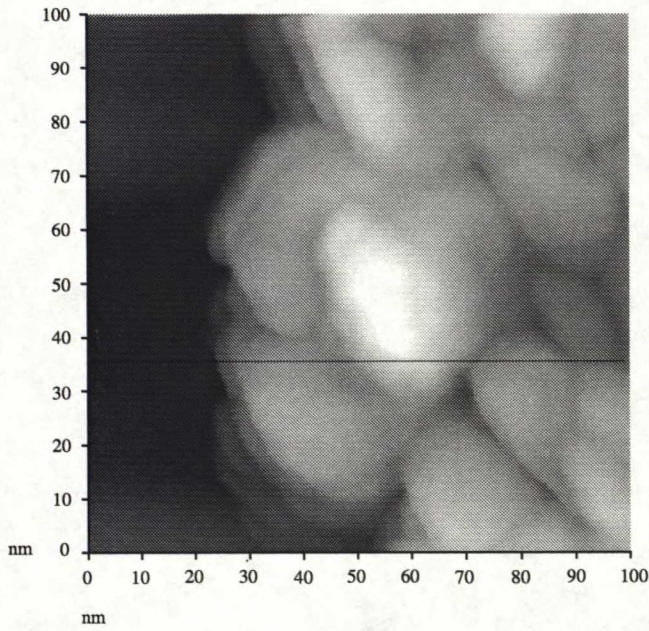
STM-kuva 3,5 nm kultaohutkalvosta 8 h pituisen elohopeahöyrystyksen jälkeen esitetään kuvassa 7.3. Tästä kuvasta, kuten muistakaan tästä näytteestä otetuista STM-kuvista, ei pystytty havaitsemaan merkittäviä eroja ennen elohopeahöyrystystä otettuihin kuviin verrattuna. Pinta ei ole muuttunut, saarekkeet ovat saman levyisiä ja korkuisia kuin ennen höyrystystä. Poikkileikkauksessa kuvassa 7.4 ei myöskään näy



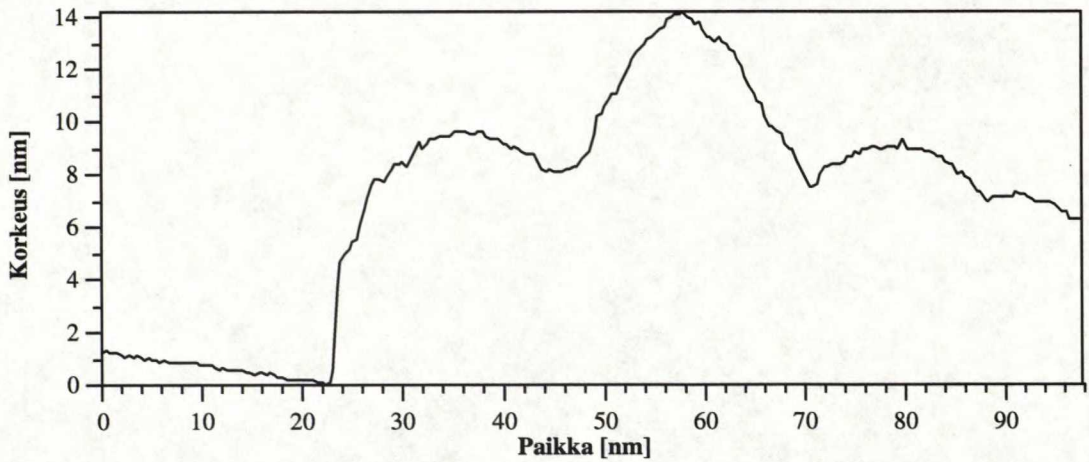
Kuva 7.1. Näyte, jossa HOPG:n päälle höyrystettiin 3,5 nm kulta. Pinta koostuu pallomaisista saarekkeista, joiden halkaisijat ovat 20 – 30 nm ja korkeudet 10 nm luokkaa. Saarekkeet ovat kasvaneet kiinni toisiinsa, eikä substraattipinta ole täysin peittynyt.



Kuva 7.2. Poikkileikkaus 3,5 nm kultaohutkalvosta HOPG:n päällä, kuvaan 7.1 merkityn viivan kohdalta.



Kuva 7.3. STM-kuva kultaohutkalvosta, jonka päälle on höyrystetty elohopeaa 8 h ajan. Näyte on sama kuin kuvassa 7.1. Kuvien perusteella on vaikea todeta elohopeahöyrystyksen aiheuttamia muutoksia kultapinnassa, oleellisia höyrystyksen aiheuttamia eroja ei löytynyt.



Kuva 7.4. Poikkileikkaus 3,5 nm kultaohutkalvosta, jolle on höyrystetty elohopeaa. Poikkileikkaus on otettu kuvaan 7.3 merkityltä kohdalta.

oleellisia muutoksia. Minkäänlaisia muutoksia pinnassa oli vaikea todeta: häiriöitä näkyi elohopealla höyrystetystä pinnasta otetuissa kuvissa hieman enemmän kuin höyrystämättästä kultapinnasta otetuissa kuvissa, mutta vastaavia häiriöitä esiintyy usein myös silloin, kun mikroskoopin neula on huonolaatuinen.

Tilanne oli sama kahden muun monikiteiselle kultakalvolle höyrystetyn näytteen kohdalla: selviä elohopeahöyrystyksen aiheuttamia muutoksia ei kyetty havaitsemaan. Tämän vuoksi todettiin, etteivät näissä kokeissa käytetyt monikiteiset kultakalvot soveltuneet elohopean adsorption tutkimukseen.

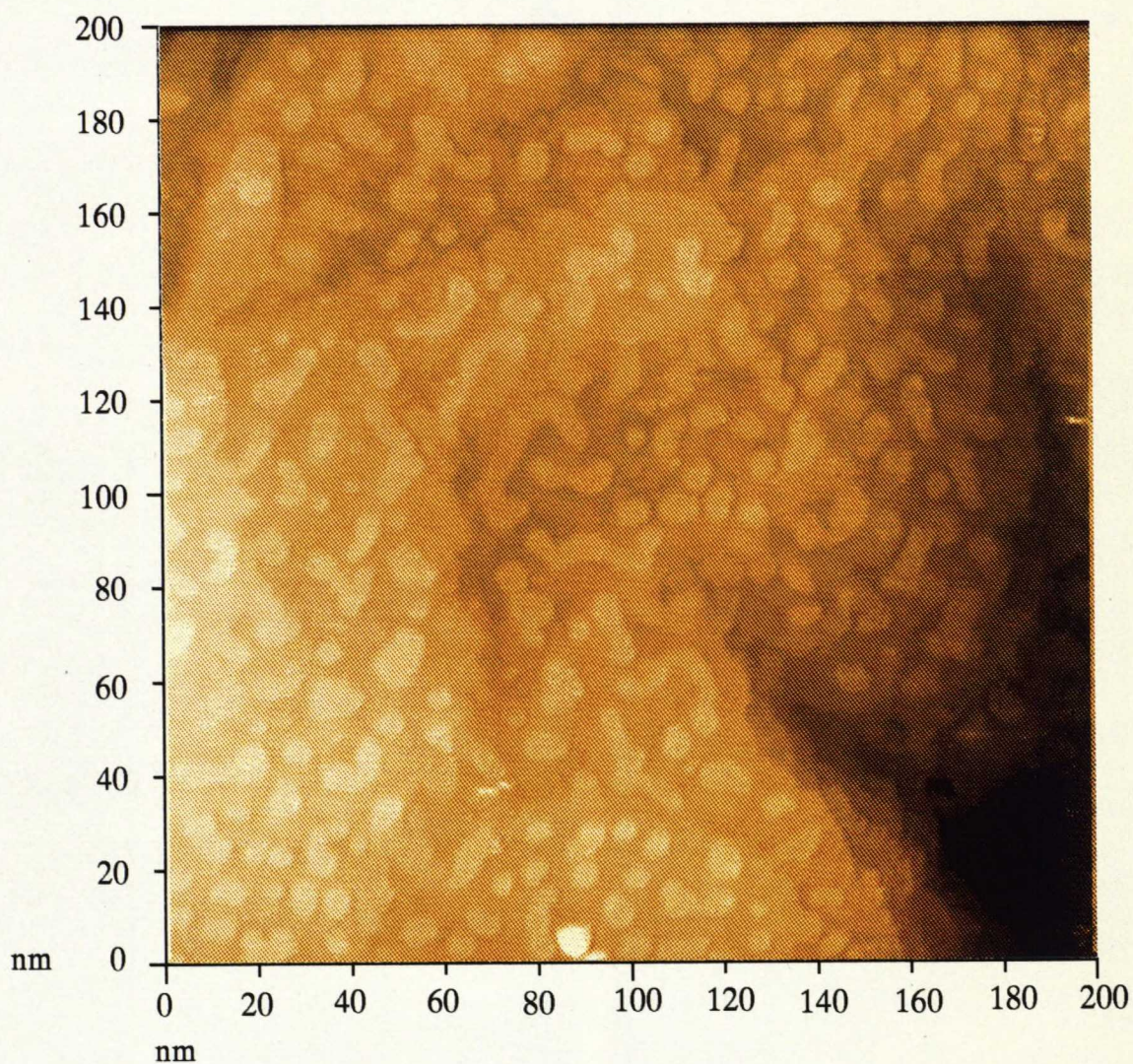
7.2 Elohopean höyrystykset epitaktisille kultakalvoille

Epitaktisille kultaohutkalvoille höyrystettiin neljä näytettä: yksi kuuden tunnin, kaksi kolmen tunnin ja yksi yhden tunnin altistuksella. Kahden jälkimmäisen näytteen höyrystyksen aikana kulta-alustan lämpötila pidettiin 90 °C:ssa, kaksi ensimmäistä oli huoneenlämpötilassa. Höyrystyslaitteisto oli näiden näytteiden höyrystyksen aikana hieman erilainen kuin kuvassa 5.2 sivulla 30 esitetty laitteisto. Näytteet asennettiin laitteeseen kantajakaasun virtauksen suuntaa vastaan kohtisuorasti.

Elohopean höyrystäminen ei aiheuttanut nanometriskaalaa suurempia muutoksia kultapintaan. Syntyneet muutokset olivat varsin pieniä ja näkyivät ainoastaan pieninä kohoumina huomattavasti suurempien, tasaisten kultasaarekkeiden päällä. Tätä havainnollistaa kuva 7.5, jossa on 200 nm × 200 nm kokoinen alue yhden kultasaarekkeen laelta.

Elohopean höyrystämisen havaittiin muodostavan pinnalle saarekkeitä, joiden leveys vaihteli höyrystysajan pituuden (pinnan altistuksen) mukaan. Pisimpään elohopeahöyrystyksessä olleessa näytteessä saarekkeet olivat useita kertoja leveämpiä kuin muissa näytteissä. Kyseisessä näytteessä saarekkeiden korkeudet sekä mitattujen korkeuksien vaihteluväli oli myös selvästi muita näytteitä suurempi. Suurimman elohopean altistuksen saaneen näytteen mittauksissa esiintyi muita näytteitä enemmän häiriöisiä alueita, joissa olevat muodostelmat muuttivat muotoaan neulan pyyhkäisyn vaikutuksesta. Näytteen lämpötila höyrystyksen aikana näytti myös vaikuttavan: höyrystyksen aikana 90 °C:ssa pidetyissä näytteissä oli pieniä reikiä. Lämmittämättömissä näytteissä näitä reikiä ei esiintynyt, kuten kuvasta 7.5 nähdään. Tutkittujen höyrystysparametrien vaikutuksia käsitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa.

Näytteiden pinnalle adsorboituneen elohopean määrää arvioitiin höyrystämällä epitaktisen kultapinnan päälle elohopeaa 3 h ajan, ja analysoimalla pinnalle kertyneen elohopean määrä kohdassa 5.4 kuvatulla tavalla. Höyrystys ja analyysi tehtiin kaksi kertaa. Ensimmäisen analyysin mukaan näytteen pinnalle oli 3 h höyrystyksen aikana adsorboitunut elohopeaa noin 6 nm kerrospaksuutta ja toisen mukaan noin 3 nm



Kuva 7.5. Näyte, jonka pinnalle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan. Näytettä ei lämmitetty höyrystyksen aikana. Tasaiselle kultapinnalle syntyi pieniä, keskimäärin 5 - 10 nm levyisiä saarekkeitä.

kerrospaksuutta vastaava määrä elohopeaa. Tämän vuoksi on oletettavaa, mutta ei varmaa, että kaikki kultasubstraatit olivat täysin peittyneet höyrystyksen jälkeen, ja kaikki kuvissa näkyvät rakenteet elohopea-kulta-amalgaamin muodostamia rakenteita.

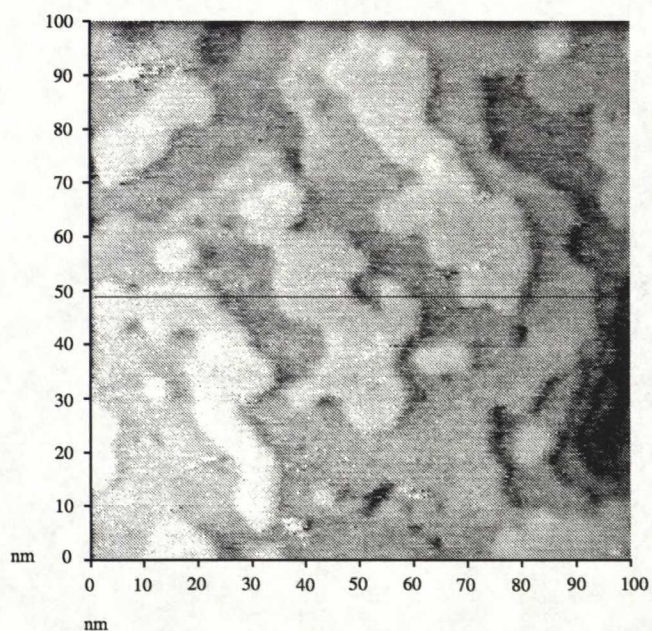
7.2.1 Höyrystysajan vaikutus syntyviin saarekkeisiin

7.2.1.1 Höyrystysajan vaikutus saarekkeiden korkeuteen

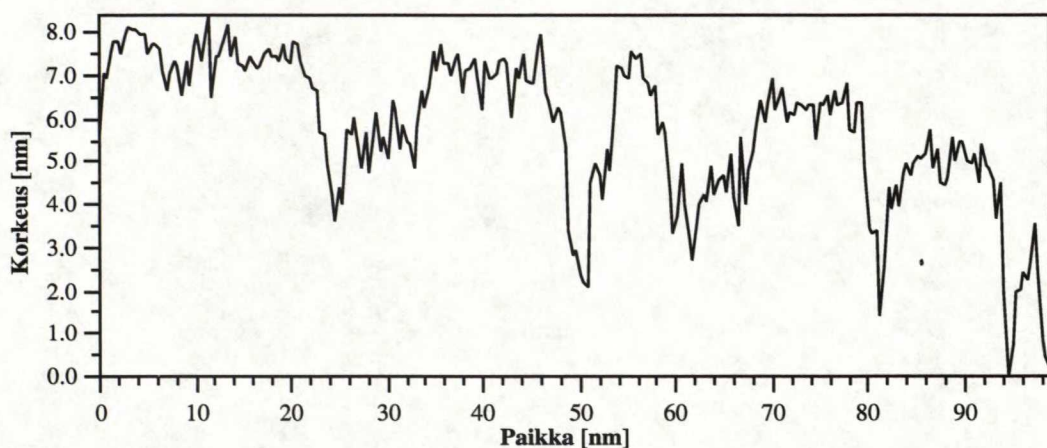
Pinnalle syntyvien saarekkeiden korkeus vaihteli höyrystysajan mukaan. Suurimman elohopea-annoksen saaneessa näytteessä saarekekorkeus oli suurin. Mitattujen korkeuksien lisäksi korkeuksien mittaustulosten vaihteluväli oli eri suuruinen eri näytteissä: myös vaihteluväli oli suurin suurimman elohopea-annoksen saaneessa näytteessä.

Kuvassa 7.6 on esitetty 100 nm × 100 nm alue näytteestä, jolle on höyrystetty elohopeaa 6 h ajan. Näytteen pinnalle on muodostunut vaihtelevan kokoisia saarekkeita, joista pienimmät ovat alle 10 nm levyisiä ja suurimmat useiden kymmenien nanometrien pituisia. Saarekkeiden alla näkyy saarekkeita suurempia, yhtenäisiä kerroksia. Kultapinta on todennäköisesti täysin elohopea-amalgaamin peittämä ja saarekkeet elohopea-kulta-amalgaamia, sillä 3 h elohopeahöyrystyksessä olleen samanlaisen kulta-alustan keräämäksi elohopeamääräksi määritettiin 3 – 6 nm kerrospaksuutta vastaava määrä. Tässä näytteessä saarekkeiden korkeus oli noin 1,5 – 2 nm. Poikkileikkauksessa kuvaan 7.6 merkityltä kohdalta esitetään kuvassa 7.7. Poikkileikkauksesta nähdään, että kuvassa on paljon kohinaa. Kohdassa 35 – 45 nm olevan alueen korkeus, noin 7 nm, saadaan arvioimalla alueen kohinapiikkien keskiarvo. Poikkileikkauksessa esiintyy myös syviä, teräviä ”piikkejä”, esimerkiksi 80 nm ja 94 nm kohdalla. Piikit ovat todennäköisesti kohinaisen mittauksen aiheuttamia. Ne syntyvät neulan ohittaessa saarekkeen reunan ja alkaessa laskeutua alemmalle tasolle. Häiriöisissä olosuhteissa neula ehtii käydä liian alhaalla, ennen kuin mikroskoopin elektroniikan takaisinkytkentä vakauttaa sen oikealle korkeudelle. Häiriöisissä olosuhteissa tämänkaltainen tapahtumasarja on yleinen.

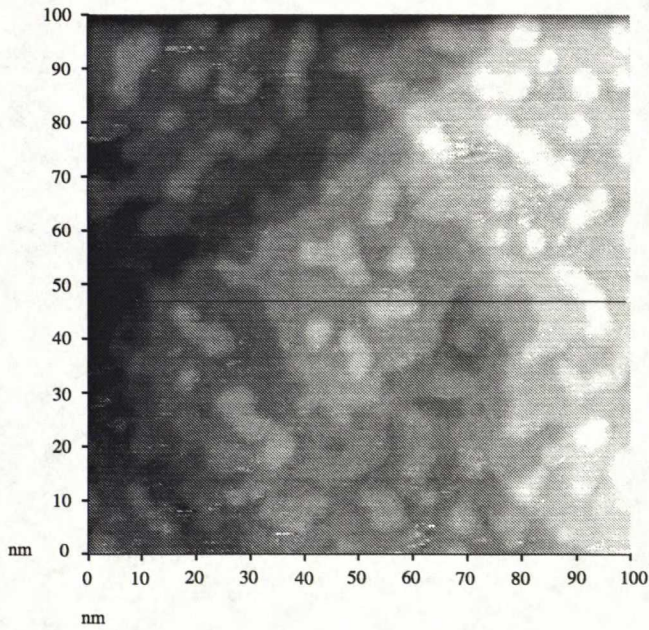
Näytettä, jolle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan, mutta ei lämmitetty höyrystyksen aikana, havainnollistaa kuva 7.8. Tämän näytteen pinta oli tasaisesti pienten, n. 5 – 10 nm leveiden ja 0,6 nm korkeiden saarekkeiden peittämä, kuten voidaan kuvassa 7.9 esitetystä poikkileikkauksesta havaita. Saarekkeiden korkeuksien vaihteluväli oli suuri: 0,5 – 1,3 nm. Suurin ero edelliseen, 6 h elohopeahöyrystyksessä olleeseen näytteeseen oli saarekkeiden pienempi korkeus ja leveys. Mitattujen korkeuksien vaihteluväli oli tässäkin näytteessä samaa luokkaa kuin 6 h näytteessä, mutta keskimääräinen korkeus (mediaani 0,9 nm) oli selvästi 6 h näytettä pienempi (mediaani 1,5 nm). Tässä näytteessä useimmat saarekkeet olivat pieniä, noin 5 – 10 nm levyisiä, mutta olivat paikoitellen yhdistyneet 20 – 30 nm pitkiksi ja kapeiksi saarekkeiksi. Edellisessä, 6 h näytteessä monet saarekkeet olivat pinta-alaltaan useita kertoja suurempia: kuvassa 7.6 näkyvät saarekkeet ovat noin 20 nm leveitä ja 50 nm pitkiä.



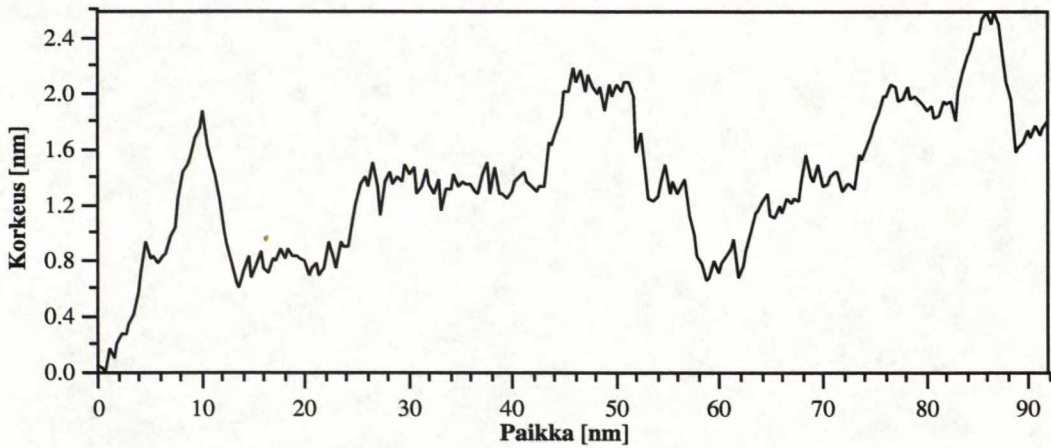
Kuva 7.6. Näyte, jolle höyrystettiin elohopeaa 6 h ajan. Näytteen pinnalle muodostui saarekkeitä, joista pienimmät olivat alle 10 nm levyisiä ja suurimmat useiden kymmenien nanometriä pituisia. Saarekkeiden korkeus oli noin 2 nm kuvassa, mikä näkyy kuvassa 7.7 olevasta poikkileikkauksesta.



Kuva 7.7. Poikkileikkaus 6 h elohopeahöyrystyksessä olleesta näytteestä, kuvaan 7.6 merkityltä kohdalta. Tästä nähdään, että saarekkeiden korkeus tässä näytteessä on noin 1,5 – 2 nm.

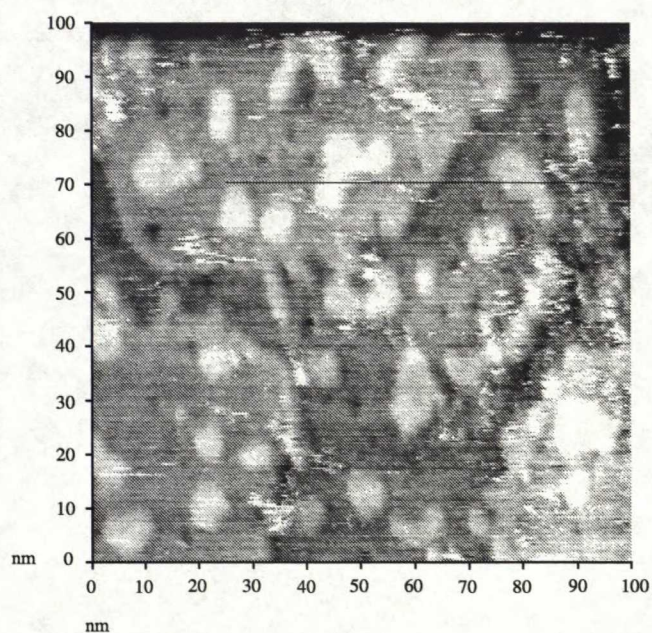


Kuva 7.8. Tälle näytteelle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan. Näytettä ei lämmitetty höyrystyksen aikana. Näytteen pinta on tasaisesti pienten saarekkeiden peittämä. Saarekkeiden leveydet ovat 5 - 10 nm. Saarekkeiden korkeuksien vaihteluväli oli tässä näytteessä suuri, saarekkeet olivat noin 0,5 - 1,3 nm korkeita.



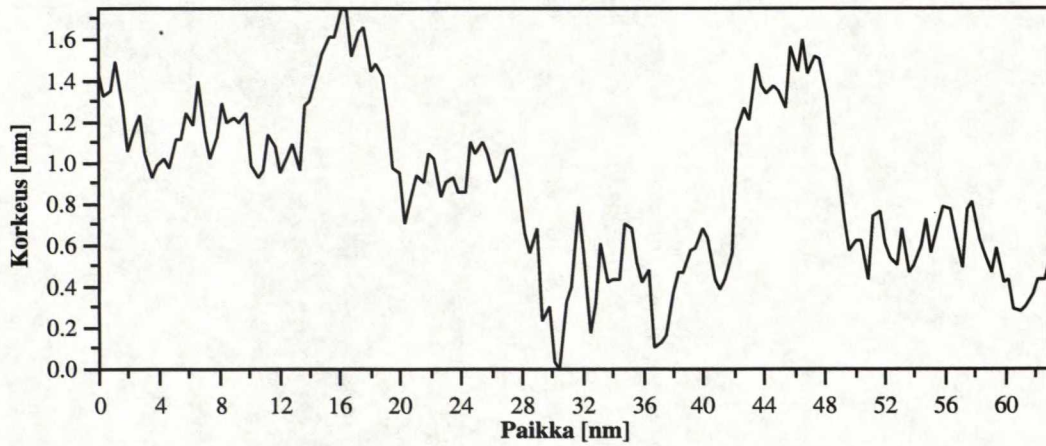
Kuva 7.9. Poikkileikkaus 3 h höyrystyksessä olleesta näytteestä, kuvan 7.8 puolivälistä. Kuvassa näkyvien askelmien ja saarekkeiden korkeus on noin 0.6 nm.

Kuvassa 7.10 on esitetty $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ alue näytteestä, jolle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan. Tämän näytteen höyrystyksen aikana näytteen lämpötila pidettiin samana kuin elohopeahauteen lämpötila, noin $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Kuvassa näkyy pieniä, $5 - 10 \text{ nm}$ levyisiä saarekkeita ja amalgaamikerrosten reunoja. Kuvassa on myös runsaasti huonosta mikroskoopin neulasta johtuvia valkoisia näkyviä häiriöitä. Saarekkeiden pinta-aloissa edelliseen, huoneenlämpötilassa 3 h höyrystyksessä olleeseen näytteeseen verrattuna ei ollut eroja. Mitattujen korkeuksien vaihteluväli oli pienempi, tässä näytteessä korkeudet olivat $0,5 - 0,9 \text{ nm}$ välillä, kun lämmittämättömässä 3 h näytteessä korkeudet olivat $0,5 - 1,5 \text{ nm}$ välillä. Tämä näyte oli tasaisesti noin $5 - 10 \text{ nm}$ levyisten saarekkeiden peittämä. Kuvan 7.11 poikkileikkauksessa näkyvien saarekkeiden korkeus on noin $0,6 - 0,7 \text{ nm}$.

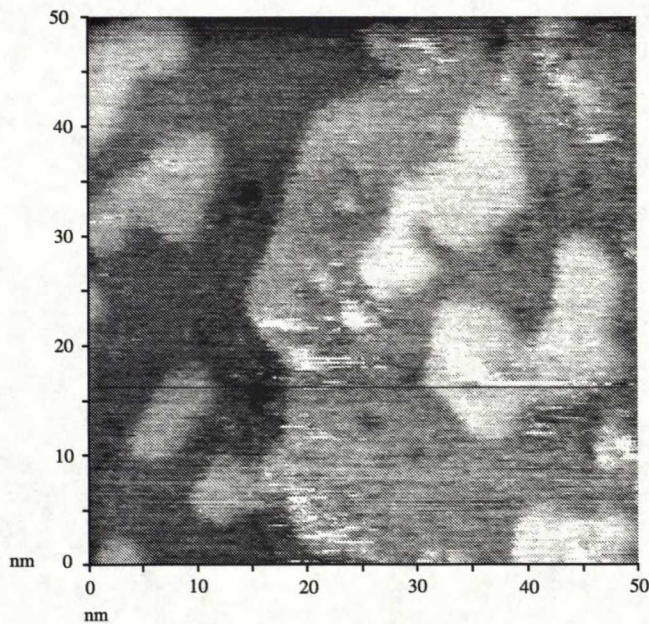


Kuva 7.10. Tälle näytteelle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan. Kuvassa näkyy pieniä amalgaamisaarekkeita ja amalgaamikerrosten reunoja. Saarekkeiden halkaisija on tässäkin näytteessä $n. 5 - 10 \text{ nm}$ ja korkeus $n. 0,6 \text{ nm}$. Näytteen lämpötila pidettiin höyrystyksen ajan samana kuin elohopeahauteen lämpötila, noin $90 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Kuvassa joissakin paikoissa esiintyvät valkoiset häiriöt johtuvat kuvauksen aikana käytössä olleen neulan huonosta laadusta.

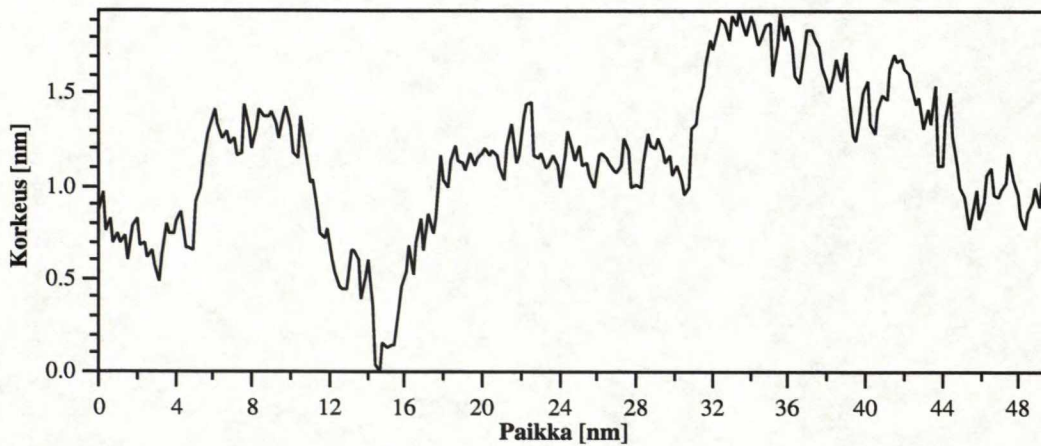
Elohopeahöyrystyksen ajan lyhentäminen yhteen tuntiin vaikutti hyvin vähän saarekkeiden korkeuteen edelliseen, 3 h höyrystyksessä olleeseen näytteeseen verrattuna. Kuvassa 7.12 on esitetty $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ kokoinen alue tunnin ajan $90 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa höyrystetystä näytteestä. Kuvassa näkyy vaaleana höyrystyksen synnyttämiä saarekkeita. Kuvan keskiosassa näkyy amalgaamikerroksen reuna, jonka vasemmalla puolella on alemman kerroksen päällä olevia saarekkeita. Tässä näytteessä oli pieniä, alle 5 nm levyisiä reikiä. Kultasubstraatin pinta on todennäköisesti täysin amalgaamin peittämä, sillä vastaavanlainen kultasubstraatti oli 3 h elohopeahöyrystyksessä kerännyt $3 - 6 \text{ nm}$ elohopeakerroksen paksuutta vastaavan määrän elohopeaa. Saarekkeiden korkeus on tässäkin näytteessä noin $0,6 \text{ nm}$, mikä voidaan todeta poikkileikkauksesta kuvassa 7.13.



Kuva 7.11. Poikkileikkaus 90°C lämpötilassa 3 h elohopeahöyrystyksessä olleesta näytteestä, kuvan 7.10 puolivälistä. Saarekkeiden korkeus on n. 0,6 nm.



Kuva 7.12. STM-kuva 90°C lämpötilassa 1 h elohopeahöyrystyksessä olleesta näytteestä. Kuvassa näkyy vaaleana amalgaamisaa-rekkeita. Kuvan keskiosassa on amalgaamikerroksen reuna, jonka vasemmalla puolella näkyy alemman amalgaamikerroksen päällä olevia saarekkeita. Amalgaamikerroksessa on myös pieniä, alle 5 nm levyisiä reikiä. Näytteen pinta oli kauttaaltaan saarekkeinen. Saarekkeiden korkeudet ovat n. 0,6 nm. Koko kuvan korkeuskaala matalimmasta kohdasta korkeimpaan on noin 2 nm.



Kuva 7.13. Poikkileikkaus 1 h elohopeahöyrystyksessä olleesta näytteestä, kuvasta 7.12. Poikkileikkauksesta nähdään, että saarekkeiden korkeudet ovat n. 0,6 nm.

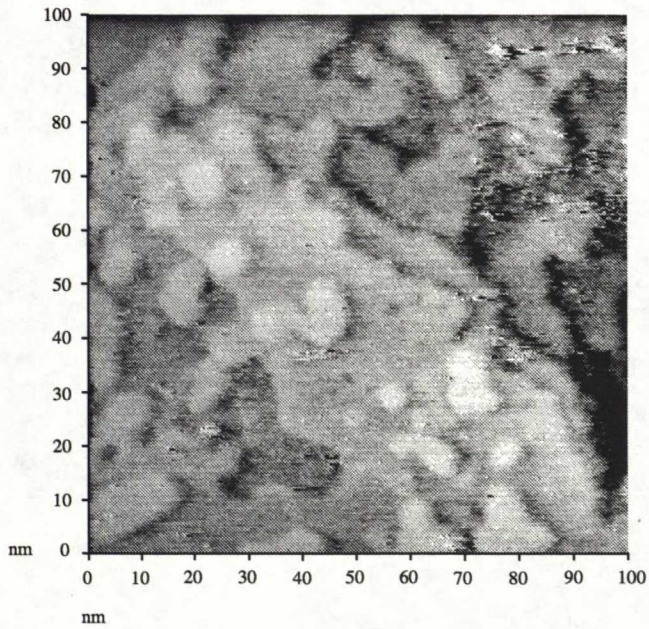
7.2.1.2 Höyrystysajan vaikutus saarekkeiden leveyteen

Käytetty höyrystysaika vaikutti myös pinnalle syntyneiden saarekkeiden leveyteen. Suurimman elohopea-annoksen saaneessa näytteessä saarekkeet olivat leveämpiä kuin muissa näytteissä. Keskimääräiset saarekekoot arvioitiin silmämääräisesti STM-kuvista.

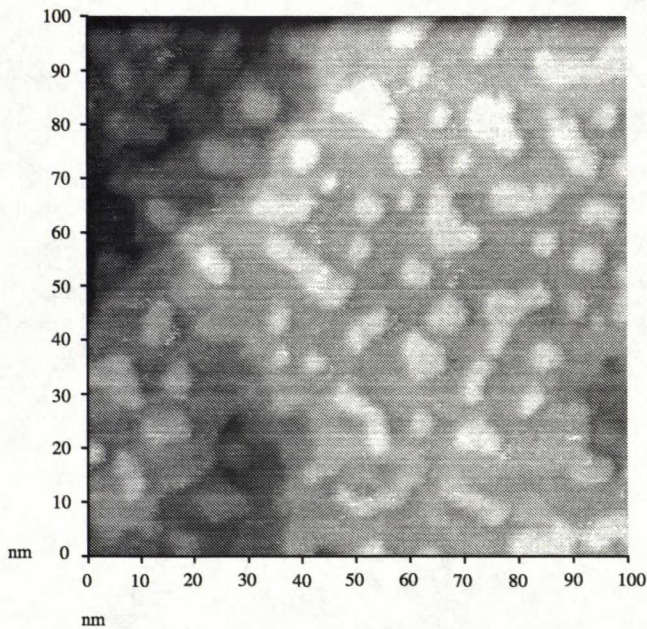
Suurimmassa elohopean altistuksen saaneen näytteen pinnalle muodostuneet rakenteet olivat erilaisia kuin lyhyemmän aikaa höyrystetyissä näytteissä. Tässä näytteessä saarekkeet olivat usein suuria, jopa useiden kymmenien nanometriä levyisiä ja pituisia. Näytteessä oli myös pieniä, muutaman nanometriä levyisiä saarekkeita. Näitä pieniä saarekkeita oli vähemmän kuin muissa, lyhyemmässä elohopeahöyrystyksessä olleissa näytteissä. Kuvassa 7.14 on esitetty 100 nm × 100 nm kokoinen alue kuvassa 7.6 sivulla 48 esitetystä näytteestä.

Muissa näytteissä amalgaamisaarekkeiden koko oli hyvin tasainen, keskimäärin 5 – 10 nm. Tätä suurempia saarekkeita oli vähän. Näytteiden välillä ei ollut suuria eroja, saarekekoot olivat hyvin samankaltaiset. Kuvassa 7.15 on esitetty STM-kuva näytteestä, jolle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan huoneenlämpötilassa. Saarekkeet ovat pieniä, keskimäärin 5 – 10 nm levyisiä, ja muutamat isommat näyttävät muodostuneen useamman pienen saarekkeen yhdistymisestä. Kuvan vasemmassa alalaidassa näkyy myös joidenkin amalgaamikerrosten reunoja ja alempien amalgaamikerrosten päällä olevia pieniä amalgaamisaarekkeita.

STM-kuva näytteestä, jolle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan lämmittäen samalla näytettä, on esitetty kuvassa 7.16. Tässä kuvassa on runsaasti huonon neulan aiheuttamia häiriöitä, mutta kuvasta nähdään kuitenkin keskimääräisen saarekekoon olevan 5 –

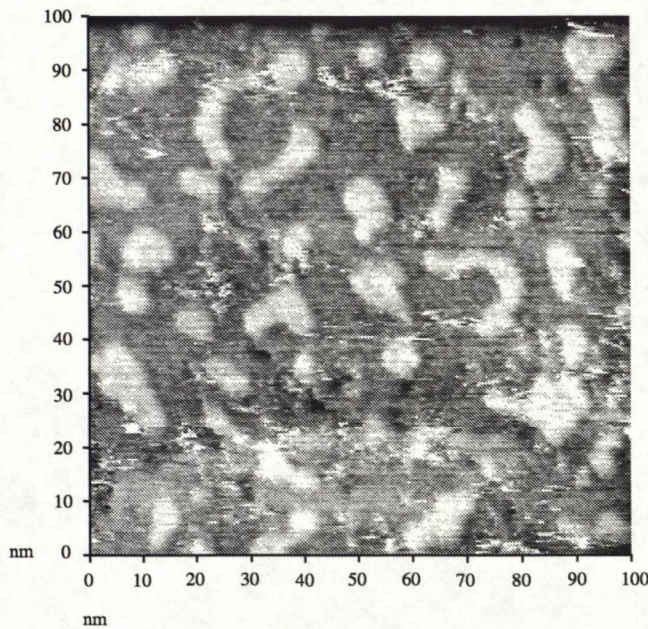


Kuva 7.14. Tälle näytteelle höyrystettiin elohopeaa 6 h ajan. Kuvassa näkyy joukko pieniä, 5 – 10 nm levyisiä saarekkeitä suuremman saarekkeen päällä sekä amalgaamikerrosten reunoja.



Kuva 7.15. Tälle näytteelle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan. Näytettä ei lämmitetty höyrystyksen aikana. Kuvassa näkyy pieniä, n. 10 nm suuruisia saarekkeitä. Kuvan vasemmassa alaidassa näkyy amalgaamikerrosten reunoja sekä saarekkeitä alempien amalgaamikerrosten päällä.

10 nm luokkaa. Kuvassa on myös joitakin pidempiä, useamman pienen saarekkeen yhdistymisen tuloksena syntyneitä saarekkeita. Kuvan oikeassa yläkulmassa näkyy myös pieniä, alle 5 nm levyisiä reikiä.

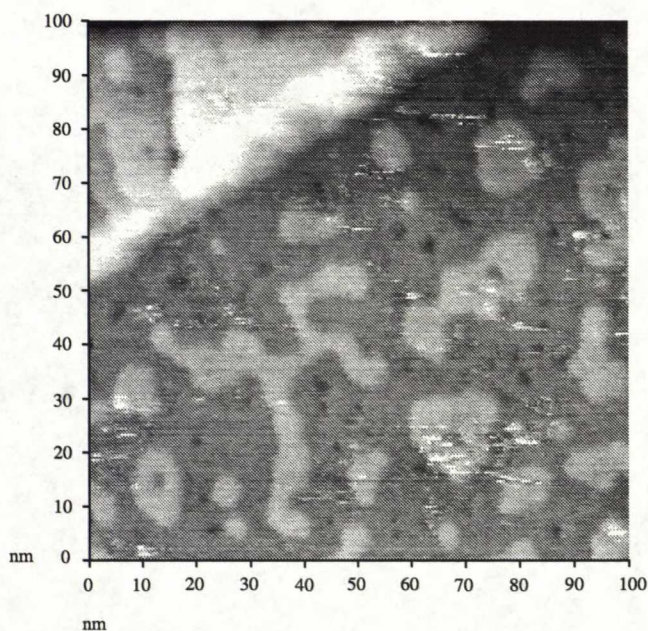


Kuva 7.16. Tälle näytteelle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan näytteen lämpötilan ollessa 90 °C:ssa. Kuvassa näkyy pieniä saarekkeita, joiden leveys on 5 – 10 nm luokkaa. Kuvassa näkyy myös pieniä, alle 5 nm levyisiä reikiä mm. kuvan oikeassa yläkulmassa. Kuvassa on runsaasti huonosta neulasta aiheutuneita häiriöitä, joiden takia kuva on hieman epäselvä.

Näytteessä, jolle höyrystettiin elohopeaa 1 h ajan vastaavasti 90 °C lämpötilassa, esiintyi saarekkeita, joiden keskimääräinen halkaisija oli 5 – 10 nm. Tätä havainnollistaa kuva 7.17, jossa näkyy myös muutamia keskimääräistä suurempia saarekkeita. Kuvasta nähdään myös selvästi amalgaamikerroksessa olevat pienet, alle 5 nm levyiset reiät. Kuvan vasemmassa yläkulmassa näkyy useita nanometrejä korkea reuna, mikä todennäköisesti on kultasubstraatissa ollut epätasaisuus.

7.2.2 Höyrystysajan vaikutus mittauksissa esiintyneiden häiriöisten ja epästabiilien pinnan kohtien määrään

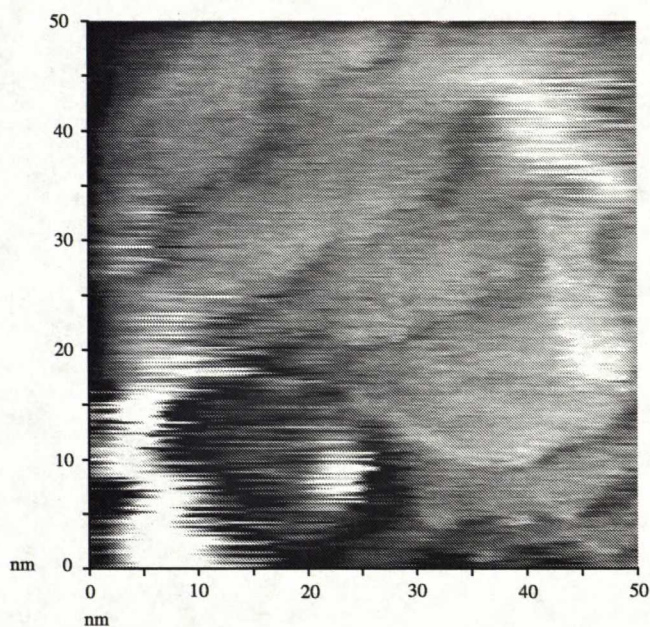
Höyrystysaika näytti vaikuttavan myös kuvattaessa esiintyvien häiriöisten, epästabiilien pinnan alueiden määrään. Hyvin tyypillinen esimerkki suurimman elohopea-annoksen saaneesta, 6 h höyrystetystä näytteestä, on esitetty kuvassa 7.18. Kuvan keskiosassa nähdään tasaisia alueita, joiden reunoilla on askelmia. Vasemmassa alalaidassa ja oikeassa ylälaidassa näkyy valkoisien raitojen merkitsemä epämääräisen muotoinen, häiriöinen alue. Kukin valkoinen raita on muodostunut neulan yksittäisen pyyhkäisyn aikana. Vierekkäisten raitojen leveysuunnassa toisistaan eroavat sijainnit viittaavat siihen, että neulan pyyhkäisy on siirtänyt kyseisessä kohdassa olevaa ainetta. Raidan valkoisuus tarkoittaa, että raidan kohdalla neula on käynyt selvästi muun kuvan tasoa korkeammalla. Tällaiset alueet olivat epästabiileja, ne muuttivat muotoaan ja siirtyivät kuvauksen aikana. Tässä näytteessä tällaisia epästabiileja alueita oli hyvin



Kuva 7.17. Näyte, jolle höyrystettiin elohopeaa 1 h ajan. Näytteen lämpötila pidettiin höyrystyksen ajan samana kuin elohopeahauteen, noin 90 °C:ssa. Näytteen pinta on saarekkeinen. Saarekkeet ovat keskimäärin 5 – 10 nm leveitä ja noin 0,6 nm korkeita, mutta kuvan alueella on myös useita keskimääräistä suurempia saarekkeita. Kuvan vasemmassa yläkulmassa näkyvä muodostelma on todennäköisesti kultasubstraatin aiheuttama.

paljon. Höyrystysajan lyhentäminen näytti vähentävän näiden alueiden määrää, koska muissa niitä näkyi hyvin vähän, ja pienimmän elohopea-annoksen saaneessa näytteessä ei lainkaan.

Tämäntyyppisiä häiriöitä voidaan nähdä myös puhdasta kultapintaa kuvattaessa, kun käytetään huonoa neulaa. Tässä tapauksessa voidaan kuitenkin neulan huonon laadun mahdollisuus sulkea pois, sillä tällaisia alueita näkyi, vaikka käytettiin eri neuloja.

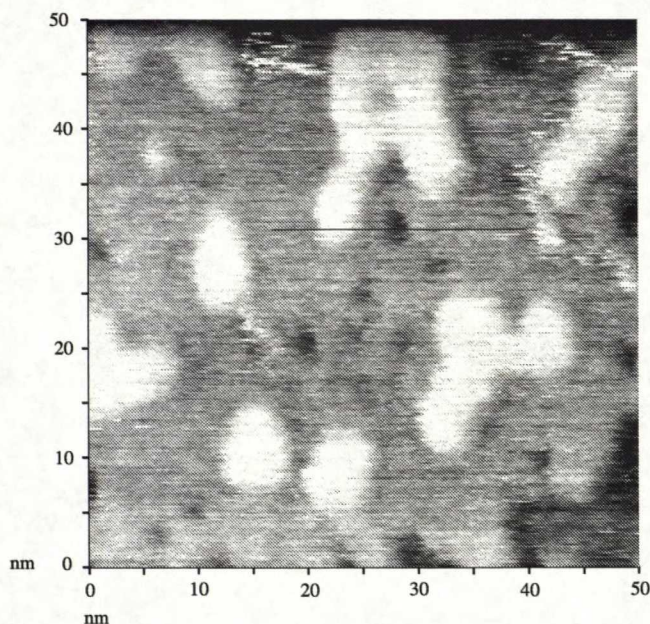


Kuva 7.18. Esimerkki epästabiilista, häiriöisestä alueesta, joita esiintyi hyvin runsaasti 6 h elohopeahöyrystyksessä olleessa näytteessä. Tasaisen pinnan päällä näkyy kuvan vasemmassa alalaidassa ja oikeassa ylälaidassa epämääräisen muotoisia, selvästi ympäröivää aluetta korkeampia muodostumia, jotka muuttivat kuvattaessa muotoaan ja siirtyivät hitaasti kuvauksen vaikutuksesta.

7.2.3 Näytteen lämpötilan vaikutus adsorptiokerrokseen syntyviin reikiin

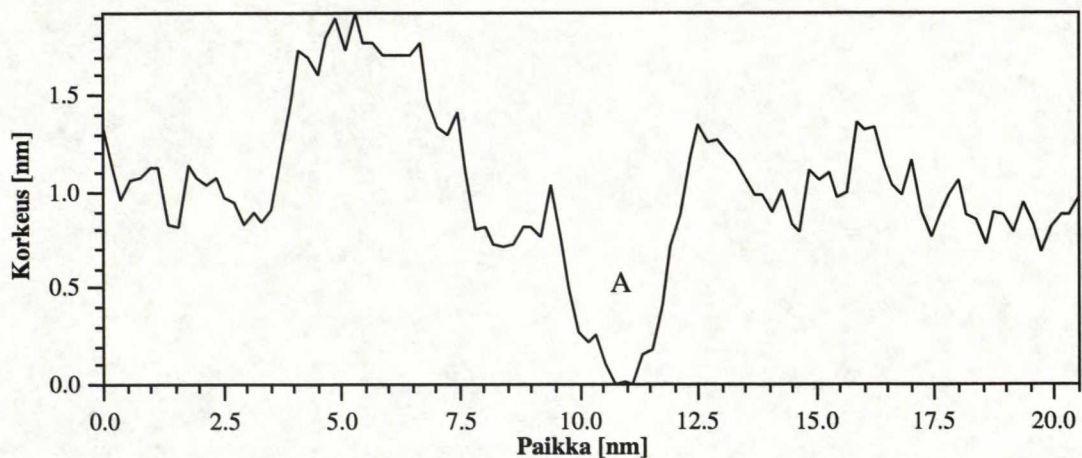
Näytteen lämpötilan vaikutusta adsorptiokerroksen pinnan muotoon tutkittiin höyrystämällä kaksi näytettä huoneenlämpötilassa ja kaksi 90 °C lämpötilassa. Näytteen lämpötilalla oli selvä vaikutus: näytteen lämmitys synnytti reikiä adsorboituneen kerroksen päälle. Lämmittämättömissä näytteissä tällaisia reikiä ei esiintynyt. Lämmitetyissä näytteissä sen sijaan oli pieniä, alle 5 nm levyisiä reikiä. STM-kuvista mitattujen korkeuksien perusteella reikien syvyys näytti useimmiten olevan saarekkeiden korkeuden luokkaa. Reikien pienen halkaisijan vuoksi tätä tietoa syvyydestä ei voida pitää varmana, koska on hyvin mahdollista, ettei tunnelointimikroskoopin neula yltänyt reikien pohjalle asti.

Kuvassa 7.19 on esitetty 50 nm × 50 nm kokoinen alue näytteestä, jolle höyrystettiin elohopeaa 3 h ajan. Tämän näytteen lämpötila pidettiin 90 °C:ssa höyrystyksen ajan. Kuvassa näkyy selvästi saarekkeiden joukossa pieniä, tummina näkyviä reikiä, jopa saarekkeen päälläkin. Poikkileikkaus erään tyypillisen reiän kohdalla on esitetty kuvassa 7.20. Poikkileikkauksesta nähdään, että reiän leveys on noin 3 nm ja se on noin 0,7 nm syvä. Kuvassa 7.15 sivulla 53 on esitetty 100 nm × 100 nm kokoinen alue toisesta 3 h höyrystyksessä olleesta näytteestä, jota ei lämmitetty höyrystyksen aikana. Tässä kuvassa ei näy reikiä lainkaan, eikä myöskään saman näytteen muissa kuvissa.



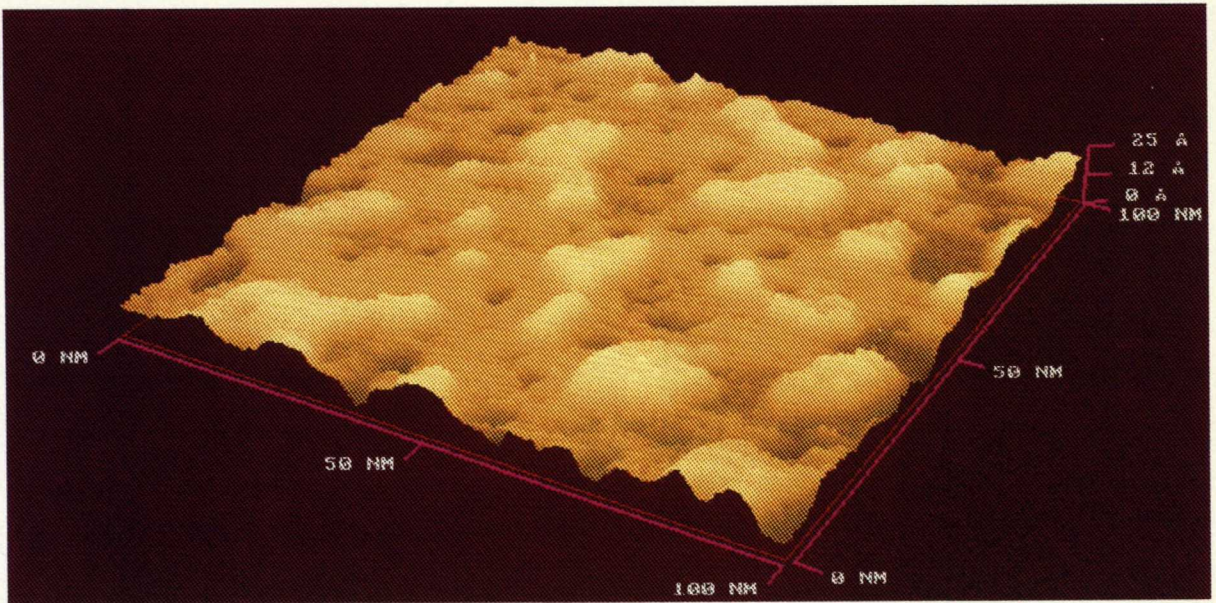
Kuva 7.19. Näyte, jonka lämpötila pidettiin 90 °C:ssa 3 h elohopean höyrystyksen aikana. Adsorptiokerroksessa on pieniä, muutaman nanometrin levyisiä reikiä.

STM-kuvissa voi joissain tilanteissa esiintyä huokoisuutta ja reikiä myös häiriöluonteisesti. Atomaarisen tasainen kultapinta voi näyttää STM-kuvissa hyvin huokoiselta, jos tunnelointimikroskoopin neula on huono. Näissä mittauksissa häiriön mahdollisuus voidaan pitää poissuljettuna, koska samat tulokset saatiin useilla eri neuloilla:



Kuva 7.20. Poikkileikkaus erään tyypillisen reiän kohdalta kuvasta 7.19. Reikä A on noin 3 nm leveä ja 0,7 nm syvä.

lämmitetystä näytteistä kaikilla hyvälaatuisilla (häiriöttömillä) neuloilla mitatuissa kuvissa löytyi reikiä. Lämmittämättömistä näytteistä saaduissa kuvissa ei yhdessäkään näkynyt tämänkaltaisia reikiä. Lisäksi lyhimmän altistuksen saanutta näytettä kuvattiin myös muilla STM-laitteistoilla [91, 90], jotka vahvistivat saadut tulokset. Kuva 7.21 on 1 h höyrystyksessä olleesta näytteestä. Tämä kuva on otettu Uppsalan yliopiston TopoMetrix TMX 2000 -laitteistolla. Näytteen pinnalle syntyneet reiät ovat selvästi näkyvissä. Kuva on otettu kolme viikkoa näytteen höyrystämisen jälkeen. Adsorptiokerroksen pintarakenne ei ole tänä aikana havaittavasti muuttunut, mikä voidaan todeta vertaamalla tätä kuvaa muihin, pian höyrystyksen jälkeen otettuihin kuviin 1 h näytteestä.



Kuva 7.21. Kolme viikkoa elohopeahöyrystyksen jälkeen otettu kuva näytteestä, jolle höyrystettiin elohopeaa 1 h ajan. Tässä näkyvät selvästi adsorptioerrokseen syntyneet reiät. Kuva on otettu TopoMetrix TMX 2000 -laitteistolla [91].

7.3 Lopputulokset

7.3.1 Monikiteiset kultapinnat

Monikiteiset kultakalvot soveltuivat huonosti elohopean adsorption tutkimukseen. Kultakalvoilla ei tapahtunut tunnelointimikroskoopilla havaittavissa olevia muutoksia. Kultakalvojen saarekekoossa ei havaittu riittävän selviä muutoksia, jotka olisi voitu osoittaa elohopean adsorptiosta johtuviksi. Tämä johtuu siitä, että kultakalvon saarekkeiden koko oli liian vaihteleva. Mahdollinen saarekkeiden suureneminen olisi voitu saada esiin vain tilastollisilla menetelmillä. Tämä olisi vaatinut saarekekoon automaattista luokittelua suuresta kuvamäärästä. Saarekekoon automaattinen tunnistus muodostaa hahmontunnistustekniikan nykytasolla liian vaikean ongelman, koska kuvat ovat usein häiriöisiä, eivätkä saarekkeet ole selvärajaisia ja erillisiä. Toinen mahdollisuus olisi ollut toissijaisten ilmiöiden kuten häiriöiden esiintymisen tilastollinen kartoitus, mutta sitäkin tunnelointimikroskopian edellytykset ja ominaisuudet huomioon ottaen ei pidetty järkevänä.

Monikiteisillä kultakalvoilla ei varmuudella voitu todeta elohopean aiheuttamia muutoksia, mikä on ristiriidassa M. A. Georgen tutkimustulosten kanssa [14, s. 219]. Hänen mukaansa elohopean adsorptio aiheuttaa selviä muutoksia myös monikiteiseen kultapintaan. Eräänä mahdollisesti hyvinkin merkittävän erona hänen kokeidensa ja tässä työssä tehtyjen kokeiden välillä oli käytettyjen kultaohutkalvojen paksuus: hänen kokeissaan kultaohutkalvot olivat 70 nm paksuisia, kun tässä työssä kultaohutkalvot olivat 2, 3,5 ja 5 nm paksuisia. Näin ohuiden kalvojen ominaisuudet saattavat olennaisesti poiketa paksujen kalvojen ominaisuuksista. Hänen kuvailemansa muutokset muistuttavat tässä työssä havaittuja, suurimman elohopea-annoksen saaneessa epitaktisessa kultapinnassa havaittuja epästabiileja, häiriöisiä alueita. Näitä havaintoja käsitellään myöhemmin seuraavissa kappaleissa.

Muutosten puuttuminen ei todennäköisesti johdu pienestä elohopean altistuksesta. Monikiteisille kultakalvoille höyrystettiin elohopeaa 8 h ajan. Epitaktiselle kultakalvolle kertyi elohopeaa jo 3 h höyrystyksessä 3 – 6 nm kerrospaksuutta vastaava määrä. Pitkän höyrystysajan vaikutusta voi tosin vähentää se, että monikiteiset kalvot olivat höyrystyslaitteistossa kantajakaasun virtauksen suuntaisesti, kun epitaktiset kalvot olivat virtauksen suuntaa vastaan kohtisuorassa. Suurin vaikutus on todennäköisesti kantajakaasun elohopeakonsentraatiolla, joka oli kaikissa kokeissa sama.

7.3.2 Epitaktiset kultapinnat

Epitaktiset kultakalvot osoittautuivat erittäin käyttökelpoisiksi substraateiksi elohopean adsorption tutkimuksessa. Elohopean adsorption aiheuttamat muutokset näkyivät erittäin selvästi. Kultakalvon pinnalle syntyi saarekkeita, joiden korkeus ja leveys vaihteli adsorboituneen elohopeamäärän mukaan: leveimmät ja korkeimmat saarekkeet olivat näytteessä, jolle oli adsorboitunut eniten elohopeaa. Näytteitä tehtiin neljä: yhdelle höyrystettiin elohopeaa 6 h ajan, kahdelle 3 h ajan ja yhdelle 1 h ajan. Suurimman elohopea-annoksen saanutta näytettä ja toista 3 h näytettä ei lämmitetty höyrystyksen aikana. Toisen 3 h höyrystyksessä olleen ja 1 h höyrystyksessä olleen näytteen lämpötila elohopeahöyrystyksen aikana oli 90 °C.

7.3.2.1 Havainnot

Saarekkeiden leveydet vaihtelivat altistuksen mukaan. Suurimman altistuksen saaneen näytteen saarekkeet olivat useita kertoja leveämpiä kuin muissa näytteissä olevat saarekkeet. Muut kolme näytettä olivat saarekekooltaan keskenään hyvin samankaltaisia. Tämä voi johtua mm. siitä, että annoksen suuruudessa ei 1 h ja 3 h kestäneissä höyrystyksissä elohopeahöyrystyslaitteiston rakenteen vuoksi mahdollisesti ollut kovin suurta eroa. Laitteistoa ei ole suunniteltu hyvin pienten elohopeamäärien tarkkaan annosteluun.

Altistus vaikutti saarekkeiden korkeuteen: pienimmän altistuksen saaneessa näytteessä saarekkeet olivat matalimpia. Tämän lisäksi saarekkeiden mitattujen korkeuksien vaihteluväli muuttui adsorboituneen elohopeamäärän mukaan. Taulukossa 7.1 esitetään tehdyistä näytteistä mitatut saarekkeiden korkeudet ja korkeuksien tyypillisimmät vaihteluvälit. Kaikista näytteistä löytyi myös joitakin saarekkeita ja askelmia, joiden korkeudet olivat taulukossa mainittujen rajojen ulkopuolella. Rajat pitävät sisällään suurimman osan mitatuista korkeuksista. Suurimman annostuksen saanut näyte erottui selvästi muista. Saarekkeiden korkeudet olivat suurimmat ja mitattujen korkeuksien vaihtelu oli suurin.

Taulukko 7.1. Saarekkeiden mitatut korkeudet ja niiden vaihteluväli elohopean höyrystysajan mukaan. Kaikista näytteistä löytyi paikoitellen tässä mainittujen rajojen ulkopuolella olevia korkeuksia, mutta useimmat mitatut korkeudet mahtuvat näihin rajoihin.

Höyrystysaika	Näytteen lämmitys	Saarekkeiden korkeus
6 h	Ei	1 – 2 nm
3 h	Ei	0,5 – 1,5 nm
3 h	Kyllä	0,5 – 0,9 nm
1 h	Kyllä	0,5 – 0,8 nm

Niihin kahteen näytteeseen, joita lämmitettiin elohopean höyrystyksen aikana, syntyi pieniä reikiä. Reikien pienuus, kokojen samankaltaisuus samassa näytteessä ja samankaltaisuus 1 h ja 3 h höyrystyksissä olleiden näytteiden välillä viittaa siihen, että kyseessä eivät ole kerroskasvun aikaisemman kerroksen viimeiset täyttymättömät kohdat, vaan reiät ovat syntyneet jonkin paikallisen prosessin seurauksena.

7.3.2.2 Päätelmät

Adsorptiokerroksen kasvumekanismia ei voida pitää puhtaana kerroskasvuna, koska STM-kuvista käy selvästi ilmi, että saarekkeita kasvaa edellisen, täyttymättömän kerroksen päälle. Hyvä esimerkkikuva tästä on kuva 7.5 sivulla 46. Saarekekasvulle (Volmer-Weber-kasvu) tyypillisiä korkeita saareke- ja kerrosreunoja ei näytteistä löytynyt — näissä kokeissa suurimmat mitatut saarekekorkeudet olivat noin 2 nm. Tämän vuoksi myös saarekekasvumekanismia voidaan pitää epätodennäköisenä.

M. A. Georgen tutkimusten mukaan elohopea kasvaa epitaktiselle kultapinnalle Stranski-Krastanov-kasvuna [14, s. 201]. Hän tutki elohopean adsorptiokerroksen

muodostumista noin 5 monokerroksen kerrospaksuudella. Myös tässä työssä saaduista STM-kuvista tarkasteltuna vaikuttaisi siltä, että elohopea kerääntyy pinnalle Stranski-Krastanov-kasvuna [31], kerroskasvun ja saarekekasvun välimuotona, jossa kasvumeکانismin tasapainopiste on kerroskasvun puolella.

Stranski-Krastanov-kasvumeکانismi ei kuitenkaan kykene selittämään lämmitettyihin näytteisiin syntyneiden reikien syntymekanismia. Koska reikiä syntyi vain lämmitettyihin näytteisiin, lämpötilalla on merkittävä vaikutus reikien syntymekanismiin. Lämmitettyjen näytteiden lämpötila, 90 °C, on varsin lähellä aluetta, jossa elohopean desorptionopeus kultapinnalta kasvaa adsorptionopeutta suuremmaksi: kultapinnan adsorptiokyky pienenee jyrkästi 130 °C yläpuolella [58].

Eräs mahdollinen reikien syntymiseen vaikuttava tekijä on diffuusio. Diffusionopeus riippuu voimakkaasti lämpötilasta ja elohopean diffusionopeus kullassa on suuri, $1,09 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ huoneenlämpötilassa [14, s. 152]. Onkin luultavaa, että tässä työssä käytetyissä koeolosuhteissa ei ole mielekästä puhua selkeästi määritellystä kasvumeکانismista, koska kyseessä ei ole yksinkertainen, ideaalinen kasvutapahtuma, vaan monimutkainen eri prosessien summa.

Elohopean höyrystyksen ja STM-mittausten välillä kulunut aika ei näyttänyt vaikuttavan höyrystettyjen näytteiden pintarakenteeseen. Pienimmän elohopea-annoksen saanutta näytettä mitattiin useiden päivien ja viikkojenkin kuluttua höyrystyksestä, mutta mittaustuloksissa ei ollut havaittavia muutoksia. Tämä antaa viitteitä siihen, että huolimatta elohopean suuresta liukenevuudesta kultaan, näytteiden pinnalle olisi muodostunut stabiili amalgaamikerros, johon sitoutunut elohopea ei diffundoitu syvemmälle kalvoon.

7.3.3 Jatkotutkimusehdotukset

Tässä työssä käytetyt annostukset olivat vielä suhteellisen suuria, useaa elohopean atomikerrosta vastaavia määriä. Jatkossa on tutkittava annoksen pienentämisen vaikutusta yhden monokerroksen tai sen murto-osan paksuuteen asti, kunnes kultapinnalla ei enää tapahdu havaittavia muutoksia. Annostuksen pienentämistä varten on elohopeahöyrystyslaitteistoa kehitettävä. Tässä työssä käytetyllä laitteistolla oli hankalaa annostella tarkasti pieniä määriä: tasapainotilan saavuttaminen höyrystyksen alussa kesti liian kauan.

Reikien syntymekanismia olisi jatkossa tutkittava lisää, ja seurattava reikien esiintymisen ja koon riippuvuutta höyrystetyn elohopean määrästä ja substraatin lämpötilasta höyrystyksen aikana. Samoin höyrystyksen tuloksena syntyvän pintarakenteen tarkkailu lähellä lämpötilaa, jossa elohopean desorptionopeus kasvaa adsorptionopeutta suuremmaksi, voi myös antaa oleellista uutta informaatiota.

Jatkossa on myös syytä tutkia, kuinka paljon kultaa vapautuu happoon amalgaamin liukenemisen aikana adsorboituneen elohopeamäärän määrittämisen aikana. Tästä voidaan saada viitteitä pinnan koostumuksesta ja amalgaamin hajoamisreaktiosta. Koska typpihappo ei liuota elohopeaa kalvon sisältä, typpihappokäsittelyn jälkeen kannattaisi koko kultakalvo liuottaa kuningasveteen. Syntyvän liuoksen sisältämän elohopeamäärän analyysi antaisi mahdollisesti informaatiota siitä, kuinka suuri osa adsorboituneesta elohopeasta on diffundoitunut syvälle kultakalvoon ja kuinka suuri osa on jäänyt kultakalvon pinnan välittömän läheisyyteen.

Elohopean höyrystyksen ja STM-mittausten välisen ajan vaikutusta mittaustuloksiin on tutkittava tarkemmin. Tämä voi osaltaan antaa lisää tietoa adsorptiokerroksen diffuusioprosesseista.

Luku 8

Yhteenvedo

Tässä työssä tutkittiin, kuinka elohopean adsorboituminen vaikuttaa kultapintaan. Tämän lisäksi tutkittiin myös erilaisten kultaohutkalvojen soveltuvuutta elohopean adsorption tutkimukseen, ja kehitettiin atomaarisen tasaisten, epitaktisten kultaohutkalvojen kasvatusmenetelmä.

Epitaktisten kultapintojen kasvatus optimoitiin niin, että kasvatetuista ohutkalvoista saatiin miltei yksikiteisiä, epitaktisia kalvoja. Pinnat koostuivat noin 100 – 400 nm levyisistä saarekkeista, jotka olivat erittäin tasaisia. Saarekkeiden yläpinnalla oli tyypillisesti enintään 1 – 3 atomikerroksen (0,24 – 0,7 nm) korkuisia askelmia. Pinta oli hyvin tasainen myös mikrometriskaalalla, saarekkeiden yläpintojen korkeuserot olivat 10 – 20 nm tarkkuudella samat.

Kasvatettujen ohutkalvosubstraattien pinnalle höyrystettiin elohopeaa. Höyrystettyjä näytteitä tutkittiin tunnelointimikroskoopilla, ja mittaustuloksia verrattiin ennen elohopean höyrystystä saatuihin tuloksiin. Monikiteiset kultakalvot eivät osoittautuneet hyviksi substraateiksi elohopean adsorption tutkimukseen: adsorption aiheuttamia muutoksia ei kyetty varmuudella havaitsemaan. Epitaktiset kultapinnat sen sijaan soveltuivat substraateiksi erittäin hyvin. Elohopean adsorption aiheuttamat muutokset näkyivät epitaktisilla pinnoilla erittäin selvästi. Tasaisten, 100 – 400 nm levyisten kultasubstraattisaarekkeiden yläpinnoille syntyi pienimmillään n. 5 nm levyisiä saarekkeita.

Tässä työssä tutkittiin myös kultasubstraatin pinnalle syntyvien saarekkeiden korkeuden ja leveyden vaihtelua sekä muita adsorptiokerroksen rakenteen muutoksia höyrystetyn elohopean määrän ja substraatin lämpötilan funktiona. Höyrystetyn elohopean määrä vaikutti saarekkeiden korkeuteen ja pinta-alaan: korkeimmat ja leveimmät saarekkeet olivat näytteessä, johon oli höyrystetty eniten elohopeaa. Substraatin lämmitys elohopean höyrystyksen aikana synnytti adsorptiokerrokseen pieniä, alle 5 nm levyisiä reikiä.

Adsorptiokerroksen kasvu vaikuttaa noudattavan Stranski-Krastanov-mekanismia. Lämpötilariippuvaiset, toistaiseksi tuntemattomat adsorptiokerroksen kasvuun vaikuttavat prosessit monimutkaistavat tilannetta niin, ettei kasvua voida pitää puhtaana Stranski-Krastanov-prosessina. Elohopean diffuusiolla kalvoon on mahdollisesti hyvin suuri vaikutus kasvuprosessiin.

Saadut tulokset antavat viitteitä siihen, että huolimatta elohopean suuresta liukenevuudesta kultaan, osa elohopeasta jää stabiilien amalgaamien muodossa kultasubstraatin pinnan välittömään läheisyyteen.

Kasvatetut epitaktiset kultapinnat osoittautuivat välttämättömiksi elohopean adsorption tutkimukselle. Tasaiset kultapinnat ovat erittäin käyttökelpoisia substraatteja myös muille Fysiikan laboratorion STM-tutkimusprojekteille, ja muodostavat tärkeän lisän käytössä olevaan substraattivalikoimaan.

Elohopean adsorption tulokset ovat erittäin lupaavia jatkotutkimuksen kannalta. Elohopean adsorptiota on tutkittu hyvin vähän, ja STM-tekniikalla aihetta on tutkinut ainoastaan George et al. [21, 14]. Pitkäaikaisen projektin esitutkimuksena tämä työ täytti asetetut tavoitteet erittäin hyvin, elohopean adsorptiosta saatiin alustavia tuloksia.

Jatkossa on tutkittava adsorptiokerroksen rakenteen muutoksia, kun höyrystetyn elohopean määrää vähennetään kohti nollaa. Tässä työssä höyrystetyt elohopeamäärät olivat varsin suuria, noin 10 – 20 atomikerroksen paksuutta vastaavan elohopeakerroksen luokkaa. Elohopean höyrystyksen aikaisen substraatin lämpötilan vaikutusta on myös tutkittava tarkemmin. Lämmityksen seurauksena adsorptiokerrokseen syntyvien reikien syntymekanismia on pyrittävä selvittämään. Uutta informaatiota adsorptiokerroksen prosesseista on mahdollista saada nostamalla substraatin lämpötilaa alueelle, jossa elohopean desorptionopeus on samaa luokkaa adsorptionopeuden kanssa. Kultapinnan välittömään läheisyyteen jäävän elohopean määrän suhdetta koko adsorboituneen elohopean määrään on pyrittävä jatkossa selvittämään lähemmin. Tarkemman tutkimisen aihetta on myöskin adsorptiokerroksen muutoksissa pitkän ajan kuluessa höyrystyksen jälkeen.

Luku 9

Viitteet

- (1) A.B. Mukherjee: *The release of cadmium and mercury into the Finnish environment*. Ympäristöministeriö, raportti 64, 1989.
- (2) Å. Iverfeldt ja O. Lindqvist. *Atm. Envir.* **16**, 2917 (1982).
- (3) Å. Iverfeldt: *Structural, Thermodynamic and Kinetic Studies of Mercury Compounds; Applications within the Environmental Mercury Cycle*. Väitöskirja, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg 1984.
- (4) P. Kenéz: *Determination of gaseous mercury by collecting materials from air*. Master's thesis. Technical University of Budapest, Faculty of chemistry, 1992.
- (5) Dos. O. Lindqvist, vierailuluento kemian laitoksella 19.5.1993. Teknillinen korkeakoulu, Espoo.
- (6) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Second Edition. John Wiley & Sons, New York 1967.
- (7) R. Laitinen ja J. Toivonen. *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*. Otakustantamon julkaisu 477. Espoo, 1982.
- (8) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1st Student Edition. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA 1988.
- (9) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Quecksilber*. Achte völlig neu bearbeitete Auflage. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim, BRD 1960.
- (10) P. Nuorteva ja J. Soveri. *Elohopeasade*. Kustannusosakeyhtiö Tammi, Helsinki 1979.
- (11) L. Pyy ja A. Anttila. *Altisteet työssä 24. Elohopea*. Työterveyslaitos, Työsuojelurahasto, Helsinki 1992.

- (12) H. Okamoto ja T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals. Metals Park, Ohio, USA 1986.
- (13) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Gold*. 8. Auflage. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim, BRD 1960.
- (14) George, M.A.: *Electrical, spectroscopic and morphological investigation of mercury adsorption on thin gold films*. Dissertation. Arizona State University, USA, 1991.
- (15) W. Baeyens ja M. Leermakers. *J. Anal. At. Spectr.* **4**, 635 (1989).
- (16) C. Barghigiani, T. Ristori ja M. Cortopassi. *Envir. Tech.* **12**, 935 (1991).
- (17) F. Slemr, W. Seiler, C. Eberling ja P. Roggendorf. *Anal. Chim. Acta* **110**, 35 (1979).
- (18) M. Horvat, V. Lupsina ja B. Pihlar. *Anal. Chim. Acta* **243**, 71 (1991).
- (19) E. Temmerman, C. Vandecasteele, G. Vermier, R. Leyman ja R. Dams. *Anal. Chim. Acta* **236**, 371 (1990).
- (20) J. E. Scott ja J. M. Ottaway. *Analyst* **106**, 1076 (1981).
- (21) M. A. George, W. S. Glaunsinger, T. Thundat ja S. M. Lindsay. *J. Microscopy* **152**, 703 (1988).
- (22) K. Tanabe, K. Chiba, H. Haraguchi ja K. Fuwa. *Anal. Chem.* **53**, 1450 (1981).
- (23) J. J. McNerney, P. R. Buseck ja R.C. Hanson. *Science* **178**, 611 (1972).
- (24) R. T. McNerney. *Am. Lab.* **6**, 64 (1983).
- (25) C. Main ja J.M.A. Lenihan. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **11**, 1123 (1978).
- (26) E.P. Scheide and J.K. Taylor. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 1097 (1974).
- (27) M.A. Butler, A.J. Ricco, and R.J. Baughman. *J. Appl. Phys.* **67**, 4320 (1990).
- (28) T. T. Mercer. *Anal. Chem.* **51**, 1026 (1979).
- (29) R. Dumarey, R. Dams ja J. Hoste. *Anal. Chem* **57**, 2638 (1985).
- (30) M. Manninen ja R. Nieminen. *Pintafysiikka*. Suomen fyysikkoseuran julkaisuja 1 (1988).
- (31) K. Reichelt. *Vacuum* **38**, 1083 (1988).
- (32) H.S. Levine and C.J. MacCallum. *J. Appl. Phys.* **31**, 595 (1960).
- (33) *Solid-State Physics Source Book*, ed. Sybil P. Parker. McGraw-Hill Book Company, New York.

- (34) Landolt-Börnstein *Numerical data and functional relationships in science and technology: new series*. Group III: Crystal and solid state physics. Volume 26, Diffusion in solid metals and alloys. Ed. H. Mehrer. Springer-Verlag, Berlin 1990.
- (35) G. Salié ja K. Bartels. *J. Electroanal. Chem.* **245**, 21 (1988).
- (36) C. Argile ja G.E. Rhead. *Surface Science Reports* **10**, 277 (1989).
- (37) R.G. Jones and A.W.-L. Tong. *Surf. Sci.* **188**, 87 (1987).
- (38) R.W. Joyner and M.W. Roberts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **69**, 1242 (1973).
- (39) C.R. Brundle and M.W. Roberts. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **331**, 383 (1972).
- (40) M. Onellion, J.L. Erskine, Y.J. Kime, S. Varma ja P.A. Dowben. *Phys. Rev. B* **33**, 8833 (1986).
- (41) J.S. Jen and T.D. Thomas. *Phys. Rev. B* **13**, 5284 (1976).
- (42) N.K. Singh and R.G. Jones. *Chem. Phys. Lett.* **155**, 463 (1989).
- (43) N.K. Singh and R.G. Jones. *Surf. Sci.* **232**, 229 (1990).
- (44) N.K. Singh and R.G. Jones. *Surf. Sci.* **232**, 243 (1990).
- (45) R.G. Jones and D.L. Perry. *Surf. Sci.* **71**, 59 (1978).
- (46) R.G. Jones and D.L. Perry. *Surf. Sci.* **82**, 540 (1979).
- (47) R.G. Jones and D.L. Perry. *Vacuum* **31**, 493 (1981).
- (48) P.A. Dowben, Y.J. Kime, S. Varma, M. Onellion ja J.L. Erskine. *Phys. Rev. B* **36**, 2519 (1987).
- (49) M. Onellion, Y.J. Kime, P.A. Dowben ja N. Tache. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, (1987).
- (50) P.A. Dowben, Y.J. Kime, C.W. Hutchings, W. Li ja G. Vidali. *Surf. Sci.* **230**, 113 (1990).
- (51) H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, M. Weinert ja E. Wimmer. *Phys. Rev. B* **28**, 593 (1983).
- (52) A.R. Miedema and J.W.F. Dorleijn. *Phil. Mag. B* **43**, 251 (1981).
- (53) M.A. George, W.S. Glaunsinger, T. Thundat ja S.M. Lindsay. *Thin Solid Films* **189**, 59 (1990).
- (54) C. Chen ja A.A. Gewirth. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1571 (1992).

- (55) R.R. Ford ja J. Pritchard. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 216 (1971).
- (56) D. L. Lazarov ja St. G. Manev. *Z. phys. Chemie* **258**, 449 (1977).
- (57) C. Brosset ja Å. Iverfeldt. *Water, Air, and Soil Pollut.* **43**, 147 (1989).
- (58) T. Kiviranta. *Kaasufaasissa esiintyvän elohopean ja sen yhdisteiden keräys savukaasuista analyysiä varten*. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan laitos, 1992.
- (59) T. Smith. *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 51 (1980).
- (60) J.W. Matthews (ed.): *Epitaxial Growth*. Academic Press, New York 1975.
- (61) L.I. Maissel and R. Glang (ed.): *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill Book Company, New York 1970.
- (62) W. N. Marchant and D. L. Barna, in: D. D. Carr and N. Herz (ed.), *Concise Encyclopedia of Mineral Resources*, s. 102. Pergamon Press, Oxford 1989.
- (63) Muskoviittikiille, laatuluokka ASTM V-1. Electron Microscopy Sciences tuote numero 71850. EMS, Fort Washington, Pennsylvania, USA. Suomessa edustaa Yliopiston Apteekki.
- (64) R. Nishitani, A. Kasuya, S. Kubota ja Y. Nishina. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 806 (1991).
- (65) D.W. Pashley. *Adv. Phys.* **14**, 327 (1965).
- (66) H. Poppa, K. Heinemann ja A.G. Elliot. *J. Vac. Sci. Tech.* **8**, 471 (1970).
- (67) E.H. Lee, H. Poppa ja G.M. Pound. *Thin Solid Films* **32**, 229 (1976).
- (68) M. Barkai, E. Grünbaum ja G. Deutscher. *Thin Solid Films* **90**, 85 (1982).
- (69) H. Poppa ja E.H. Lee. *Thin solid films* **32**, 223 (1976).
- (70) J. A. DeRose, T. Thundat, L. A. Nagahara ja S. M. Lindsay. *Surface Science* **256**, 102 (1991).
- (71) J. Hwang ja M.A. Dubson. *J. Appl. Phys.* **72**, 1852 (1992).
- (72) K. Reichelt ja H. O. Lutz. *J. Crystal Growth* **10**, 103 (1971).
- (73) R. Emch, J. Nogami, M.M. Dovek, C.A.Lang ja C.F. Quate. *J. Microsc.* **152**, 129 (1988).
- (74) J. Inukai, W. Mizutani, K. Saito, H. Shimizu ja Y. Iwasawa. *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 3496 (1991).
- (75) S. Buchholz, H. Fuchs ja J. P. Rabe. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 857 (1991).

- (76) C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, T. Sleator ja S. Nakahara. *Surface Science* **200**, 45 (1988).
- (77) L.A. Nagahara, T. Thundat, P.I. Oden, S.M. Lindsay ja R.L. Rill. *Ultramicroscopy* **33**, 107 (1990).
- (78) R. Koch, D. Winau, A. Führmann ja K. H. Rieder. *Vacuum* **43**, 521 (1992).
- (79) E. Holland-Moritz, J. Gordon II, G. Borges ja R. Sonnenfeld. *Langmuir* **7**, 301 (1991).
- (80) A. Putnam, B.L. Blackford, M. H. Jericho ja M. O. Watanabe. *Surf. Sci.* **217**, 276 (1989).
- (81) R. Emch, J. Nogami, M.M. Dovek, C.A. Lang ja C.F. Quate. *J. Appl. Phys.* **65**, 79 (1989).
- (82) E.I. Altman and R.J. Colton. *Surf. Sci.* **279**, 49 (1992).
- (83) R. L. McCarley ja A. J. Bard. *J. Phys. Chem.* **96**, 7410 (1992).
- (84) J. Vancea, G. Reiss, F. Schneider, K. Bauer ja H. Hoffmann. *Surf. Sci.* **218**, 108 (1989).
- (85) Heidi Niemi, *Ilmanpaineessa toimivan tunnelointimikroskoopin rakentaminen Langmuir-Blodgett-kalvojen pintarakenteen tutkimista varten*. Lisensiaattityö. Helsingin Yliopisto, Fysiikan laitos (1988).
- (86) Kim Fallström, *Ilmanpaineessa toimivan tunnelointimikroskoopin kehittäminen atomiresoluutioiseen pintatutkimukseen soveltuvaksi*. Diplomityö. Teknillinen Korkeakoulu, Teknillisen fysiikan laitos (1991).
- (87) Markus Levlin: *Spektroskopi moodin lisäys tunnelointimikroskoopin laitteistoon*. Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan laitos. Erikoistyö (1992).
- (88) Burleigh PZ-70 High Voltage DC Operational Amplifier.
- (89) DIP Station 1.0.5, kuvankäsittelyohjelma Macintosh-tietokoneisiin. Hayden Image Processing Group, Boulder, Colorado, USA.
- (90) NanoScope III. Digital Instruments Inc., Santa Barbara, California, USA.
- (91) Topometrix TMX 2000.
- (92) 0,5 mm halkaisija, 12 mm pitkä eristämätön W-neula. Longreach Scientific Resources, Orr's Island, ME 04066, USA.
- (93) 0,5 mm vahvuinen Pt₉/Ir₁-termoparilanka. Goodfellow tuotenumero PT025150/4. Goodfellow, Cambridge Science Park, CB4 4DJ, England.

- (94) Edwards Coating System E306A. Edwards High Vacuum, Manor Royal, West Sussex RH10 2LW, England.
- (95) Kvartsikideanturiin perustuva mittari. FTM-5, Edwards High Vacuum.
- (96) Lake Shore Cryotronics, Inc. Westerville, Ohio, USA.
- (97) Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Lahjoittanut Mr. Moore, Union Carbide Inc., Cleveland.
- (98) 99,99% kulta. Goodfellow Metals Limited, UK.
- (99) M. Salmeron, D.F. Ogletree, C. Ocal, H.-C. Wang, G. Neubauer ja W. Kolbe. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1347 (1991).
- (100) D.J. Trevor, C.E.D. Chidsey, and D.N. Loiacono. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 929 (1989).

Tekijä:	Markus Levlin	
Työn nimi:	Tunnelointimikroskooppitutkimus elohopean adsorptiosta kultapintaan	
Päivämäärä:	3.6.1993	Sivumäärä: 70
Osasto:	Tietotekniikan osasto Teknillisen fysiikan laitos	Professuuri: Tfy-3 (koodi) Sovellettu fysiikka
Työn valvoja:	Professori Pekka Hautojärvi	
Työn ohjaaja:	FL Heidi Niemi	
<p>Tämä työ on tehty esitutkimuksena laajemmalle tutkimukselle, jossa on tarkoitus tutkia elohopean käyttäytymistä erilaisilla kultapinnoilla ja erilaisten häiriötekijöiden vaikutusta adsorptioon. Tässä työssä selvitettiin, kuinka elohopean adsorptiota päästään tutkimaan. Työssä kehitettiin elohopean adsorptioon tutkimiseen soveltuva kultasubstraatti tunnelointimikroskopiitutkimuksia varten, ja tutkittiin elohopean adsorptioon aiheuttamia muutoksia substraatin pintaan.</p> <p>Kultasubstraattina kokeiltiin ensin monikiteisiä, 2-5 nm paksuisia kultakalvoja. Elohopean adsorptioon aiheuttamien muutoksien havainnointi monikiteisillä kultakalvoilla tunnelointimikroskopiolla osoittautui kuitenkin hankalaksi.</p> <p>Pienten pinnan muutosten havaitsemisen kannalta substraattipinnan tasaisuus on oleellinen tekijä. Elohopean aiheuttamien muutosten havainnointia varten kehitettiin menetelmä yksikiteisten, epitaktisesti kasvatettujen kultaohutkalvojen valmistukseen tyhjiöhöyrystysmenetelmällä. Kasvatusnopeus ja substraatin lämpötila ohutkalvon kasvatuksen aikana osoittautuivat tärkeimmiksi parametreiksi. Kasvatetut epitaktiset kultapinnat olivat erittäin tasaisia. Kultapinnat koostuivat 100-400 nm levyisistä saarekkeista, joiden yläpinnat olivat tasaisia n. 0,5 nm tarkkuudella. Saarekkeiden yläpinnoilla esiintyi ainoastaan 1-3 kullan (111)-pinnan atomikerroksen korkuisia askelmia (0,25-0,7 nm).</p> <p>Epitaktisten kultapintojen päälle höyrystettiin elohopeaa, ja pinnalle aiheutuneita muutoksia verrattiin puhtaisiin kultapintoihin tunnelointimikroskooppilla. Elohopean adsorptio aiheutti epitaktisille kultapinnoille erittäin selviä muutoksia. Elohopea muodosti pinnalle saarekkeisia kerrosrakenteita. Saarekkeiden halkaisijat vaihtelivat annoksen mukaan. Elohopean havaittiin myös diffusoituvan kalvon sisään.</p> <p>Saadut tulokset osoittavat, että tunnelointimikroskopia soveltuu erinomaisesti elohopean adsorptioon tutkimiseen. Elohopean adsorptiota kullan pinnalle on tutkittu mikroskooppisella tasolla toistaiseksi erittäin vähän, joten työn tulokset ovat erittäin lupaavia jatkotutkimusmahdollisuuksien kannalta. Työn kuluessa kehitetty tasaisten kultakalvojen kasvatusmenetelmä antaa myös tärkeän lisän Fysiikan laboratorion tunnelointimikroskooppitutkimuksissa käytettäviin substraattimateriaaleihin.</p>		