

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIA VALDKOND  
FÜÜSIKA INSTITUUT

Mati Kook

SÜSINIKMATERJALIDE JA GALLIUMARSENIIDI  
RÖNTGENFOTOELEKTRONSPEKTROSKOOPILISED  
UURINGUD  
Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Prof. Ergo Nõmmiste

PhD Rainer Pärna

PhD Vambola Kisand

Tartu 2017

## Sisukord

Kasutatud lühendid.....	3
1. Sissejuhatus .....	4
1.1 Töö eesmärk ja autori osa töös .....	5
2. Kirjanduse ülevaade .....	6
2.1 Sünkrotron .....	6
2.2 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia.....	8
2.2.1 Fotoionisatsioon.....	8
2.2.2 Pinnatundlikkus.....	10
2.2.3 Keemiline nihe .....	11
2.3 Madala energiaga elektronide difraktsioon .....	11
2.3.1 LEED-i Geomeetriline Teooria.....	12
2.3.2 LEED difraktsioonimustri kirjeldamine .....	13
2.4 Galliumarseniid .....	17
2.5. Süsinikmaterjalid .....	17
2.5.1. Süsinikupõhised katalüsaatorid hapniku redutseerimiseks.....	17
2.5.2. Lämmastik ja lämmastikurühmad .....	18
2.6 Cu(110).....	20
3. Aparatuuri kirjeldus.....	21
3.1 MAX-lab.....	21
3.1.1 MAX II kogujaring .....	21
3.1.3 Kiirekanal D1011 .....	21
3.3 TÜ Füüsika Instituudi pinnafüüsika kompleks.....	23
4. Objektide kirjeldus ja ettevalmistus .....	25
4.1 Galliumarseniid .....	25
4.2 Lämmastiku lisandiga süsinikmaterjalid .....	26

4.2.1 Lämmastiku lisandiga karbiidset päritolu süsinikmaterjalid .....	26
4.2.2 Rauda ja koobaltit sisaldavad lämmastik lisandiga süsnik nanotorud .....	27
4.2.3 Rauda sisaldav lämmastiku lisandiga süsinik aergeel .....	29
5. Tulemused ja järeldused .....	30
5.1 GaAs oksiidikihi tekkimine .....	30
5.2 Süsinikupõhised materjalid.....	33
5.2.1 Lämmastiku lisandiga karbiidset päritolu süsinik.....	33
5.2.2 Rauda ja koobaltit sisaldavad lämmastiku lisandiga süsnik nanotorud .....	34
4.2.3 Rauda sisaldav lämmastiku lisandiga süsinik aergeel .....	35
4.3. Cu(110) LEED muster.....	37
Kokkuvõte .....	38
Summary .....	39
Kasutatud kirjanduse loetelu .....	40
Tänuavaldused.....	45

## Kasutatud lühendid

AAS – atomic absorption spectroscopy, aatom absorbstioon spektroskoopia

CDC – *Carbide-derived carbon*, karbiidset päritolu süsinik

CNT – *Carbon nanotubes*, süsiniknanotorud

GaAs – galliumarseniid

HER - *hydrogen evolution reaction*, vesiniku eraldumise reaktsioon

LEED – *Low-Energy Electron Diffraction*, madala energiaga elektronide difraktsioon

LPE - *Liquid Phase Epitaxy*, vedelikepitaksia

MBE - *Molecular Beam Epitaxy*, molekulaarne kiirte epitaksia

MCP – *Micro-Channel Plate*, mikrokanalplaat

MWCNT – *Multi-walled carbon nanotubes*, mitmeseinalised süsiniknanotorud

NCA – *Nitrogen doped carbon aerogel*, lämmastiku lisandiga süsinikupõhine aerogeel

NCDC – *Nitrogen doped carbide-derived carbon*, lämmastiku lisandiga karbiidset päritolu süsinik

NCNT – *Nitrogen doped carbon nanotubes*, lämmastiku lisandiga süsiniknanotorud

NEXAFS – *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*, peenstruktuur röntgenneeldumisspektroskoopia

OER - *oxygen evolution reaction*, hapniku eraldumise reaktsioon

ORR - *oxygen reduction reaction*, hapniku redutseerimise reaktsioon

UPS – *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, ultraviolettfotoelektronspektroskoopia

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, röntgenfotoelektronspektroskoopia

## 1. Sissejuhatus

Galliumarseniid (GaAs) on pooljuhtmaterjal, kus on atomaarselt võrdne kogus galliumit ja arseeni. See kuulub III-V pooljuhtide rühma (III ja V rühma elementidest koosnev binaarne ühend). Galliumarseniid on monokristallina sfaleriidi kristallvõrega. GaAs on peetud aastakümneid alternatiivseks pooljuhiks ränile suurema elektronide liikuvuse ja otsese keelutsooni tõttu. Alternatiivi otsimise põhjus peitub räni baasil valmistatud seadmete efektiivsuse ja omaduste lähenemisel teoreetilisele piirile. Üheks takistuseks GaAs kasutusele võtmisel on osutunud tootmise keerukus ja arseeni lendumine ühendist [1]. Teiseks probleemiks on GaAs pinnale moodustuvad oksiidid, mis on mitte-stöhhiomeetrilised ja ebapüsivad. See muudab keeruliseks näiteks GaAs pinnale erinevate epitaksiaal kihtide sadestamise [2].

Keskkonnasõbralikud tehnoloogiad nagu kütuseelemendid ja vee lõhustamine on väga paljulubavad lahendused tänapäevaste energia ja keskkonnasaaste probleemidele. Elektrokatalüütilistes protsessides on kolm põhilist keemilist reaktsiooni: hapniku redutseerimise reaktsioon (ORR - *oxygen reduction reaction*), hapniku eraldumise reaktsioon (OER - *oxygen evolution reaction*) ja vesiniku eraldumise reaktsioon (HER - *hydrogen evolution reaction*). Praegu kasutatakse keskkonnasõbralike tehnoloogiate puhul enamasti väärismetall katalüsaatoreid (plaatina, iriidium, palladium) vee lõhustamisel HER katalüüsiks, kütuserakkudes ORR katalüüsiks ja metall-õhk akudes OER katalüüsiks. Väärismetallide kallis hind ja piiratud varud takistavad nende uute tehnoloogiate laialdast kasutuselevõttu.

Väärismetallivabade katalüsaatormaterjalide väljatöötamise käigus on avastatud uut liiki süsinikupõhised materjalid, millel on potentsiaal oluliselt vähendada kulusid ja suurendada katalüsaatormaterjalide efektiivsust. Lämmastiku ja/või siirdemetallide (Fe või Co) lisandiga süsinikmaterjalid on näidanud võrreldavat elektrokatalüütilist aktiivsust väärismetallist katalüsaatoritega ja väga head vastupidavust. Süsinikupõhiste materjalide elektrokatalüütiline aktiivus ja muud parameetrid sõltuvad tugevalt sünteesimeetodist, valitud algmaterjalist ja lämmastiku lisamise meetodist.

Selleks, et mõista GaAs pinnal toimuvaid protsesse õhus ja karakteriseerida süsinikmaterjalide pinda tuleb kasutada pinnatundlikke uurimismeetodeid. Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) on pinnatundlik meetod, mis võimaldab määrata

pinnal olevate epitaksiaalkihide koostist, keemiliste elementide difusioon materjali pinnale, segregatsiooni materjali pinnal ja määrata materjalide pinnal olevaid funktsionaalseid gruppe. XPS baseerub fotoelektrilisel efektil, kus neeldunud footonite tagajärjel väljuvad materjalist elektronid, mida analüüsitakse nende kineetiliste energiatega järgi.

Teiseks pinnatundlikuks meetodikaks, mis võimaldab uurida materjalide ja eelkõige kristalliliste ainete esimesete aatomkihtide korrapära on madala energiaga elektronide difraktsioon (LEED - *Low-energy electron diffraction*). LEED baseerub madalaenergeetiliste elektronide (20 – 500 eV) laine tagasi difrakteerumisel korrapäraselt ojektilt.

## 1.1 Töö eesmärk ja autori osa töös

Magistritöö eesmärk oli (i) Clifton AS-i poolt valmistatud GaAs (111)B objekti pinnaoksiidide koostise määramine sõltuvalt pinna eksponeerimisest erineva aja jooksul atmosfääri õhule, (ii) lämmastiku lisandiga süsinikupõhiste materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust omavate lämmastikrühmade osakaalu määramine sõltuvalt sünteesi meetodist kasutades XPS-i ja (iii) TÜFI pinnafüüsika eksperimendijaama arendus eesmärgiga paigaldada vajalik aparatuur, et teostada täiendavaid LEED uuringuid GaAs (111)B pinna korrapära määramiseks. Töös näidatakse aparatuuri funktsionaalsust test objekti Cu (110) põhjal.

Autor valmistas ette GaAs(111)B objekti XPS mõõtmisteks (kiirekanalil D1011 MAX-labis), viis läbi selle *in situ* oksüdeerimise kiirekanalil D1011, teostas XPS spektrite mõõtmised ja analüüsis spektrid kasutades CasaXPS ja Igor Pro tarkvara.

Autor valmistas ette lämmastiku lisandiga süsinikupõhised materjalid XPS mõõtmiseks, teostas mõõtmised, analüüsis saadud andmed kasutades CasaXPS tarkvara, interperteeris tulemused ja koostas mudelid kirjanduse põhjal. Vastavad tulemused on avaldatud [3] [4] [5]. Süsinikmaterjalide mõõtmistega alustas autor 2016 aasta veebruaris. Kokku mõõdeti 32 erinevat objekti, ühe objekti mõõtmine võtab keskmiselt aega 4 tundi.

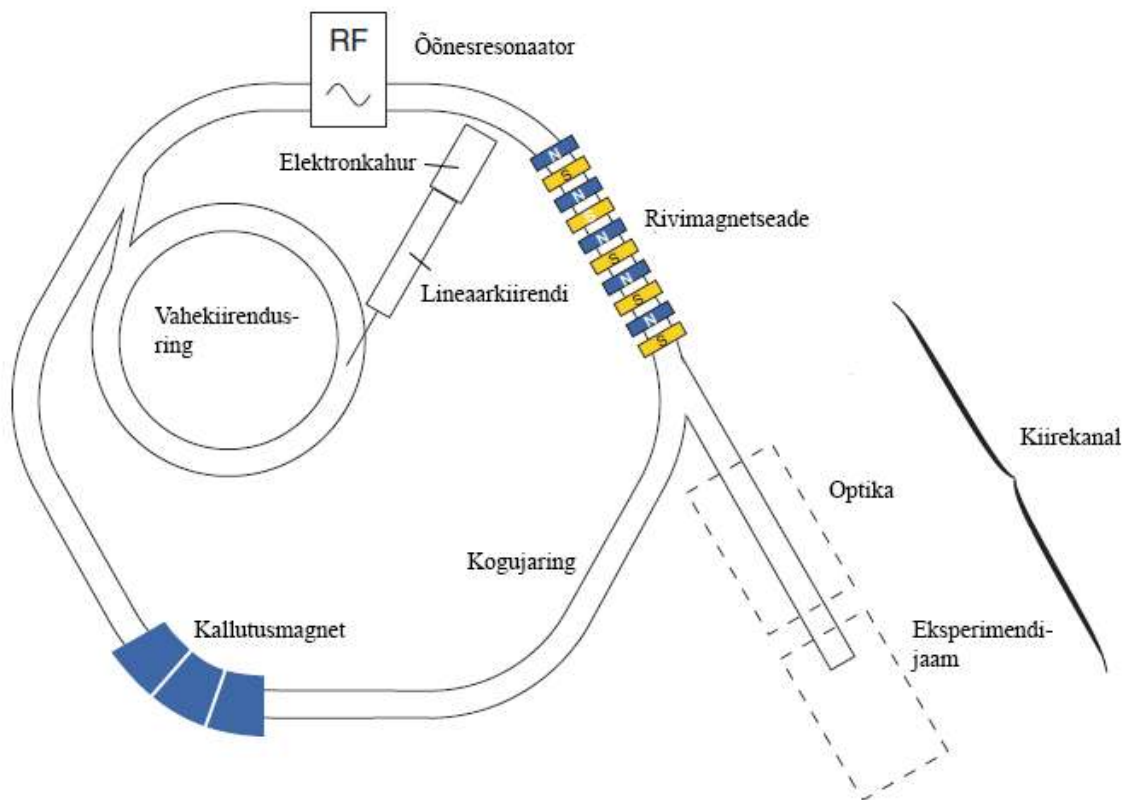
Autor paigaldas LEED süsteemi TÜFI pinnafüüsika laboris, viis läbi esimesed mõõtmised ja interpreteeris esimese LEEDi difraktsiooni pildi.

## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Sünkrotron

Sümkrotronideks nimetatakse kiirendeid, kus elektronid liiguvad relativistlikel kiirustel ringorbiidil ja kiirgavad sümkrotronkiirgust.

Iga kiirendusega liikuv vaba laeng tekitab elektromagnetlaineid. Ringjoones liikuvad elektronid, mis kiirendusel kaotavad energiat, kiirgavad laias spektrivahemikus elektromagnetkiirgust piki liikumistrajektoori puutujat. Elektronide takistamatuks liikumiseks peab süsteem olema ülikõrgvaakumis, kogujaringides on tavaliselt vaakum suurusjärgus  $10^{-10}$  mbar. Sümkrotroni plokk skeem on toodud joonisel 1. [7]



Joonis 1. Sümkrotroni plokk skeem. [7]

Sümkrotron koosneb neljast põhiosast.

1. Elektronide allikas – selleks on tavaliselt elektronkahur, kus elektronid tekitatakse termoelektronemissiooni või laserpommitamise abil.
2. Vahekiirendi – koosneb lineaarkiirendist (ingl. *linac*), kus elektrone kiirendatakse sirgjooneliselt vahelduvas elektriväljas raadiosagedusliku klüstroni abil. Vahekiirendis

võib olla ka vahekiirendusring (ingl. *booster ring*), kus elektronid koguvad kas mitmekordse lineaarkiirendi või raadiosagedusliku õõnesresonaatori läbimisega energiat enne kogurisse (ingl. *storage ring*) suunamist.

3. Kogujaring või kogur – koosneb sirgetest osadest ja pööretest, kus on elektronide suuna muutmiseks kallutusmagnetid (ingl. *bending magnet* või *dipole magnet*). Kallutusmagnetite läbimisel kaotavad elektronid kiirates energiat. Seda kiirgust saab kasutada eksperimentide läbiviimiseks, aga selle „heledus“ on oluliselt väiksem kui koguri sirgetes lõikudes asuvatel rivimagnetseadmetel (ingl. *insertion device*). Kiire hajumise vähendamiseks kasutatakse kvadрупoolmagneteid. Kvadрупoolidest tulenevate kromaatiliste aberratsioonide vähendamiseks kasutatakse sekstupoolmagneteid. Ringi läbimise kadude kompenseerimiseks kasutatakse raadiosageduslikku õõnesresonaatorit (ingl. *cavity resonator*), aga see ei suuda täielikult kompenseerida kõike kiirgusena kaotatud energiat. Resonaator lisab energiat ainult nendele elektronidele, mis ühtivad resonaatori sagedusega. Seetõttu liiguvad koguris elektronid salkadena (ingl. *bunches*). Salga pikkus on mõned sentimeetrid ja nende vahede pikkus vastab resonaatori sagedusele ning on tavaliselt mõnikümmend nanosekundit. Elektromagnetkiirguse sageduse ( $f$ ) ja lainepikkuse ( $\lambda$ ) vaheline seos on toodud valemiga (1).

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad \text{(valem 1)}$$

4. Kiirekanal – Kiirekanal (*beamline*), seade mis toob kiirguse kogujaringist eksperimendijaama, asub koguri kallutusmagnetite puutujate ja rivimagnetseadmete suuna sihis. Kiirekanali esimeseks osaks on *front end*, mis koosneb avadest, piludest, sulguritest ja diagnostikaseadmetest. Seejärel kiir fokuseeritakse ja/või läbib monokromaatorit. Kiirekanali viimaseks komponendiks on eksperimendijaam (ingl. *endstation*), kus on võimalik teostada kiirguse abil mõõtmisi ja eksperimente. [7]



## 2.2 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia

### 2.2.1 Fotoionisatsioon

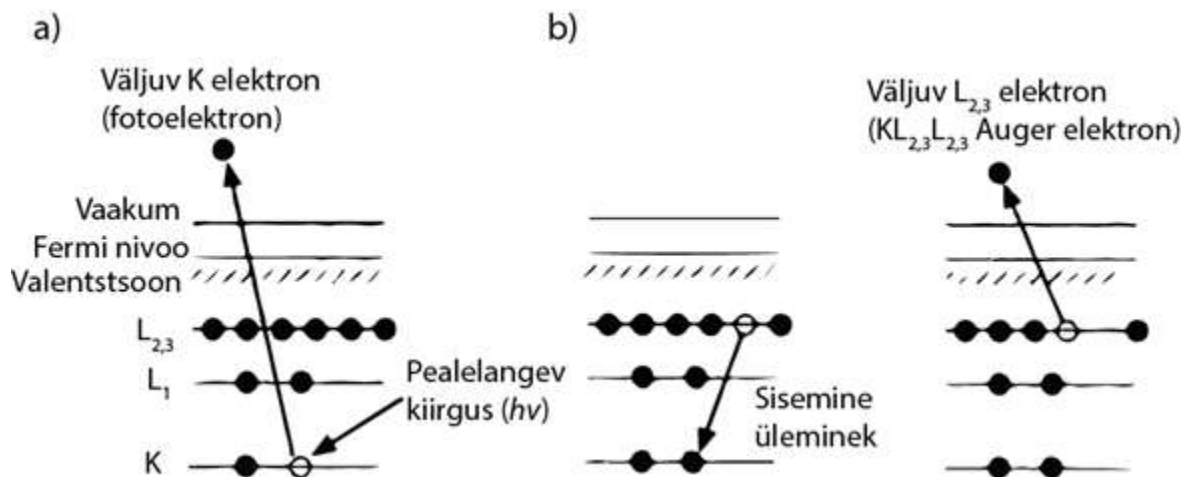
XPS põhineb fotoelektrilisel efektil. Röntgenkiirguse neeldumise mõjul toimub tahkises sisekihi elektronide ergastamine (joonis 2 a)). Kui pealelangeva kiirguse footoni energia ületab elektroni seoseenergia, võib elektron emiteeruda läbi aine pinna vaakumisse. Juhul kui elektron väljub ilma ainega edasiselt interakteerumata nimetatakse seda fotoelektroniks ja tema kineetiline energia ( $E_k$ ) avaldub järgnevalt:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (\text{valem 2})$$

kus  $\Phi$  on väljumistöö,  $E_b$  on ergastatava kihi seoseenergia ja  $h\nu$  on ergastava footoni energia.

XPS spektrid esitatakse tavaliselt detektori impulsside arvust sekundis (CPS – *counts per second*) sõltuvusena seoseenergiast [8]. Normeeritud spektreid esitatakse intensiivsuse (suhtelises ühikutes) sõltuvusena seoseenergiast.

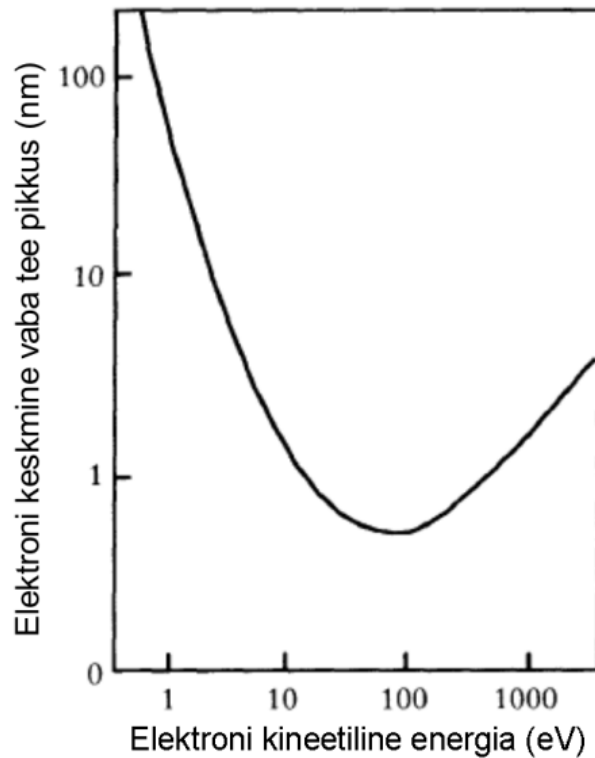
Fotoionisatsiooni tõttu tekkinud sisekihi augu täitumine võib toimuda kiirgusliku relaksatsioonina või Auger protsessina (kiirguseta relaksatsioon). Sisekihi augu täitumine elektroniga kõrgemast kihist on näidatud joonisel 2 b). Auger protsessi käigus kaasneb sisekihi augu täitmisele elektroniga kõrgemast kihist samaaegselt teise elektroni väljumine aatomist (joonis 2 b). Auger elektrone tähistatakse vastavalt joonisel 2 b) toodud protsessile, antud näites ( $KL_{2,3}L_{2,3}$ ) asendab K kihis tekkinud auku  $L_{2,3}$  kihist tulnud elektron ja emiteerub  $L_{2,3}$  elektron. Emiteerunud Auger elektroni kineetiline energia võib kattuda mõne teise aine fotoelektroni kineetilise energiaga, mis võib muuta XPS spektrite interpreteerimise keerukaks. Auger elektroni energia ei sõltu ioniseerivate footonite energiast, seega on ergastava footoni energiat muutes enamasti võimalik kõrvaldada foto- ja Auger joontede kattumised. Nii fotojooned kui ka Auger jooned aitavad aineid identifitseerida [8].



Joonis 2. Auger protsess. a) fotoionisatsioon, b) sisekihi augu täitmine elektroniga kõrgemast kihist, samaaegselt toimub Auger elektroni emissioon [8].

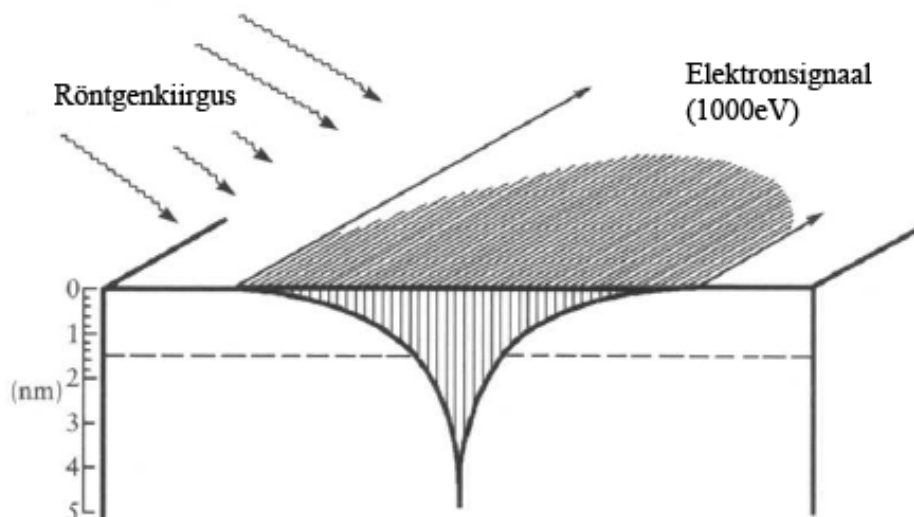
XPS spektrites esinevad peale fotoelektronjoonte ja Auger struktuuride veel jooned, mis on seotud üles- ja allaraputamistega (*shake-up* ja *shake-down*). Ülesraputus võib toimuda, kui fotoelektron väljudes interakteerub valentselektroniga ja ergastab teda, samal ajal ise kaotades energiat. Need fotoelektronid on fotoelektronspektril mõned eV kõrgema seoseenergiaga (Valem 2). [8]

## 2.2.2 Pinnatundlikkus



Joonis 3. Elektroni vaba tee pikkuse sõltuvus elektroni kineetilisest energiast. [8]

XPS eelis teiste meetodite ees on suur pinnatundlikkus. Fotoelektroni liikudes aines on võimalus, et see põrkub mitteelastselt ja kaotab energiat. Sellised elektronid pole XPS meetodi jaoks huvipakkuvad, kuid nad moodustavad XPS spektris fooni. Mitteelastse põrke tõenäosus suureneb vastavalt teepikkusele, mida peab elektron läbima pinnale jõudmiseks, seda iseloomustab joonis 4. Praktikas kasutatakse iseloomustava suurusena keskmist elektroni mitteelastse põrke vaba tee pikkust (joonis 3). Kõige lühem keskmine vaba tee pikkus (~1 nm) on elektronidel, mille kineetiline energia on 50-100 eV (joonis 3). Kõige suurem keskmine vaba tee pikkus on elektronidel, mis on kaotanud suurel hulgal energiat ja emiteeruvad ainest välja energiatega alla 1 eV.



Joonis 4. Näide räni substraadist. Fotoelektronide intensiivsus sügavuse suhtes, 63% detektorisse jõudvast signaalist (ainega mitte interakteerunud fotoelektronid) tuleb horisontaalsest kantkendjoonest ülespoole jäävast viirutatud alast. [8]

Suur eelis sünkrotronkiirguse kasutamisel on see, et pealelangevate footonite energiat on võimalik valida vastavalt vajadusele. See võimaldab teostada mittedestruktiivset sügavusprofili analüüsi ja ühtlasi ka koguda kõrge lahutusega spektreid.

### 2.2.3 Keemiline nihe

XPS võimaldab eristada elementide oksüdatsiooniastmeid. Ühendites olevate aatomite puhul esineb vastavalt oksüdatsiooniastmele ja sideme polaarsele XPS spektris fotojoone seoseenergia muutumine. See tuleneb keemilise sideme mõjust aatomi sisekihtidele. Aatomi positiivne osalaeng suurendab ja negatiivne vähendab fotoelektroni seoseenergiat. [8]

Pooljuhtide tööstuses on väga suure tähtsusega lisandite täpne kontsentratsioon. Segregatsiooni tõttu võib tekkida lisandite ebaühtlane jaotus, mis mõjutab oluliselt pooljuhi omadusi. Samuti võib toimuda mitmekihilises materjalis või kiles aatomite difusioon. Isolaatomaterjalides võivad lisandid põhjustada soovimatuid defekte, mis muudavad takistust või läbilöögipinget.

## 2.3 Madala energiaga elektronide difraktsioon

Madala energiaga elektronide difraktsioon (LEED - *Low-energy electron diffraction*) on meetod, millega saab uurida pinna korrapära. 1927. aastal vaatlesid Davidsin ja Germer nikli pinnalt hajunud elektronide nurkjaotust ja seletasid nähtust kui kristalli pealt tekkivat difraktsiooni. See oli üks esimesi eksperimentaalseid tõestusi 1921. aastal de Broglie poolt ennustatud elektronlaine olemasolule.

Elektronide hajumine on pinnatundlik elektronide energia vahemikus 20 eV – 500 eV, sellise energiaga elektronid interakteeruvad tugevalt ainega ja nende vaba tee pikkus on  $\sim 5-10 \text{ \AA}$ . LEED detekteerib ainult elastselt tagasihajunud elektrone, seega signaal tuleb vaid kolme kuni nelja aatomkihi sügavuselt.

Elektronide tugev interaktsioon ainega põhjustab pinnatundlikkuse, aga ka muudab madala energiaga elektronide difraktsiooni interpreteerimise keerulisemaks kui röntgenhajumise puhul. Täielikuks difraktsiooni täppide asukohtade ja intensiivsuste kirjeldamiseks on vaja dünaamilist teooriat, mis võtab arvesse hajumise kõikidelt hajumises osalevatelt aatomkihtidelt. Põhjalikuma teooria väljatöötamine on veel seni aktiivne uurimisala.

### 2.3.1 LEED-i Geomeetriline Teooria

Kõige lihtsam lähendus difraktsioonitäppide kirjeldamiseks on LEED-i geomeetriline teooria. LEED-i Geomeetrilise teooria paikapidavus lähtub järgnevatest faktidest: (i) difraktsiooni maksimumide asukohad on määratud ühikraku suuruse ja kujuga, (ii) difraktsiooni maksimumide intensiivsus on määratud difraktsioonifunktsiooniga, ehk täpsete aatomi koordinaatidega ühikraku sees ja (iii) difraktsiooni maksimumide intensiivsused sõltuvad elektronide läbimissügavusest, aga asukohad ei sõltu.

LEED-i geomeetrilise formalismi kirjeldamiseks on antud töös kasutatud Ertl ja Küppersi tähistusi. Vektorid ja maatriksid on märgitud rasvases kirjas. Baasvektorid  $\mathbf{a}_1$  ja  $\mathbf{a}_2$  kirjeldavad ühikrakku reaalses ruumis. Need vektorid defineerivad väikseima parallelogrammi, millest on võimalik lihtsate translatsioonidega konstrueerida pinnastruktuur. Reaalses ruumis olevat võret pöördruumis kirjeldavad vektorid  $\mathbf{a}_1^*$  ja  $\mathbf{a}_2^*$ . Reaalset ja pöördvõret kirjeldab seos

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (\text{valem 3})$$

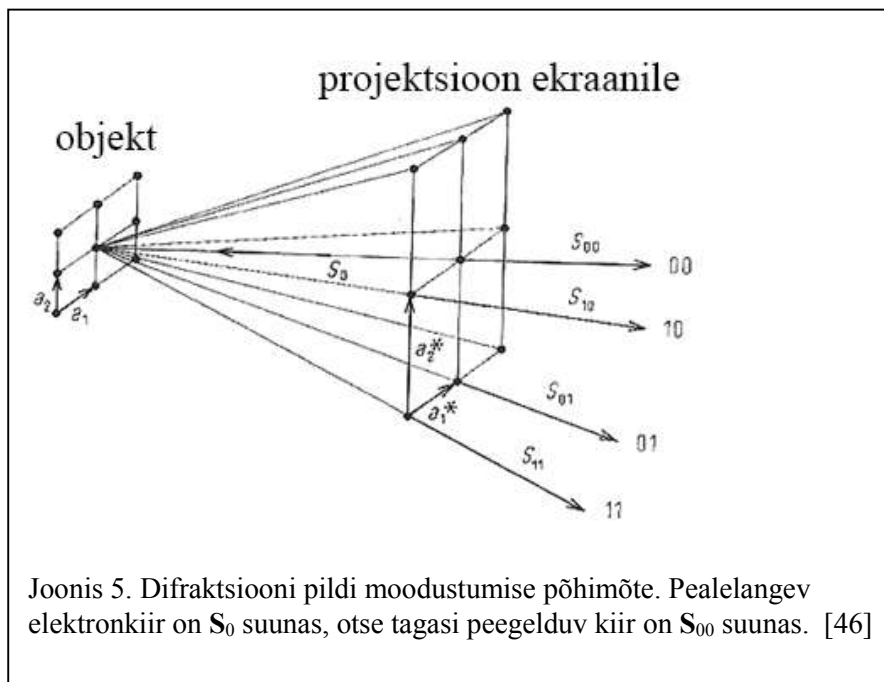
kus  $i, j = 1$  või  $2$  ja  $\delta_{ij}$  on Kronecker delta funktsioon.  $\delta_{ij} = 0$  kui  $i \neq j$  ja  $\delta_{ij} = 1$  kui  $i = j$ . See tähendab, et  $\mathbf{a}_i^* \perp \mathbf{a}_j$  kui  $i \neq j$ . Tuues sisse  $\gamma$  ja  $\gamma^*$ , nurgad vastavalt ( $\mathbf{a}_1$  ja  $\mathbf{a}_2$ ) vahel ja ( $\mathbf{a}_1^*$  ja  $\mathbf{a}_2^*$ ) vahel, saame

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{1}{\mathbf{a}_1 \sin \gamma} \quad (\text{valem 4})$$

$$\mathbf{a}_2^* = \frac{1}{\mathbf{a}_2 \sin \gamma} \quad (\text{valem 5})$$

$$\sin \gamma = \sin \gamma^* \quad (\text{valem 6})$$

Reaal- ja pöördvõre ruumi vaheline pöördvõrdeline seos tähendab seda, et reaalsõre ruumis olev pikk vektor on pöördvõre ruumis lühike vektor. Pöördvõre ruumi kasutamise vajadus muutub ilmseks kui vaadata joonist 5. Joonis 5 kirjeldab kuidas on omavahel seotud difrakteerunud elektronide tekitatud pilt ja kristallvõre pöördvõre ruumis. [9]



Joonis 5. Difraktsiooni pildi moodustumise põhimõte. Pealelangev elektronikiir on  $S_0$  suunas, otse tagasi peegelduv kiir on  $S_{00}$  suunas. [46]

### 2.3.2 LEED difraktsioonimustri kirjeldamine

Substraadi peal olevat kihti (pealiskihti) tähistavad baasvektorid  $b_1$  ja  $b_2$ . Substraadi ja pealiskihi kristallvõre on omavahel seotud seosega

$$\mathbf{b} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{a} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a} \quad (\text{valem 7})$$

Sarnane seos on ka pöördvõre tähistuses

$$\mathbf{b}^* = \mathbf{M}^* \cdot \mathbf{a}^* = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a}^* \quad (\text{valem 8})$$

Seega baasvektorid oma omavahel seotud

$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2 \quad \text{(valem 9)}$$

$$\mathbf{b}_2 = m_{21}\mathbf{a}_1 + m_{22}\mathbf{a}_2 \quad \text{(valem 10)}$$

$$\mathbf{b}_1^* = m_{11}^*\mathbf{a}_1^* + m_{12}^*\mathbf{a}_2^* \quad \text{(valem 11)}$$

$$\mathbf{b}_2^* = m_{21}^*\mathbf{a}_1^* + m_{22}^*\mathbf{a}_2^* \quad \text{(valem 12)}$$

Saab näidata, et  $\mathbf{M}^*$  on transponeeritud vastandmaatriks  $\mathbf{M}$ -ile, mis annab

$$m_{11} = \frac{1}{\det \mathbf{M}} m_{22}^* \quad \text{(valem 13)}$$

$$m_{12} = \frac{-1}{\det \mathbf{M}^*} m_{21}^* \quad \text{(valem 14)}$$

$$m_{21} = \frac{-1}{\det \mathbf{M}^*} m_{12}^* \quad \text{(valem 15)}$$

$$m_{22} = \frac{-1}{\det \mathbf{M}^*} m_{11}^* \quad \text{(valem 16)}$$

Determinant  $\mathbf{M}^*$ -ist on defineeritud kui

$$\det \mathbf{M}^* = m_{11}^* m_{22}^* - m_{21}^* m_{12}^* \quad \text{(valem 17)}$$

Eksperimentaalselt on raske määrata maatriksi  $\mathbf{M}$  elemente LEED ekraanile tekkivast difraktsiooni mustri.

Difraktsiooni tingimus ühedimensionaalse kristallvõre perioodilisusega  $a$  korral tekkiva konstruktiivse interferentsi jaoks nurkadel  $\varphi$  on

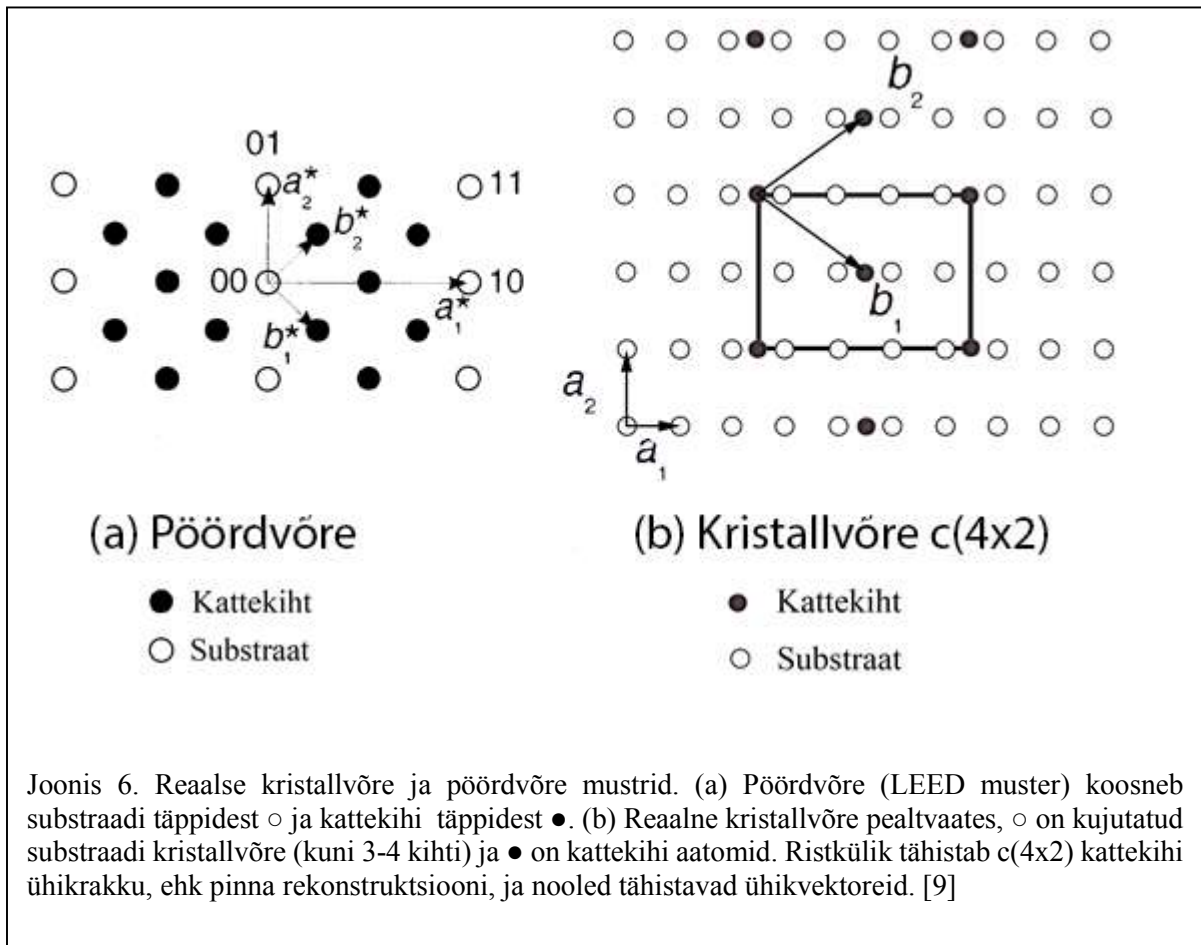
$$a \sin \varphi = n\lambda \quad \text{(valem 18)}$$

Pinna normaalis langevate elektronide jaoks lainepikkusega  $\lambda$  on  $n$  difraktsiooni järk. Elektronide lainepikkuse saab de Brogile valemist. Braggi tingimuse (valem 18) laiendamine kahele dimensioonile viib Laue tingimusele (valemid 19 ja 20).

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h_1 \lambda \quad \text{(valem 19)}$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h_2 \lambda \quad \text{(valem 20)}$$

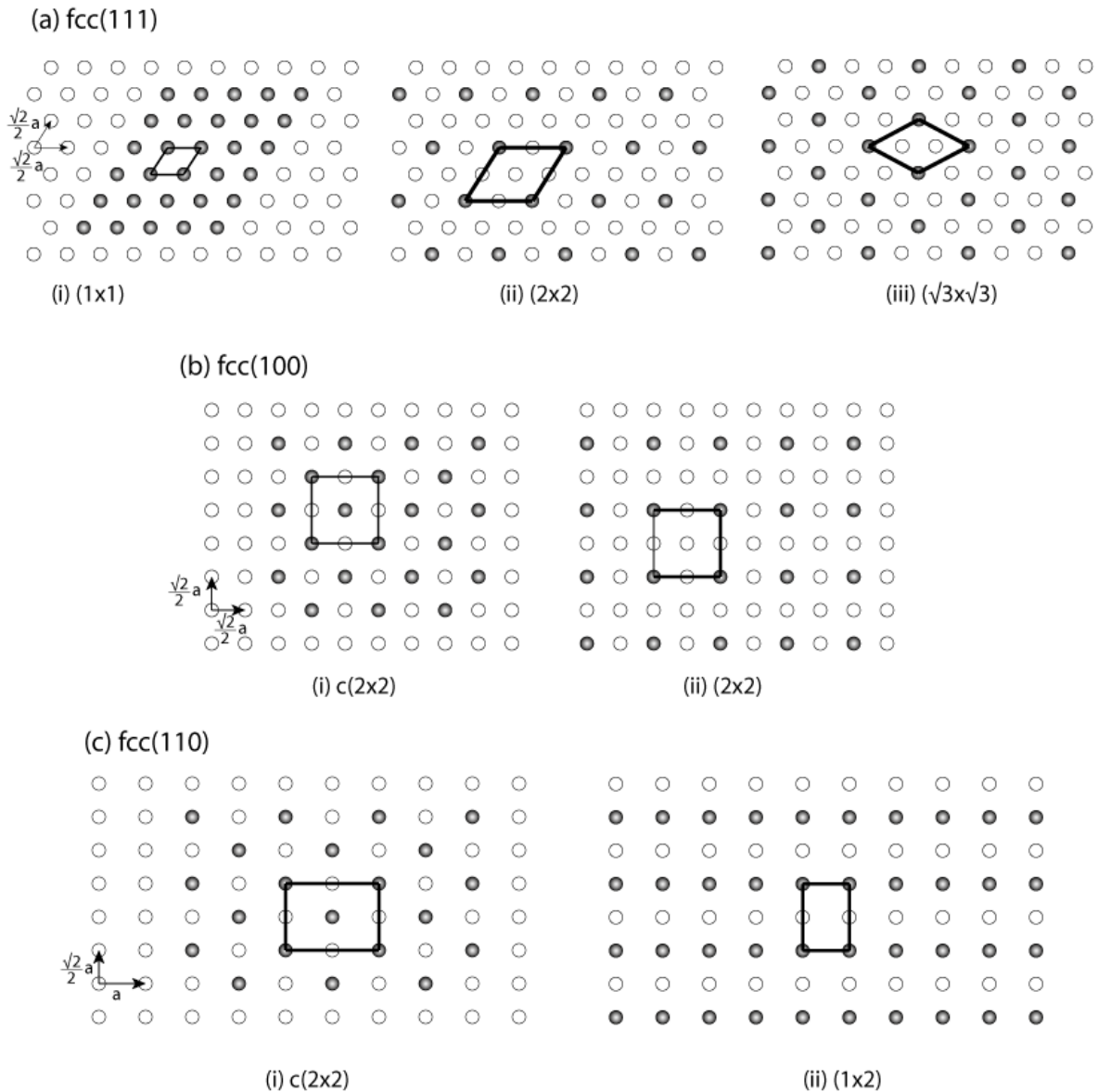
Seejuures  $s_0$  defineerib pealelangeva kiire suuna (üldjuhul pinnanormaali sihil) ja  $s$  defineerib difrageerunud kiire maksimumi,  $h_1$  ja  $h_2$  on täisarvud ja tähistavad LEED-i mustril tekkivaid difraktsioonipeegeldusi. Otsepeegeldust asukohas (0,0) kasutatakse keskpunktina ja see tekib elastselt hajunud elektronidest ilma difraktsioonita. Otsepeegelduse asukoht ei sõltu elektroni energiast, seega elektronide energia muutmisega jääb (0,0) asukoht paigalale, samal ajal kui teised täpid liiguvad (0,0) suhtes. LEED mustri täppide omavahelist absoluutset kaugust pole vaja mõõta. Joonisel 6 on graafiliselt kujutatud pöördvõre ja kristallvõre vaheline seos. [9]



On olemas viis erinevat 2 dimensionaalset Bravais võre tüüpi, millest on võimalik ehitada kõik võimalikud korrapärased pinnastruktuurid. On kaks levinud tähistust, mis kirjeldavad pinnakihtide suhtelist sümmeetriat. Kõige üldisem tähistus kasutab täismaatriksit  $M$ . See tähistus pakuti välja Parki ja Maddeni poolt. Kui nurk  $a_1$  ja  $a_2$  vahel on sama kui nurk  $b_1$  ja  $b_2$  vahel, siis on võimalik kasutada oluliselt lihtsamat tähistuse kuju. Näiteks Si(100)-(2x1) puhul kasutatakse kattekihi kirjeldamiseks  $n = b_1/a_1$ ,  $m = b_2/a_2$  ja võrede vahelist nurka  $\theta$ . Tähistus võtab kuju  $(n \times m)R\theta^\circ$ . Kui  $\theta = 0^\circ$ , siis  $R\theta^\circ$  jäetakse välja. Juhul kui kattekihi ühikrakk on kesendatud, siis lisatakse sulgude ette täht  $c$  (*centered*). Sellise tähistusega



(Wood's notation) on võimalik kirjeldada enamus esinevaid kattekihi struktuure. Joonisel 7 on välja toodud mitu näidet erinevate kattekihi struktuuride kohta ja nendele vastavatele Woodi tähistustele. [9]



Joonis 7. Näited Woodi tähistuse kasutamisest. Tahkkesendatud kuubilisel (fcc) struktuuril enimlevinud kattekihi struktuurid. Nööled tähistavad kristallvõre ühikraku baasvektoreid. Ristkülikud tähistavad kattekihi ühikrakku. [9]

## 2.4 Galliumarseniid

Galliumarseniid on toatemperatuuril tihedusega 5,32 g/cm<sup>3</sup>, Mohs kõvadus on 4-5 ja Youngi moodul on 85,5 GPa. Materjali kuumutamisel üle 450 °C hakkab arseen pinnakihtidest lenduma ja tekivad mittesoovitavad defektid. Soojusjuhtivus on 0,55 W cm<sup>-1</sup>C<sup>-1</sup> võrreldes räni 1,3 W cm<sup>-1</sup>C<sup>-1</sup>, mille tõttu vajavad GaAs mikrokiibid soojuse hajutamiseks spetsiaalset lahendust. GaAs eeliseks räni ees on tunduvalt suurem elektronide liikuvus ( $\leq 8500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), võrdluseks räni ( $\leq 1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), ja otsene keelutsoon (1,424 eV toatemperatuuril). [1]

GaAs kasutatakse diodide, väljatransistorite ja mikrokiipide tootmiseks. GaAs komponendid on kasulikud üli-kõrgsagedus raadiolainete seadmetes ja jõuelektroonikas. GaAs komponendid tekitavad vähe elektroonilist müra, seega on need kasulikud nõrk-signaali võimendus seadmetes. GaAs on hea asendus räni kiiretoimelistes seadmetes nagu telekommunikatsiooni süsteemid, signaalimuundurid ja optoelektronika. Võrreldes räniga on GaAs kiibid palju kuumakindlamad. [1]

## 2.5. Süsinikmaterjalid

### 2.5.1. Süsinikupõhised katalüsaatorid hapniku redutseerimiseks

Hapniku redutseerimise reaktsioon (ORR) esineb eluslooduses bioloogilise respiratsiooni osana, samuti kasutatakse seda energiamuundamise süsteemides nagu kütuserakud. Vesilahuses toimub ORR peamiselt kahe mehhanismiga: otsene 4-elektroniga redutseerimine O<sub>2</sub>-st H<sub>2</sub>O-ks ja 2-elektroniga redutseerimine O<sub>2</sub>-st H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ks. Aprotoonses ja/või aluselises lahuses võib ka toimuda 1-elektroniga reduteerimine O<sub>2</sub>-st superoksiidiks (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Reaktsiooni võrrandid on toodud tabelis 1. [10]

Elektrolüüt	ORR reaktsioon
Happeline vesilahus	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (4\text{-elektroniga protsess})$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (2\text{-elektroniga protsess})$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
Aluseline vesilahus	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (4\text{-elektroniga protsess})$ $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \quad (2\text{-elektroniga protsess})$ $H_2O + HO_2^- + 2e^- \rightarrow 3OH^-$

Tabel 1. Erinevad võimalikud ORR mehhanismid. [11]

Kütuseelementides on tugevalt eelistatud 4-elektroniga otsene redutseerimise reaktsioon. 2-elektroni redutseerimise reaktsiooni kasutatakse tööstuslikult H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tootmiseks. 1-elektroniga redutseerimise reaktsiooni kasutatakse enamasti ORR mehhanismi teaduslikuks uurimiseks. [10]

### 2.5.2. Lämmastik ja lämmastikurühmad

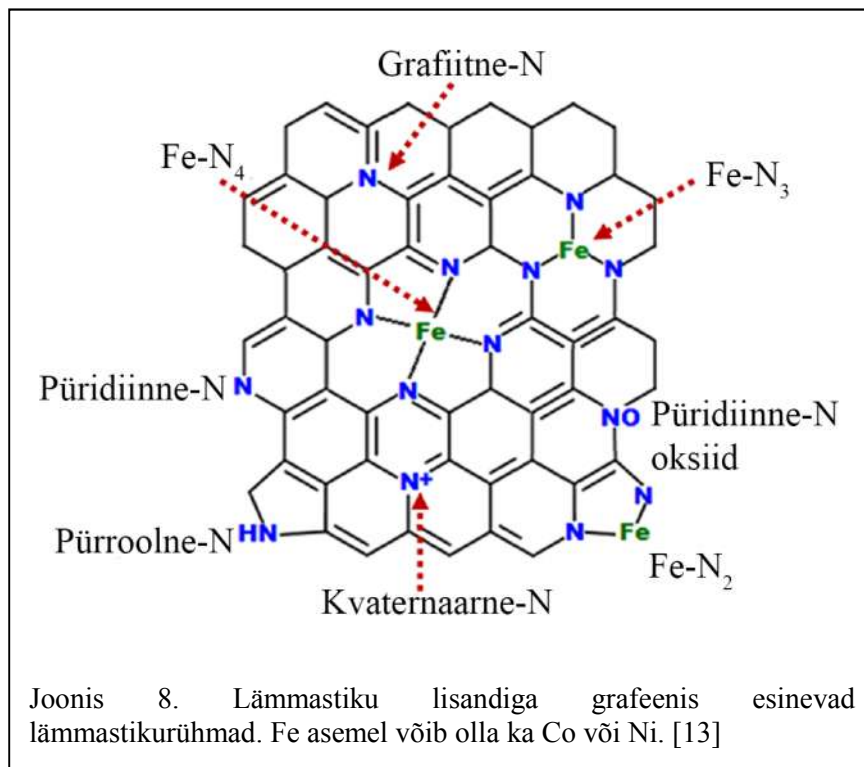
Lämmastiku aatom on süsiniku aatomile sarnase suurusega. Süsinikule lämmastiku lisamine muudab elektronstruktuuri, aga ei tekita võresse suuri defekte. Lämmastiku lisamine grafeenile võib põhjustada asümmeetrilist laengu jaotust ümbritsevates süsiniku aatomites ja suurendada nende polarisatsiooni, mis soodustab sideme tekkimist vesiniku aatomitega. Lämmastiku aatomid muudavad grafeeni maatriksi orbitaalset valentsenergia taset, mis võib soosida elektronide ülekannet katalüütiliselt aktiivsetele tsentritele, kus kiirelt redutseeritakse adsorbeeritud H aatomid molekulaarseks vesinikuks. [12]

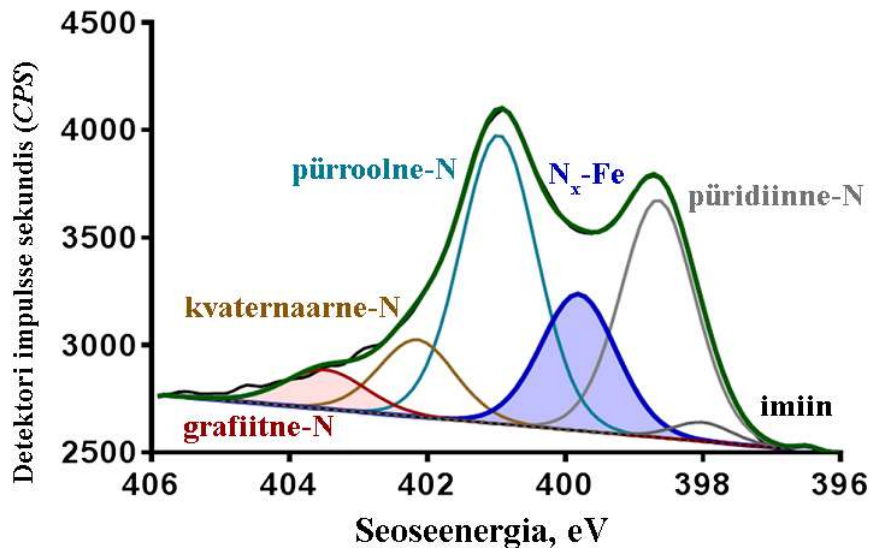
Lisaks elektroonsete ja keemiliste omaduste parandamisele võib lämmastiku lisand olla nukleatsiooni tsepter ja mängida olulist rolli hapniku redutseerimise reaktsioonis. On leitud tugev korrelatsioon lämmastiku lisandi koguse ja hapniku redutseerimise voolutugevuse vahel. Uurimiserühmad üle maailma pole veel üksmeelele jõudnud, millised lämmastikurühmad täpselt on elektrokatalüütiliste reaktsioonide jaoks kõige aktiivsemad. [13]

XPS on võimeline eristama keemilisi nihkeid ja see on muutunud üheks võtmetähtsusega uurimismeetodiks elektrokatalüütiliste materjalide karakteriseerimisel. Mitmete kõrglahutus XPS eksperimentidega on pürolüüsitud elektrokatalüsaatorites tuvastatud järgnevad lämmastiku rühmad: (i) püridiinne-N, (ii) püridiinne-N-oksiid, (iii) pürroolne-N, (iv)

kvaternaarne-N, (v) grafiitne-N ja erinevad lämmastikuga koordineeritud siirdemetalli rühmad (graafiliselt kujutatud joonisel 8).

Lämmastiku 1s fotojoone keemiliste nihete referentsiks mõõdeti töös [13] polüpürrooli ja polüpüridiini spektrid. Spektrid lähendati ühe spektraalse komponendiga. Polüpüridiini (püridiinne-N) fotojoone seoseenergia oli 398,8 eV ja poollaius 1,1 eV, polüpürrooli (pürroolne-N) fotojoone seoseenergia oli 400,7 eV ja poollaius 1,3 eV. Nende ja sama uurimisrühma poolt varem avaldatud artiklis [14] komponentide parameetrite põhjal koostati ka lähenduse mudel, mis on välja toodud joonisel 9.

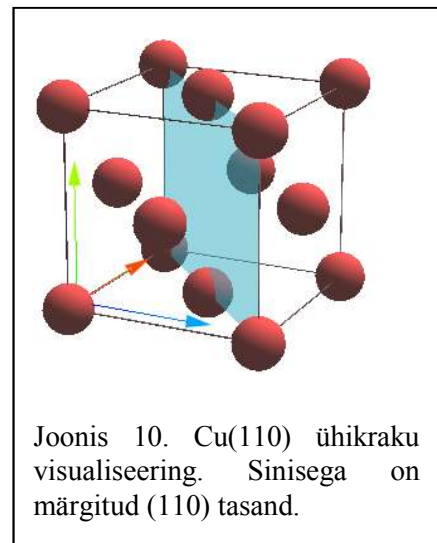




Joonis 9. Fe-karbendasiimi kõrglahutus N 1s XPS spekter. Mudeli koostamisel on lähtunud nii uurimisrühma enda mõõtmistest kui ka andmebaaside referentsväärtustest. [13]

## 2.6 Cu(110)

Vase kristallstruktuur on tahkkesendatud kuubilise võrega (fcc - *face centered cubic*). Võrekonstant toatemperatuuril on 3,6147 Å. Joonisel 10 on toodud Cu ühikraku visualiseeringust on näha, et tasandile (110) jäävate aatomite lähimad naabrid moodustavad kahemõõtmelises sümmetrias primitiivse ristküliku, millel on peegelsümmetria. Ristküliku pikem külg on 3,6147 Å ja lühem külg 2,5560 Å. Nende teadmistega ja kasutades LEEDI geomeetrilist teooriat, on võimalik arvutada, milline peaks välja nägema Cu(110) LEED difraktsiooni muster.



## 3. Aparatuuri kirjeldus

### 3.1 MAX-lab

#### 3.1.1 MAX II kogujaring

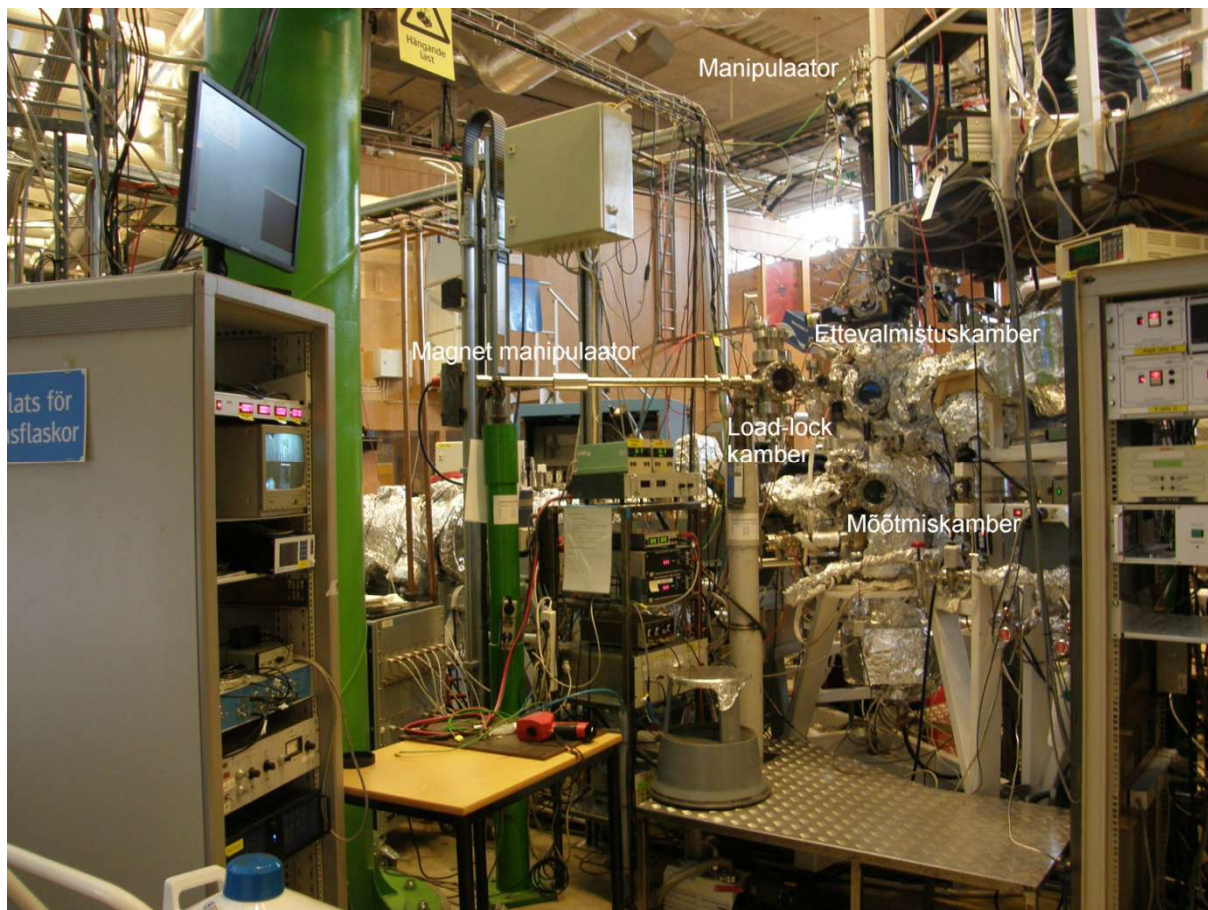
Sünkrotronkiirguse keskus MAX-lab asub Lundi linnas, Rootsis. MAX-labis on kolm kogujaringi (sünonüüm kogur) – MAX I, MAX II ja MAX III. Kogujaring MAX II on 1,5 GeV energiaga kolmanda põlvkonna sünkrotronkiirguse allikas, mis alustas tööd 1996. aastal. MAX II kogurit täidetakse elektronidega kaks korda päevas, koguri suurim voolutugevus on 300 milliamprit. Koguri ümbermõõt on 90 meetrit. [15] [16]

Käesoleva magistritöö raames viidi eksperimendid läbi MAX II kogujaringil asuvatel kiirekanalil D1011.

#### 3.1.3 Kiirekanal D1011

Kiirekanal D1011 valgusallikaks on kallutusmagnet, mis tekitab footoneid energia vahemikus 30 kuni 1600 eV. Lainepikkuse selekteerimiseks on kasutusel tasapinnalise võrega monokromaator SX-700. Kiirekanali lahutusvõime on 1500 – 13000 ( $\Delta E/E$ ). Kiirekanali intensiivsus on vahemikus  $10^{10}$  kuni  $10^{11}$  ph/s (foton/s) üle kogu kasutatava footoni energia vahemiku. [17]

Kiirekanalil on kaks eksperimendijaama. Esimene eksperimendijaam on mõeldud materjalide uuringuteks kasutades XPS ja NEXAFS (*near edge X-ray absorption fine structure* – peenstruktuur röntgenneeldumisspektroskoopia) tehnikaid (Joonis 11) ja tagumine eksperimendijaam magnetmaterjalide uuringuteks kasutades NEXAFS koos magnetväljaga.

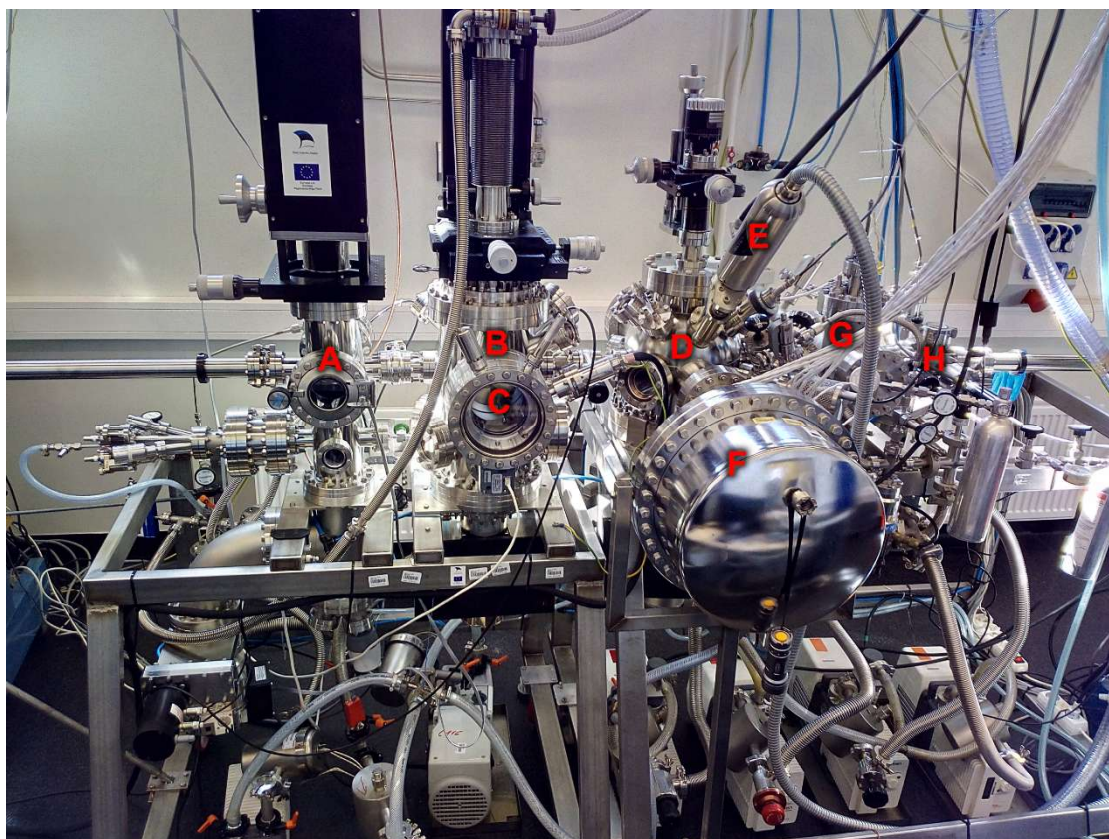


Joonis 11. Kiirekanali D1011 foto, näha on XPS ja NEXAFS eksperimendijaamad.

Esimeses eksperimendijaamas, kus viidi läbi puhastatud GaAs oksüdeerimise eksperimendid, on kasutusel SCIENTA SES 200 elektronide energia analüsaator ja MCP detektor (NEXAFS eksperimentideks). Esimene eksperimendijaam on varustatud LEEDiga, gaasisüsteemiga ja  $\text{Ar}^+$  ionkahuriga. [17]

Esimese eksperimendijaama vaakumsüsteem koosneb kolmest vaakumkambrist: Lüüsikamber (kamber objektide kiireks sisestamiseks, sisaldab kassetti 6 objekti sisestamiseks), ettevalmistuskamber (objektide  $\text{Ar}^+$  söövituse, kuumutuse läbiviimiseks, võimalik mõõta LEEDi) ja mõõtmiskamber selle all (XPS ja NEXAFS mõõtmiste läbiviimiseks). Iga kambriga on ühendatud rotatsioon- ja turbomolekulaarpumbad (vaakumi tekitamiseks ja hoidmiseks) ning mõõtmis- ja eksperimendikambriga veel lisaks ionpump. Igas kambris kontrollitakse vaakumit vaakummeetritega, milleks on termopaar-, külmkatood- ja ionisatsioonsensorid. Objektide viimisel lüüsikambrist ettevalmistuskambrisse on kasutusel magnetil liikuv manipulaator. Mõõdetav objekt viiakse mõõtmiskambris mõõteasendisse, kasutades kolmes suunas liikuvat ja ühel teljel pööratavat ( $360^\circ$ ) manipulaatorit. [17]

### 3.3 TÜ Füüsika Instituudi pinnafüüsika kompleks



Joonis 12. A – Lüüsi-/ettevalmistuskamber, B – LEED analüüsikamber, C – LEED optika (elektronkahur ja fosforesceeruv ekraan), D – XPS analüüsikamber, E – röntgenkahur, F – elektronanalüsaator, G – ettevalmistuskamber, H - lüüsikamber

Süsinikmaterjalide ja Cu(110) eksperimendid toimusid toimusid TÜ Füüsika Instituudi pinnafüüsika kompleksis (joonis 12). Pinnafüüsika kompleks koosneb kahest omavahel ühendatud eralditoimivast osast: joonisel 12 vasakpoolne osa (A-C) on LEED süsteem ja paremal (D-H) on XPS süsteem.

XPS aparatuuri põhikomponentideks on vaakumsüsteem, kaheanoodiline (Mg, Al) monokromatiseerimata röntgentoru (Thermo XR3E2) ja elektronspektromeeter (Scienta SES-100).

XPS ja LEED eksperimentide läbiviimiseks on vajalik ülikõrgvaakum ( $<10^{-9}$  mbar), mille tagab vaakumsüsteem. Pinnafüüsika kompleks koosneb viiest vaakumkambrist: LEED poolel on lüüsi-/ettevalmistus kamber (objektide sisestamiseks,  $\text{Ar}^+$  ioonsöövituseks ja kuumutamiseks), analüüsikamber koos LEED optikaga, XPS analüüsikamber, ettevalmistuskamber ( $\text{Ar}^+$



ioonsöövituseks ja kuumutamiseks) ja lüüsiikamber (objektide sisestamiseks). Objekte saab sisestada mõlemalt poolt ja neid liigutada mõõtekambrite vahel. Iga kambriga on ühendatud rotatsioon- ja turbomolekulaarpumbad (vaakumi tekitamiseks ja hoidmiseks) ning analüüsikambritega veel lisaks ioonpumbad. Igas kambris kontrollitakse vaakumit vaakummeetritega, milleks on termopaar-, külmatood- ja ionisatsioon mõõdikud. Objektide viimisel ühest kambrist teise on kasutusel magnetitel liikuvad manipulaatorid kummaski pinnajaama otsas. Mõõdetav objekt viiakse mõõtmiskambris mõõteasendisse kasutades kolmes suunas liikuvat ja ühes suunas pööratavat (360°) manipulaatorit.

XPS süsteemis kasutatakse elektronide ergastamiseks objektis mitte-monokromatiseeritud kaheanoodilist röntgentoru, mis võimaldab kasutada kahte erinevat ergastusenergiat. Al  $K\alpha_{1,2}$  - karakteristlik joon energiaga 1486.6 eV (poollaius 0.83 eV) ja Mg  $K\alpha_{1,2}$  - karakteristlik joon energiaga 1253.6 (poollaius 0.68 eV) [7]. Juhul kui Auger- ja fotojooned spektris kattuvad, siis saab teise anoodi kasutamisega need eraldada, sest fotoelektronide kineetiline energia sõltub ergastava kiirguse energiast, kuid Auger elektronide kineetiline energia ei sõltu.

Fotoelektronide energia jaotust registreeritakse elektronspektromeetri abil. Elektronspektromeetri põhikomponentideks on elektronläätsede süsteem, poolsfääriline elektronanalüsaator ja detektor (mikroanalplaat, fluoressentsekraan ja CCD kaamera).

LEED analüüsikambris asuv LEED optika (SpectraLEED, Omicron Nanotechnology) koosneb: elektronkahurist, neljast kullaga kaetud molübdeen võrest, fosforestseeruvast ekraanist ja vaateaknast. Elektronkahuri lantaanheksaboriid ( $LaB_6$ ) kuumkatood tekitab termoemissiooniga elektrone, mis võrede abil kiirendatakse ja fokuseeritakse objektile. LEED režiimis saab elektronide energiat valida vahemikus 0-1000 eV. Objektilt tagasi difrageerunud elektronid moodustavad fosforestseeruvale ekraanile LEED difraktsiooni mustri, mida on võimalik läbi vaateakna silmaga jälgida või jäädvustada kaameraga. Spetsiaalne tarkvara võimaldab teostada skaneeringut, kus kaamera jäädvustab difrageerunud kiirguse intensiivsuse sõltuvuse pealelangevate elektronide energiast (I-V kõver). Saadud kõveraid võrreldakse LEED dünaamilise teooria mudelite arvutustega (antud töös pole seda teooriat käsitletud), seda uurimismeetodit nimetatakse IV-LEED'iks. LEED optikat saab kasutada ka Auger elektronide spektroskoopiaks (AES – *Auger electron spectroscopy*). AES režiimis on pealelangevate elektronide energia fikseeritud 3 keV ja võresid kasutatakse tetroodina elektrivälja tugevuse mõõtmiseks.

LEED analüüsi kambris olev objektihoidja on kinnitatud Helitran-3M avatud tsükliga vedela heeliumi krüostaadi külge, mis võimaldab uuritavat objekti alla jahutada 4,2 K temperatuurini (pumpamisega kuni 1,7 K). LEED kamber on ka varustatud skaneeriva elektronmikroskoobiga.

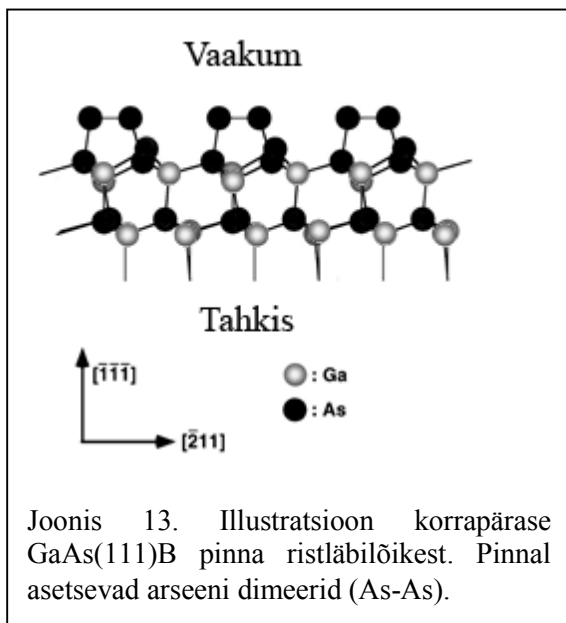
#### 4. Objektide kirjeldus ja ettevalmistus

Selles peatükis antakse ülevaade objektidest. Kirjeldatakse objektide sünteesimist, töötlemist ja pinna morfoloogiat. Peatükis 4.1 välja toodud töö on tehtud autori ja GaAs projektiga seotud uurimisrühma poolt. Kõik peatükis 4.2 välja toodud töö on tehtud teiste uurimisrühmade poolt.

##### 4.1 Galliumarseniid

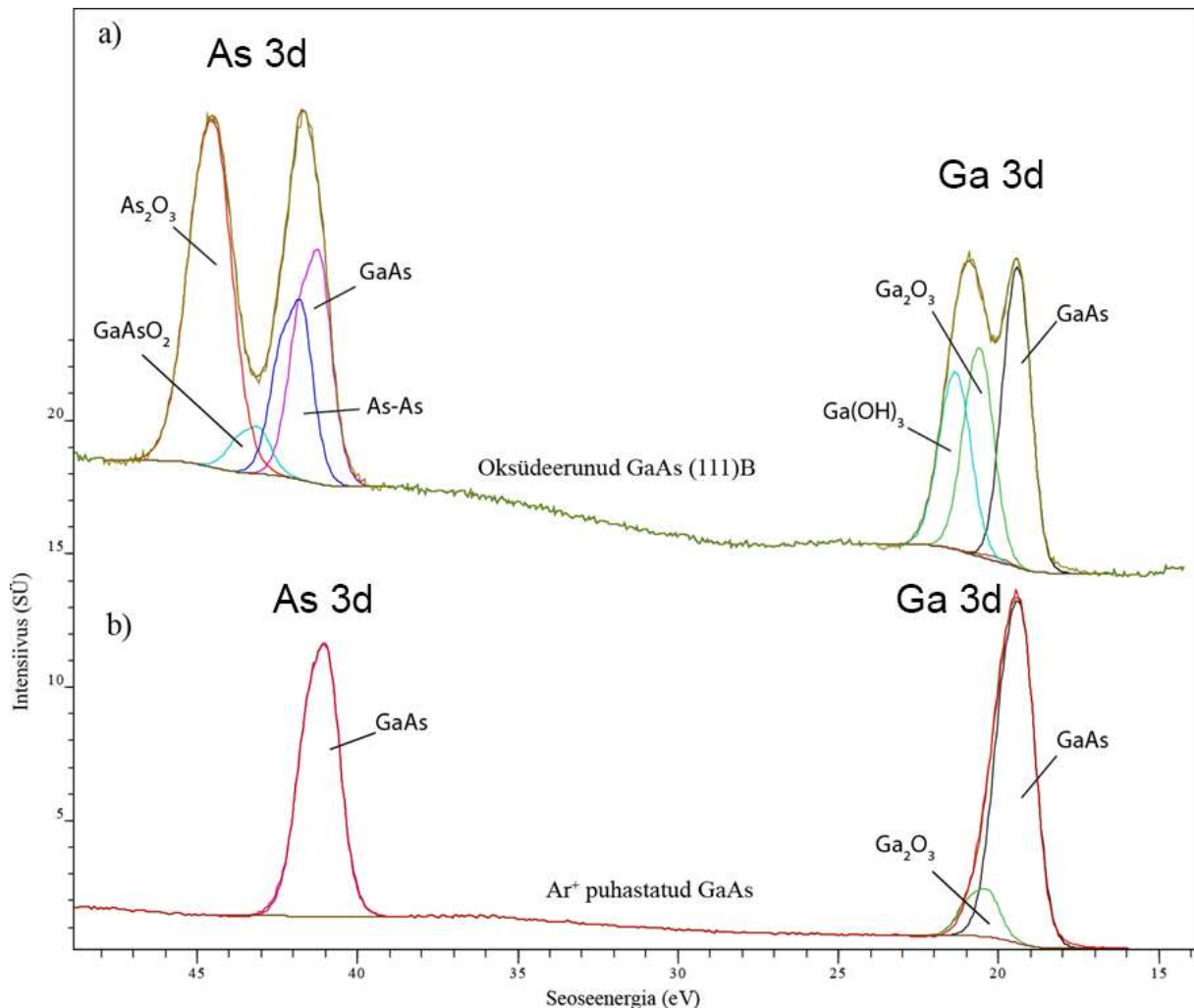
Antud töös toodud GaAs mõõtmised on osa suuremast mõõtmisseeriast. Põhjalik kirjanduse ülevaade, objektide kirjeldus, Ga 3d ja As 3d spektrite analüüs on välja toodud autori bakalaureusetöös [18]. Uuritavad objektid olid valmistatud Clifton AS poolt. Töö eesmärgiks oli uurida GaAs oksüdeerumise kiirust vabas õhus.

Uuritav objekt on GaAs(111)B alusele LPE meetodil kasvatatud GaAs kiht, mida on Ar<sup>+</sup> ioonsöövitusel puhastatud ja kuumutatud. Kirjanduses levinud tähistus (111)B on samaväärne Milleri tähistusega  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , kus epitaksiaalne kihi kasvatamine on lõpetatud arseeniga. Joonisel 13 on toodud illustratsioon puhta GaAs(111)B pinna ristlähbilõikest.



Joonisel 14 toodud spektritest on näha, et uuritav proov oli tugevalt oksüdeerunud enne Ar<sup>+</sup> ioonsöövitusel ja selle pinnakiht koosnes As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaAsO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga(OH)<sub>3</sub> ja As dimeeride

ebakorrapärasest segust.  $\text{Ar}^+$  30 min ionsöövituse eemaldas enamuse pinnaoksiididest, kristalli korrapära taastamiseks teostatud  $300\text{ }^\circ\text{C}$  kuumutus vähendas pinnakihtides As sisaldust (arsen aurustus kõrge aururõhu tõttu). Jooniselt 14 on näha, et As dimeeride (As-As) komponent kadus täielikult, väike osa  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  jäi alles.



Joonis 14. a) Tugevalt oksüdeeritud GaAs(111)B XPS spekter. b) Sama objekti XPS spekter pärast argoonsöövitust. Uurimisobjektid mõõdetud ergastava footoni energia 150 eV. [18]

## 4.2 Lämmastiku lisandiga süsinikmaterjalid

### 4.2.1 Lämmastiku lisandiga karbiidset päritolu süsinikmaterjalid

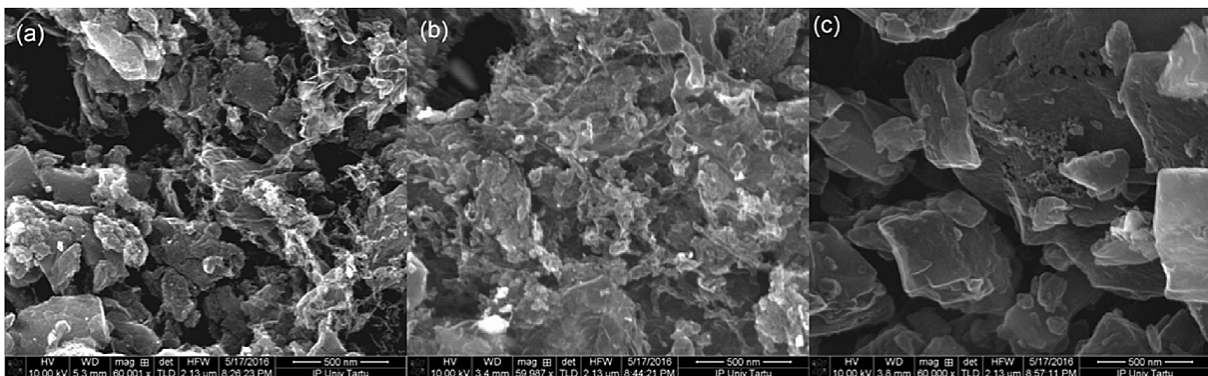
Uuriti 3 erinevat NCDC (*nitrogen doped carbide-derived carbon*) lämmastiku lisandiga karbiidset päritolu süsiniku) (kolm erinevat sünteesi tüüpi) tähistusega 1094-N, 13-N ja 040-N (N tähistab, et materjalile on lisatud lämmastikku). [3]

Mikro/mesoporsed CDC (*carbide-derived carbon*, materjalid 1094 ja 13, mille BET (Brunauer–Emmett–Teller teooria) meetodil mõõdetud pindalad on vastavalt  $1993\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ja

1889 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> osteti Skeleton Technologies OÜ-st. Need toodeti titaankarbiidist kasutades kloorimist, tootmise täpsem protseduur on kirjeldatud patendis [19]. Materjali peenestati 5 mm ZrO<sub>2</sub> kuulidega kuulveskis, kuhu lisati ka ditsüanodiamiidi. Hiljem pürolüüsi materjali lämmastiku keskkonnas.

Materjal 040-N sünteesiti Chemicumis titaankarbonitriidi pulbrist (TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>, H.C.Starck, Lot 75624, 150 g) kloori gaasi pealevoolus 800 °C juures 4 tundi. Hiljem puhastati proov vesiniku pealevoolus 800 °C juures 2.5 tundi.

Grafiitelektroodile sadestatud CDC katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga. Joonisel 15 on näha, et 1094-N pind on tugevalt poorne ja koosneb erineva suurusega osakestest. Lai osakeste jaotus tekitab struktuuri, kus on sügavad kanalid, mis aitavad kaasa elektrokatalüütilistele omadustele. 040-N materjalil on suurem keskmine osakeste suurus, kui teisel kahel materjalil. Osakeste suurust on võimalik kuulveskis jahvatamisega küll vähendada, kuid katsed näitasid, et see ei suurenda 040-N materjali puhul ORR aktiivsust.



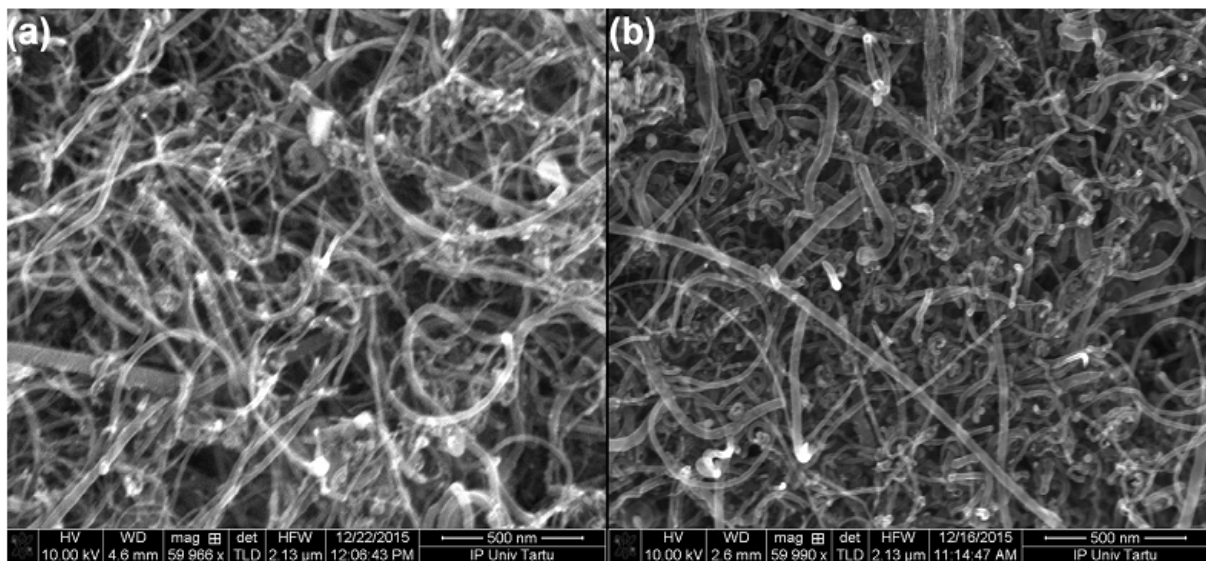
Joonis 15. SEM pildid (a) 1094-N, (b) 13-N, (c) 040-N. Mõõdetud Rando Saare poolt, Tartu Ülikool. [3]

#### 4.2.2 Rauda ja koobaltit sisaldavad lämmastik lisandiga süsnik nanotorud

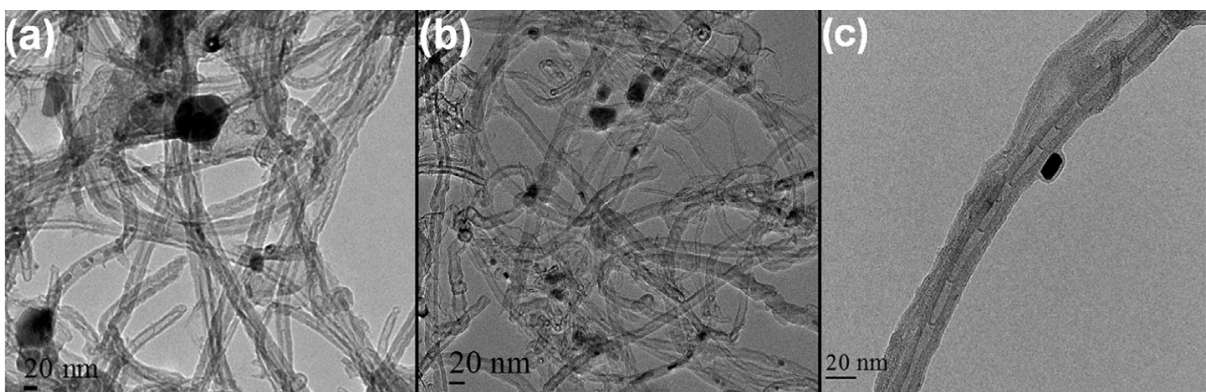
Mitmeseinalisi nanotorusid (MWCNTs, NanoLab Inc., Brighton, MA, USA) töödeldi kontsentreeritud happega vastavalt eelnevalt avaldatud protseduurile [6]. Puhastatud nanotorud suspendeeriti etanoolis. Suspensiooni homogeniseerimiseks lisati FeCl<sub>3</sub> (veevaba, Sigma-Aldrich) või CoCl<sub>2</sub> (veevaba, Sigma-Aldrich). Pärast lisati lämmastiku prekursorina ditsüanodiamiidi (DCDA, Sigma-Aldrich). Hiljem kuivatati lahus vaakumis 70 °C juures. Saadud materjal pürolüüsi kvartstoru ahjus lämmastiku pealevoolul 800 °C juures 2 tundi. Need materjalid on tähistatud kui Fe-NCNT1 ja Co-NCNT1. [4]

Saadud materjalidest eemaldati happega lahustuvad metalliühendid 0,5 M HNO<sub>3</sub> ja 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses 50 °C juures 8 tundi. Seejärel tehti eelnevalt teostatud pürolüüsiprotsess uuesti läbi. Need materjalid on tähistatud kui Fe-NCNT2 ja Co-NCNT2. [4]

Fe-NCNT2 ja Co-NCNT2 materjalide pinnamorfoloogia uurimiseks tehtud SEM pildid (joonis 16) näitavad nanotorude puntraid koos mõningase amorfse süsinikuga. TEM pildid (joonis 17) näitavad, et isegi pärast happega töötlemist sisaldavad mõlemad materjalid metallilisi nanoosakesi. Nanoosakesed on kattunud süsinikukihiga, mis on takistanud neil happes lahustumist. [4]



Joonis 16. SEM pildid (a) Fe-NCNT2 ja (b) Co-NCNT2. Mõõdetud Rando Saare poolt, Tartu Ülikool. [4]



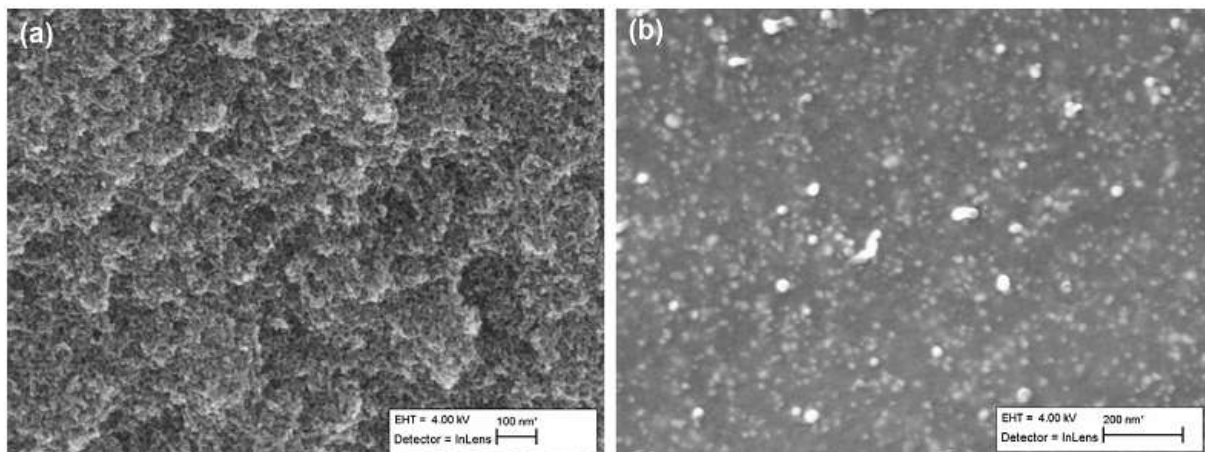
Joonis 17. TEM pildid (a,c) Fe-NCNT2 ja (b) Co-NCNT2. Mõõdetud Protima Rauweli poolt. Pildidelt on näha (mustaga) raua nanoosakesi. [4]

### 4.2.3 Rauda sisaldav lämmastiku lisandiga süsinik aerogel

NCA (*Nitrogen doped carbon aerogel*, lämmastiku lisandiga süsinik aerogel) materjalide valmistamiseks kasutati monomeeridena 5-metüülresortsinooli (MR), 2,6-dihüdroksü-4-metüülbensoe hapet (dHMBA) ja melamiini (Mel) koos formalaldehüüdiga (FA). dHMBA naatriumisoolaks muutmiseks kasutati  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Lahustina kasutati vett. Protseduur on täpsemalt kirjeldatud eelnevalt avaldatud artiklis [20].  $\text{Fe}^{3+}$  geelide valmistamiseks leotati saadud  $\text{Na}^+$  sisaldavaid geele 0.1 M raud(III)nitraadi lahuses kolm päeva. Saadud geelid kuivatati ülekritilise  $\text{CO}_2$ -ga ja pürolüüsi  $\text{N}_2$  keskkonnas 800 °C juures tund aega. Erinevate monomeeride segude osakaalud ja valmistatud materjalide tähistused on toodud tabelis 2. XPS mõõtmised teostati Fe-NCA1-le ja Fe-NCA5-le, mille SEM pildid on esitatud joonisel 18. Kogu raua sisaldus materjalis mõõdeti Spectra AA 220F (Agilent) leek aatom absorptsioon spektrometriga (AAS). Kogu lämmastiku sisaldus proovis mõõdeti Vario Micro Cube (Elementar) orgaaniliste elementide analüsaatoriga. Eripindala  $S_{\text{BET}}$  mõõdeti KELVIN 1042 (Costec International) sorbtsiomeetriga.

Süntees	Monomeeride osakaal, mol %			Elementkoostis tahkises/wt%		$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$
	Mel	MR	dHMBA	Fe	N	
Fe-NCA1	30	60	10	0.4	4.6	471
Fe-NCA5	75	0	25	7.7	16.1	37

Tabel 2. NCA materjalide sünteesi monomeeride osakaalud, elementkoostis massiprotsentides ja  $S_{\text{BET}}$  meetodil mõõdetud pindala. [5]

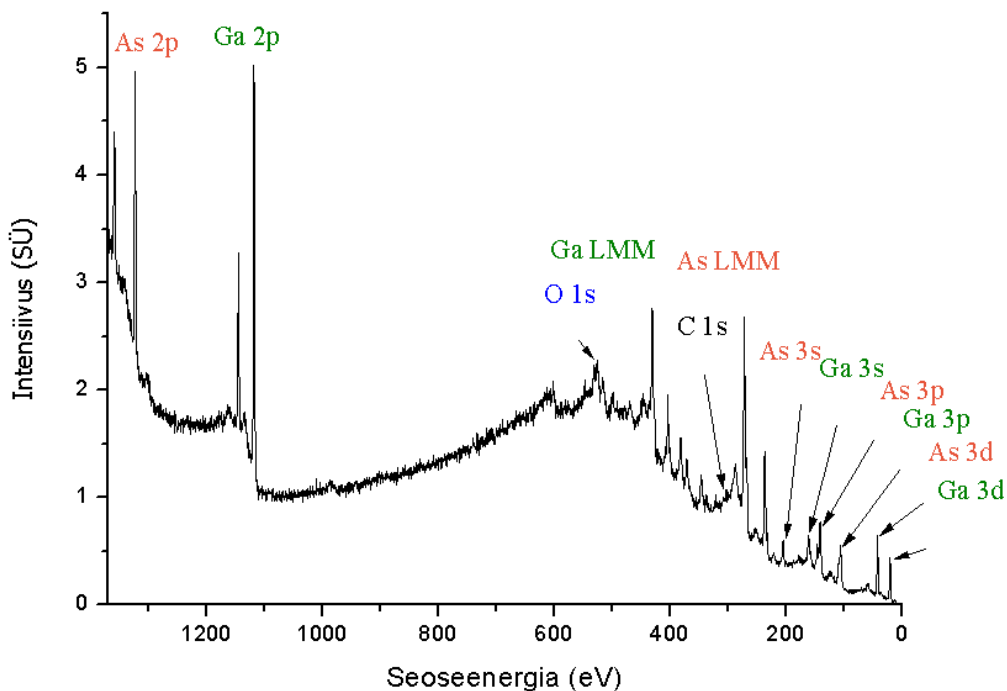


Joonis 18. SEM pildid. (a) NCA-1, (b) NCA-5. Mõõdetud Rando Saare poolt. [5]

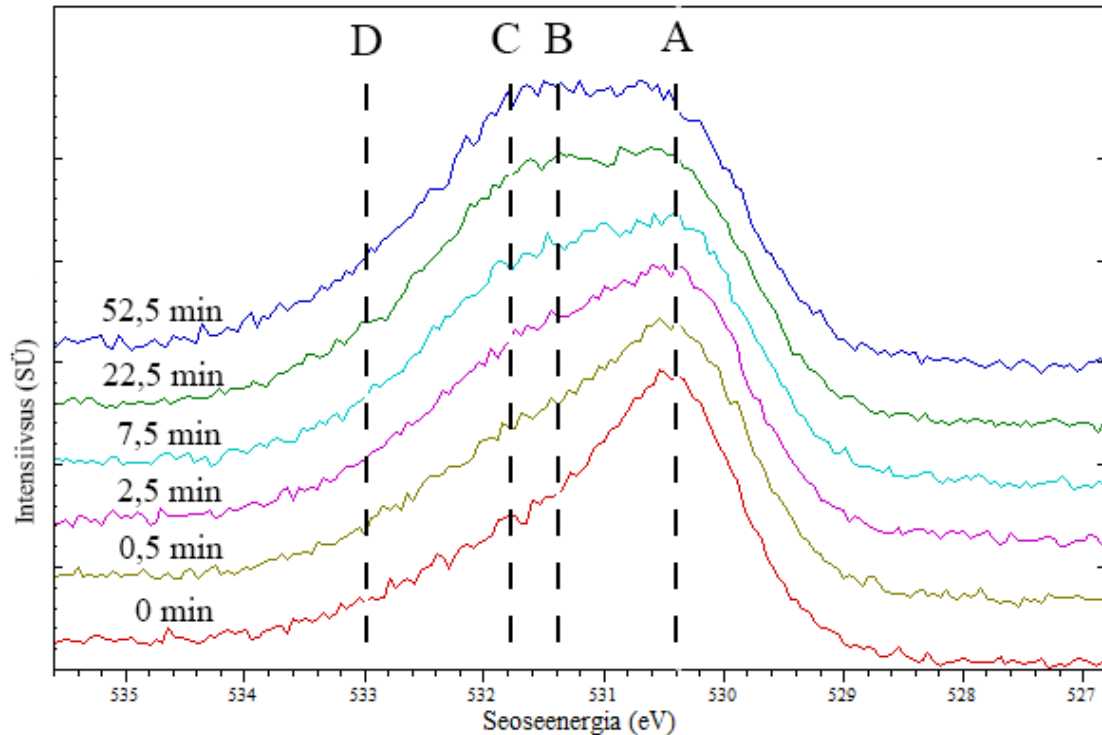
## 5. Tulemused ja järeldused

### 5.1 GaAs oksiidikihi tekkimine

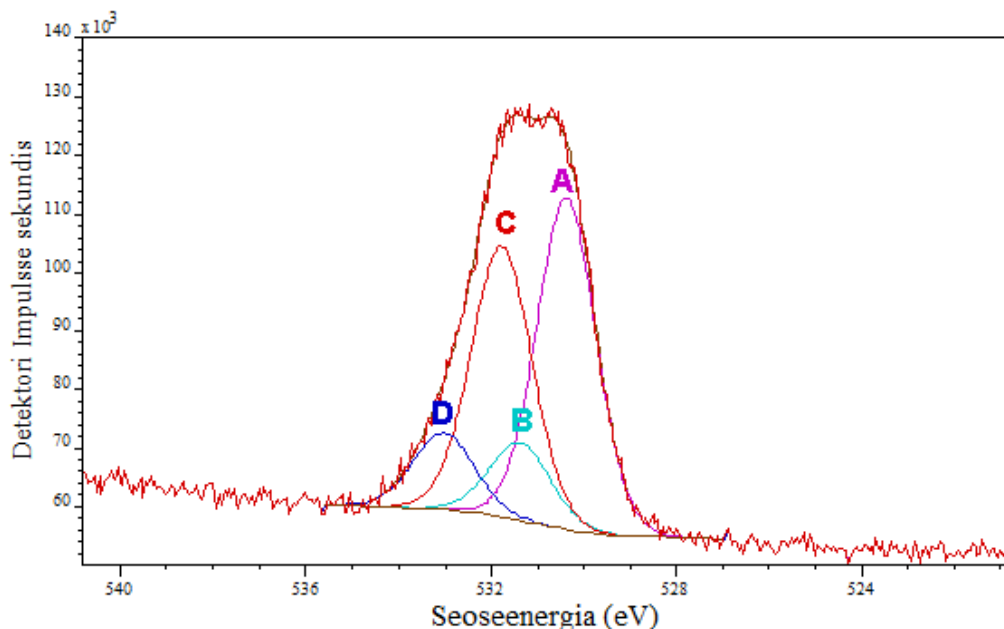
Objekti GaAs (111)B pinna oksüdeerimise eksperimendid atmosfääri õhuga (*in situ*) viidi läbi MAX-II sünkrotroni kiirekanalil D1011. Esmalt puhastati objekt kasutades  $\text{Ar}^+$  ionsöövitust. Režiimiks oli 30 min  $\text{Ar}^+$  ionsöövitust, rõhk  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar, samal ajal kuumutades  $300\text{ }^\circ\text{C}$  juures. Mõõtmisseriesi esimene XPS mõõtmine (0 min) joonisel 19 teostati pärast  $\text{Ar}^+$  ionsöövitust, järgnevalt eksponeeriti objekt lüüsi kambris atmosfääriõhule 0,5 ; 2 ; 5; 15 ja 30 minutiks. Iga õhule eksponeerimise järel vakumeeriti kamber, liigutati objekt mõõtekambrisse ja mõõdeti toatemperatuuril XPS spektrid. Edaspidi on tähistatud mõõteseria objekti õhu käes viibimise kumulatiivse aja järgi: 0; 0,5; 2,5; 7,5; 22,5 ja 52,5 minutit. Varasemalt oleme näidanud, et hapnikuga seotud Ga 3d ja As 3d komponentide suhteline osakaal suureneb GaAs(111)B oksüdeerimisel [18]. Antud töös on uuritud O 1s spektreid, et tuvastada hapnikuga seotud rühmad. O 1s spektrid mõõdeti kasutades 650 eV ergastusenergiat (lüh.  $h\nu = 650\text{ eV}$ ).



Joonis 19.  $\text{Ar}^+$  ionsöövitatud GaAs enne õhule eksponeerimist, ülevaate spekter ( $h\nu = 1486\text{ eV}$ ).



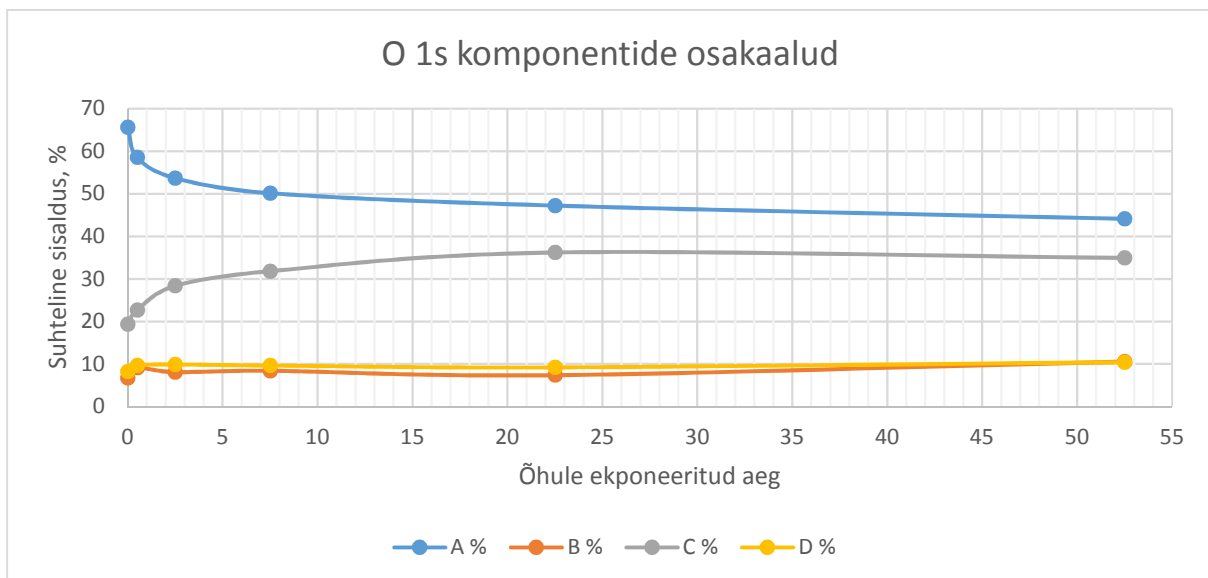
Joonis 20. GaAs mõõteseria O 1s A komponendi järgi normeeritud spektrid ( $h\nu = 650$  eV). Katkendjooned tähistavad 4 erineva komponendi asukohti. Seejuures \* tähistab fotoelektroni emiteerivat aatomit. **A** (530,4 eV) tähistab O\*-Ga-OH + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; **B** (531,4 eV) tähistab O-Ga-O\*H; **C** (531,9 eV) tähistab vesiniksidemega vett siduvat OH rühma H<sub>2</sub>O··HO\*-Ga ja **D** (532,5-532,7 eV) tähistab molekulaarselt pinnale adsorbeerunud H<sub>2</sub>O-d.



Joonis 21. GaAs (52,5min) O 1s XPS spekter koos mudeli lähendusega programmis CasaXPS (ver 2.3.16). Seejuures \* tähistab fotoelektroni emiteerivat aatomit. **A** (530,4 eV) tähistab O\*-Ga-OH + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; **B** (531,4 eV) tähistab O-Ga-O\*H; **C** (531,9 eV) tähistab vesiniksidemega vett siduvat OH rühma H<sub>2</sub>O··HO\*-Ga ja **D** (532,5-532,7 eV) tähistab molekulaarselt pinnale adsorbeerunud H<sub>2</sub>O-d.



Joonisel 20 on toodud mõõteseeria A komponendi järgi normeeritud ja üksteise kohale asetatud O 1s spektrid. Fotojoone lähenduse mudel on toodud joonisel 21 ja O 1s fotojoon on jagatud komponentideks eeldusel, et põhiline lisanduv komponent on vesi. Vee adsorbeerumine ja pinnale jäämine ka vaakumkeskkonnas on demonstreeritud artiklis [21]. Fotojoone komponent A koosneb tegelikult kahest erinevast ühendist. Argoonsöövitusel alles jäänud Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O 1s fotojoon kattub seoseenergialt O\*-Ga-OH fotojoonega (kus \* tähistab fotoelektroni emiteerivat aatomit). Õhu ligipääsul lisandub O<sub>2</sub> objekti argoonsöövitusel tekkinud defektidele ja moodustab Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. Pinnal olevatele Ga aatomitele lisanduvad vee ligipääsul ka OH rühmad, sellele viitab ka A komponendi poollaiuse suurenemine igal järjestikusel mõõtmisel (1,34 eV; 1,40 eV; 1,42 eV; 1,47 eV; 1,50 eV; 1,51 eV).



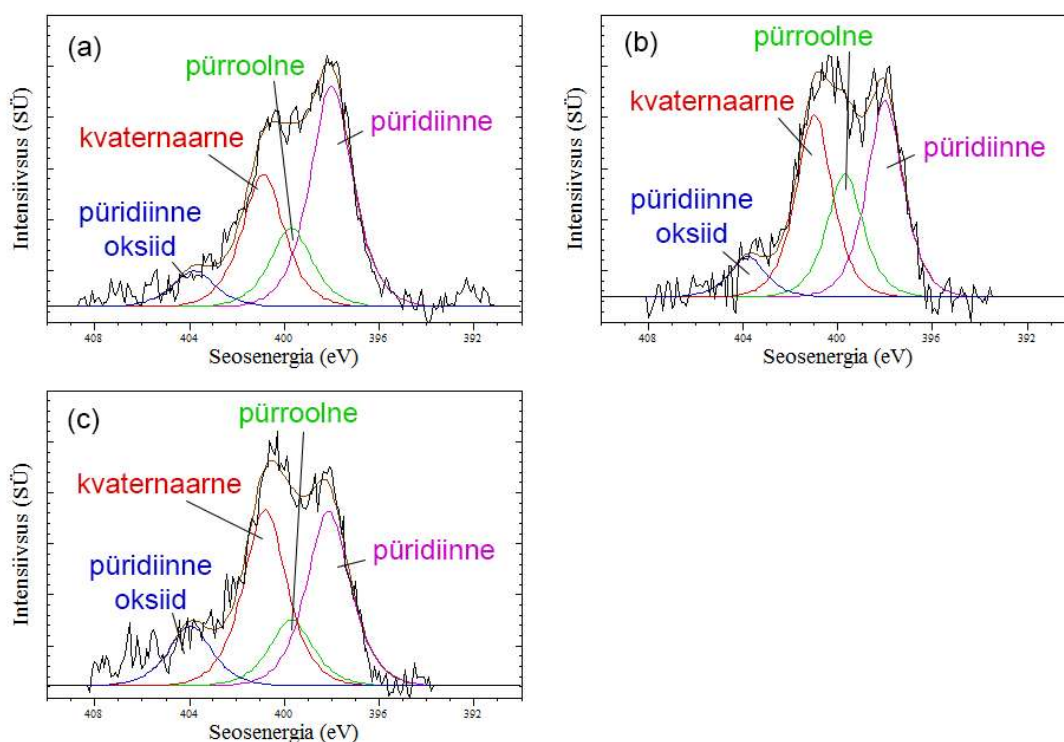
Joonis 22. GaAs mõõteseeria O 1s fotojoonte komponentide suhteliste sisalduste graafik. **A** tähistab O\*-Ga-OH + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; **B** tähistab O-Ga-O\*H; **C** tähistab vesiniksidemega vett siduvat OH rühma H<sub>2</sub>O...HO\*-Ga ja **D** tähistab molekulaarselt pinnale adsorbeerunud H<sub>2</sub>O-d. \* tähistab fotoelektroni emiteerivat aatomit.

Joonisel 22 on toodud graafik, kus on kujutatud analüüsi tulemusena saadud O 1s komponentide osakaalu muutust vastavalt objekti õhu käes viibinud ajale. Graafikult on näha, et suurimad muutused toimuvad esimese 3 minuti jooksul. Ioonsöövitatud GaAs (111)B pinna eksponeerimisel õhule toimub esimese 30 sekundi jooksul vee adsorptsioon, mida näitab komponendi D osakaalu suurenemine. Selle tulemusena lisanduvad Ga aatomitele OH rühmad. Edasine pinna eksponeerimine õhule (30 s kuni 3 min) suurendab seotud H<sub>2</sub>O ja pinnal oleva OH osakaalu, mida näitab komponendi C (vesiniksidemega vett siduva OH rühma H<sub>2</sub>O...HO\*-Ga) osakaalu suurenemine.

## 5.2 Süsinikupõhised materjalid

### 5.2.1 Lämmastiku lisandiga karbiidset päritolu süsinik

CDC materjalidele teostati XPS analüüs, et tuvastada, kui palju on materjalis ORR suhtes aktiivseid lämmastikuühendeid sõltuvalt sünteesimeetodist (joonis 23). Teostati ka poolkvantitatiivne analüüs elementide protsentuaalse sisalduste määramiseks pinnakihis. Mõõdeti ülevaate, N 1s ja C 1s spektrid. N 1s spektri komponentide mudel koostati mitmete artiklite põhjal [13] [12]. Lähtudes kirjandusest eeldati nelja erinevat lämmastiku aatomi ühendit (funktsionaalrühma). Püridiin-N-oksiid 404.1eV, kvaternaarne lämmastik 401.1eV, pürroolne lämmastik 400.1eV ja püridiinne lämmastik 398.1eV. Proovide mõõtmisel laadumist ei täheldatud ja energia kalibratsiooni C 1s fotojoone suhtes polnud vaja teha. C 1s fotojoon oli seoseenergia 284.8eV.



Joonis 23. N 1s XPS spektrid CDC materjalidest. a) 13-N, b) 1094-N, c) 040-N.

CDC materjalide lämmastikurühmade jaotus on näidatud tabelis 3. NCDC materjalidest sisaldas kõige rohkem pürroolseid rühmi ja suures koguses kvaternaarseid lämmastiku 1094-N. Suurim püridiinse lämmastiku sisaldus oli materjalis 13-N. Materjal 040-N sisaldas enim püridiinset lämmastikoksiidi ja kvaternaarseid lämmastikku.

Süntees	püridiinne oksiid, %	kvaternaarne, %	pürroolne, %	püridiinne, %
1094-N	8	34	22	36
13-N	8	28	17	47
040-N	13	37	14	37

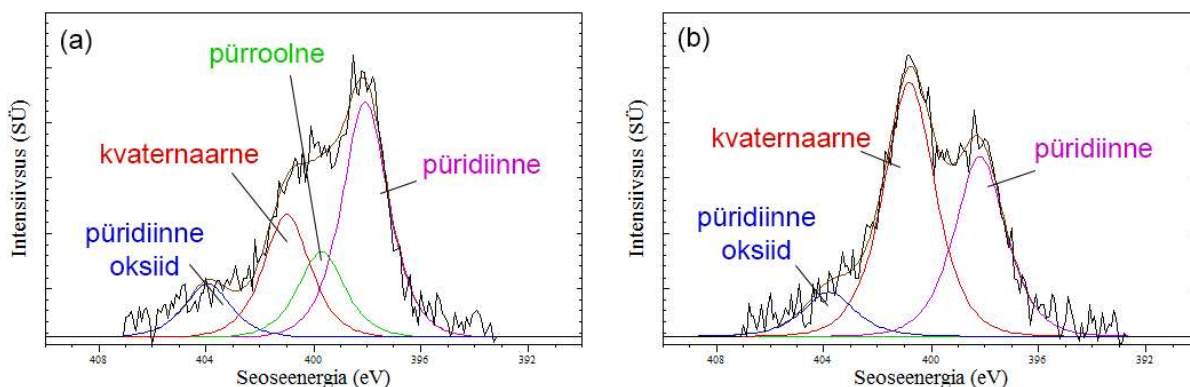
Tabel 3. CDC materjalide lämmastikurühmade protsentuaalne jaotus.

### 5.2.2 Rauda ja koobaltit sisaldavad lämmastiku lisandiga süsnik nanotorud

NCNT materjalidele teostati XPS analüüs, et tuvastada kui palju on materjalis ORR suhtes aktiivseid lämmastikuühendeid. Joonisel 24 on näidatud N1s XPS spektrid, mis mõõdeti hapetega töödeldud rauda ja koobaltit sisaldavatel lämmastiku lisandiga süsniknanotorudelt. Teostati ka pool-kvantitatiivne analüüs elementide aatomsisalduste määramiseks pinnakihis (tabel 4). Analüüsist selgust, et pärast hapetega töötlemist vähenes metalli sisaldus pinnal oluliselt.

Süntees	O, at %	N, at %	C, at %	Co/Fe, at %
Fe-NCNT1	1.5	2.5	94.5	1.6
Fe-NCNT2	3.4	1.9	94.0	0.7
Co-NCNT1	2.5	2.5	94.0	1.0
Co-NCNT2	1.9	2.0	95.7	0.4

Tabel 4. NCNT materjalide pinnakihis olevate elementide atomaarne protsentuaalne sisaldus. Fe-NCNT2 ja Co-NCNT2 on hapetega töödeldud.



Joonis 24. NCNT materjalide N 1s XPS spektrid. a) Fe-NCNT2, b) Co-NCNT2 (ebasoodsa müra-signaali suhte tõttu polnud võimalik pürroolset komponenti tuvastada).

Rauda ja koobaltit sisaldavad lämmastiku lisandiga süsnik nanotorude lämmastikurühmade protsentuaalne jaotus on näidatud tabelis 5. Rauda sisaldavad lämmastiku lisandiga süsnik nanotorud sisaldasid püridiinset ja pürroolset lämmastikku rohkem kui koobaltit sisaldavad

lämmastiku lisandiga süsnik nanotorud. Kvaternaarse lämmastiku siasldus oli suurem aga koobaltit sisaldavate lämmastiku lisandiga süsnik nanotorude korral.

Süntees	püridiinne, %	pürroolne, %	kvaternaarne, %	püridiinne oksiid, %
Fe-NCNT1	47.2	5.7	37.3	9.9
Fe-NCNT2	47.4	17.3	24.7	10.7
Co-NCNT1	44.7	0*	42.9	12.3
Co-NCNT2	37.8	0*	53.1	9.1

Tabel 5. NCNT materjalide pinnikihis olevate lämmastikurühmade protsentuaalne jaotus. \* Ebasoodsa müra-signaali suhte tõttu polnud võimalik pürroolse lämmastikku osakaalu määrata. Fe-NCNT2 ja Co-NCNT2 on happega töödeldud.

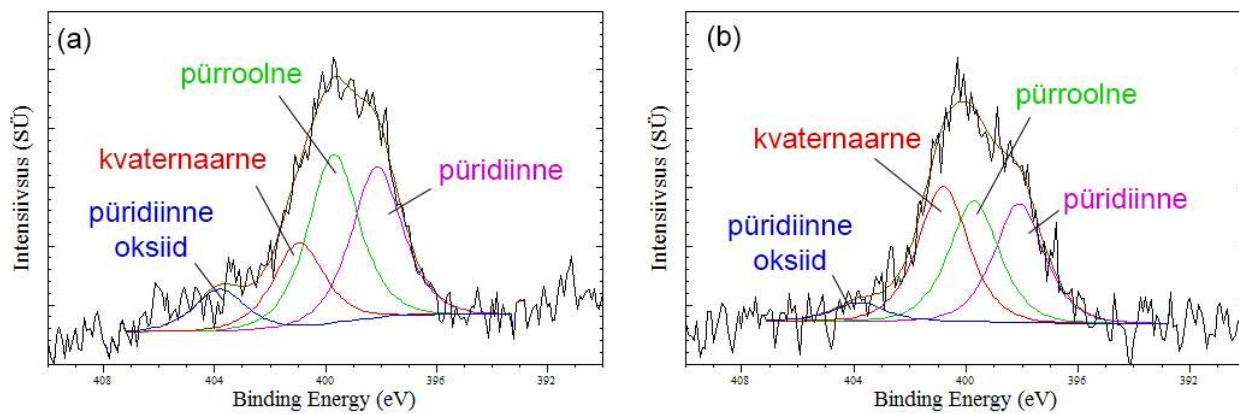
#### 4.2.3 Rauda sisaldav lämmastiku lisandiga süsinik aerogeel

NCA materjalidele teostati XPS analüüs, et saada ülevaade pinnakihis olevatest keemilistest ühenditest. Mõõdeti ülevaate, N 1s, C 1s, O 1s, ja Fe 2p spektrid (joonis 25). Teostati ka poolkvantitatiivne analüüs elementide protsentuaalse sisalduse määramiseks pinnakihis, mis on välja toodud tabelis 6. Fe-NCA1 pinnakihis rauda ei tuvastatud, kuigi kogu proovis oli selle sisaldus 0,4 massiprotsenti. Fe-NCA5 pinnas tuvastati leek aatom absorbstioon spektrometriga 1,9 massiprotsenti rauda, samas kui üle kogu proovi oli seda leek aatom absorbstioon spektrometriga 7,7 massiprotsenti. Selle põhjenduseks on toodud, et enamuse rauda paikneb materjali sisemuses ja väljaspool olevad raua nanoosakesed on kattunud grafiitse süsinikukihiga. Sellist efekti on täheldatud ka muudes pürroolüüsitud süsinikmaterjalides, kus on prekursoritena kasutatud Fe ja N. [5]

Süntees	O, atm %	N, atm %	C, atm %	Co/Fe, atm %
Fe-NCA1	14.4	3.4	82.0	0.0
Fe-NCA5	22.6	4.2	71.9	0.5

Tabel 6. NCA materjalide pinnikihis olevate elementide protsentuaalne sisaldus.

Rauda sisaldav lämmastiku lisandiga süsinik aerogeelide N 1s fotoelektron spektrid on näidatud joonisel 25 ja lämmastikurühmade protsentuaalne jaotus tabelis 7. Analüüsi tulemusel leiti, et Fe-NCA1 sisaldas kvaternaarseid lämmastikku rohkem kui Fe-NCA5. Fe-NCA5-s oli suurem pürroolse ja püridiinse lämmastiku sisaldus.



Joonis 25. NCA materjalide N 1s XPS spektrid. a) Fe-NCA5, b) Fe-NCA1

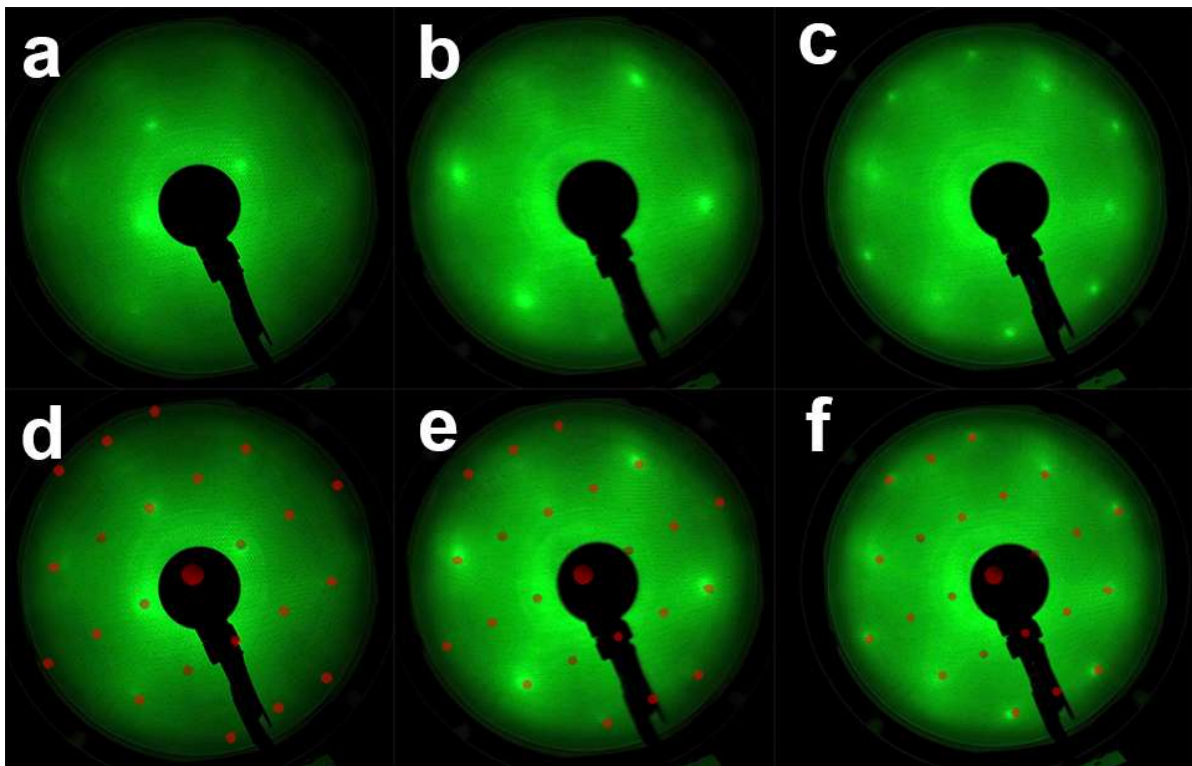
Süntees	püridiinne, %	pürroolne, %	kvaternaarne, %	püridiinne oksiid, %
Fe-NCA1	30.3	30.2	34.4	5.1
Fe-NCA5	36.4	38.0	18.3	7.4

Tabel 7. NCA materjalide pinnikihis olevate lämmastikurühmade protsentuaalne jaotus.

### 4.3. Cu(110) LEED muster

Esimese LEED mõõtmise eesmärk oli kontrollida pinnalaborisse paigaldatud LEED optika töövalmidust. Selleks oli ühendatud LEED optika vastava juhtimisplokiga kõige lihtsamas seadistuses, mis võimaldab vaid LEED mustrit visuaalset jälgimist. Elektronkahuri töörežiimi viimine ja kiire fookuse seadistus teostati autori poolt käsitsi.

Vase monokristalli (110) pinda puhastati  $\text{Ar}^+$  ioonsöövitusega 30 minutit ja kuumutati  $275^\circ\text{C}$  juures 30 minutit. Vase monokristalli (110) pinna uurimine oli antud LEED aparatuuri esimene mõõtetulemus. Madalas pealelangevate elektronide energiavahemikus, 40-100 eV, LEED mustrit täppe näha ei olnud, mis viitab pinna ebakorrapärasusele. Parema kvaliteediga pinna saamiseks on vajalik teostada objektile täiendavad  $\text{Ar}^+$  ioonsöövituse ja kuumutuse tsüklid. Kõrgemal elektronide energial (250-315 eV) oli ekraanil jälgitav LEED difraktsioonimuster (joonis 26 a-c). Nendel energiatel tuleb signaal sügavamatest kihtidest, kus hakkab LEED mustrit moodustamist segama aatomkihtide vahekaugusest tulenev interferents, selle tõttu pole ka terve LEED muster korraga nähtav. Joonisel 26 d-f on lisatud piltidele ülekatteks arvutuslik LEED muster, mis koostati programmiga LEEDpat [23]. Mõõdetud LEED muster vastab teooria poolt ennustatud Cu(110) pinna LEED mustrile.



Joonis 26. Cu(110) pinna LEED mustrid energiatel: a,d - 277 eV; b,e - 301 eV; c,f - 315 eV. Piltidel d-f on lisatud punasega arvutuslik LEED muster [23]. Piltide kontrasti on parandatud.

## Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös: (i) uuriti  $\text{Ar}^+$  ioonsöövitusega puhastatud GaAs(111)B pinnal atmosfääriõhuga eksponeerides toimuvaid protsesse Rootsisis asuva MAX-II sünkrotroni D-1011 kiirekanalil kasutades röntgenfotoelektronspektroskoopiat (XPS), (ii) mõõdeti elektrokatalüütiliste lämmastiku lisandiga süsinikmaterjalide XPS spektrid TÜFI pinnafüüsika kompleksil, määrati lämmastiku funktsionaalrühmade osakaalud ja arvutati pinnakihtides elementide protsentuaalsed sisaldused, (iii) paigaldati TÜFI pinnafüüsika kompleksi edasiarenduseks LEED süsteem ja teostati aparatuuriga esimesed mõõtmised.

GaAs XPS uuringust selgus, et puhastatud GaAs pinnal toimub atmosfääriõhu käes vee absorptsioon. Suurimad muutused toimuvad esimese 3 minuti jooksul.

Lämmastiku lisandiga süsinikmaterjalide N 1s fotojoon interpreteeriti kirjandusele toetudes koosnevast neljast erinevast komponendist. Analüüsiga leiti N 1s komponentide osakaalud ja määrati ka pinnakihtides elementide protsentuaalne jaotus. Chemicumis paiknev Kaido Tammeveski uurimisrühm kasutas analüüsitulemusi, et täiustada antud materjalide sünteesiprotsesse. Vastavate sünteesiprotsesside kohta on ka ilmunud 3 teadusartiklit.

Paigaldati TÜFI pinnafüüsika kompleksi juurdeehitusena LEED süsteem. Katseobjekti Cu(110) mõõtmisel saadud LEED difraktsiooni muster on kooskõlas teoreetilistel arvutustel saadud mustriaga.

# X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Gallium Arsenide and Carbon Materials

## Summary

In this thesis: (i) surface processes in case of exposure to ambient air of a  $\text{Ar}^+$  etched GaAs(111)B sample were studied using XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) at MAX II (Sweden) synchrotron beamline D1011, (ii) XPS measurements of electrocatalytic nitrogen doped carbon materials were carried out in University of Tartu Institute of Physics's surface physics station, nitrogen 1s peak interpretation, deconvolution and a semi-quantitative surface elemental analysis was performed, (iii) a LEED (low energy electron diffraction) system was installed at University of Tartu Institute of Physics's surface physics station and the first measurements on the LEED system were carried out.

The study of GaAs concluded that in ambient air water absorption occurs, with largest changes in surface composition occurring in the first 3 minutes of exposure.

The N 1s peak of nitrogen doped carbon materials was interpreted and deconvoluted into four components based on scientific literature. The analysis yielded the elemental surface composition and the relative composition of the N 1s peak components. The research group led by Kaido Tammeveski based in Chemicum used these results to improve the synthesis processes of those materials. Three papers have been published on these synthesis processes.

The LEED system was installed on the University of Tartu Institute of Physics's surface physics station. The measured LEED diffraction pattern of the test sample Cu(110) was in agreement with the calculated theoretical LEED diffraction pattern.



## Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] D. Bloor ja R. J. Brook, *The Encyclopedia of Advanced Materials Vol. 2*, Pergamon, 1994.
- [2] S. V. Hattangady, R. A. Rudder, M. J. Mantini, G. G. Fountain ja J. B. Posthill, „In situ cleaning of GaAs surfaces using hydrogen dissociated with a remote noble gas discharge,“ *Journal of Applied Physics*, kd. 68, nr 1233, 1990.
- [3] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, M. Pärs, J. Leis ja K. Tammeveski, „Highly Efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction in alkaline media,“ *Carbon*, nr 113, pp. 159-169, 2017.
- [4] S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, M. Kook, P. Rauwel, R. Saar, J. Aruväli ja K. Tammeveski, „Electrocatalysis of oxygen reduction on iron- and cobalt-containing nitrogen-doped carbon nanotubes in acid media,“ *Electrochimia Acta*, nr 218, pp. 303-310, 2016.
- [5] A. Sarapuu, K. Kreek, K. Kisand, M. Kook, M. Uibu, M. Koel ja K. Tammeveski, „Electrocatalysis of oxygen reduction by iron-containing nitrogen-doped carbon aerogels in alkaline solution,“ *Electrochimia Acta*, nr 230, pp. 81-88, 2017.
- [6] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink ja T. Kallio, „Highly Active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media,“ *Carbon*, nr 73, p. 361, 2014.
- [7] P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, Villigen, Switzerland: Wiley, 2011.
- [8] J. W. John F. Watts, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, 2003.
- [9] K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience 2-nd ed*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.

- [10] J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer, 2008, pp. 89-90.
- [11] J. Zhang, Z. Xia ja L. Dai, „Carbon-based electrocatalysis for advanced energy conversion and storage,“ *Science Advances*, kd. 1, nr 7, p. e1500564, 2015.
- [12] H. Xiaodan, Y. Zhao, Z. Ao ja G. Wang, „Micelle-Template Synthesis of Nitrogen-Doped Mesoporous Graphene as an Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Hydrogen Production,“ *Scientific Reports 4*, Article number: 7557, 2014.
- [13] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, B. Kiefer ja P. Atanassov, „Binding energy shifts for nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts – experiments and DFT calculations,“ *Surface and Interface Analysis*, kd. 48, nr 5, p. 293–300, 2016.
- [14] A. Serov, K. Artyushkova ja P. Atanassov, „Fe-N-C Oxygen Reduction Fuel Cell Catalyst Derived from Carbendazim: Synthesis, Structure, and Reactivity,“ *Advanced Energy Materials*, kd. 4, nr 10, 2014.
- [15] S. Werin, „Commissioning of the 500 MeV injector for MAX-Lab,“ Lucerne, Switzerland, 2004.
- [16] „MAX II,“ [Võrgumaterjal]. Saadaval: <https://www.maxlab.lu.se/node/277>. [Kasutatud 10. Märts 2015].
- [17] „Beamline D1011,“ [Võrgumaterjal]. Saadaval: <https://maxlab.lu.se/node/38>. [Kasutatud 10. Märts 2015].
- [18] M. Kook, „University of Tartu DSpace Repository,“ 2015. [Võrgumaterjal]. Saadaval: <https://dspace.ut.ee/handle/10062/54187>. [Kasutatud 05. Mai 2015].
- [19] J. Leis, M. Arulepp ja A. Perkson, „Method to modify pore characteristics of porous carbon and porous carbon materials produced by the method“. Patent PCT/EP2003/004202, 4. november 2004.

- [20] K. Kreek, A. Sarapuu, L. Samolberg, U. Joost, V. Mikli, M. Koel ja K. Tammeveski, „Cobalt-Containing Nitrogen-Doped Carbon Aerogels as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction,“ *ChemElectroChem*, kd. 2, nr 12, p. 2079, 2015.
- [21] X. Zhang ja S. Ptasinska, „Dissociative Adsorption of Water on an H<sub>2</sub>O/GaAs(100) Interface: In Situ Near-Ambient Pressure XPS Studies,“ *The Journal of Physical Chemistry*, kd. 8, nr 118, p. 4259–4266, 2014.
- [22] C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye, P. R. Skeath ja W. E. Spicer, „Photoemission studies of the interaction of oxygen with GaAs(110),“ *Phys. Rev. B*, kd. 25, nr 6, pp. 4045--4068, 1982.
- [23] K. E. Hermann ja M. A. Van Hove, *LEED pattern simulator (LEEDpat Version 4.2)*, 2014.
- [24] „Diodes for Improved Efficiency and Higher Performance,“ CLIFTON AS, 15 9 2014. [Võrgumaterjal]. Saadaval: <http://wayback.archive.org/web/20130428060719/http://www.clifton.ee/products>. [Kasutatud 3. September 2015].
- [25] R. Nyholm, „Beamline I311 at MAX-LAB: a VUV/soft X-ray undulator beamline for high resolution electron spectroscopy,“ Berlin, Germany, 2001.
- [26] „Spectroscopy Endstation,“ [Võrgumaterjal]. Saadaval: <https://www.maxlab.lu.se/node/800>. [Kasutatud 10. Märts 2015].
- [27] „Microscope,“ [Võrgumaterjal]. Saadaval: <https://www.maxlab.lu.se/node/799>. [Kasutatud 10 3 2015].
- [28] „CasaXPS eBooks,“ Casa Software Ltd, 2009. [Võrgumaterjal]. Saadaval: <http://www.casaxps.com/ebooks/ebooks.htm>. [Kasutatud 15. Märts 2015].
- [29] A. Ohtake, „Surface structures of GaAs{111}A,B-(2×2),“ *Physical Review B*, kd. 64, nr 045318, 2001.

- [30] Ioffe Institute, 2001. [Võrgumaterjal]. Saadaval: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>. [Kasutatud 17. November 2012].
- [31] C. Y. Chang ja F. Kai, GaAs High-Speed Devices: Physics, Technology, and Circuit Applications, 1994.
- [32] C. M. Demanet ja M. A. Marais, „Surface and Interface Analysis Volume 7 issue 1. A Multilayer Model for GaAs Oxides Formed at Room Temperature in Air as Deduced from an XPS Analysis,“ *Surface and Interface Analysis*, kd. 7, nr 1, 1985.
- [33] H. Yao, S. Yau ja K. Itaya, „In situ scanning tunneling microscopy of GaAs(001), (111)A, and (111)B surfaces in sulfuric acid solution,“ *Applied Physics Letters*, kd. 68, nr 1473, 1996.
- [34] J. Massies ja J. P. Contour, „Substrate chemical etching prior to molecular-beam epitaxy: An x-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs {001} surfaces etched by the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solution,“ *Journal of Applied Physics*, kd. 58, nr 2, 1985.
- [35] Loferski ja J. Joseph, „Semiconductor Devices“. Ameerika Ühendriigid Patent 2929859, 22 3 1960.
- [36] S. Steinhoff, M. Reddig ja S. Knigge, „A new generation of 600V GaAs Schottky diodes for high power density,“ IXYS Corporation, 2012. [Võrgumaterjal]. Saadaval: <http://www.ixys.com/Documents/AppNotes/IXAN0039.pdf>. [Kasutatud 10. Märts 2015].
- [37] E. Lifshin, „Structure of the Surface Oxide on GaAs (100),“ %1 *X-ray Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, 2008, pp. 115-117.
- [38] V. Voitovich, T. Rang and G. Rang, "LPE technology for power GaAs diode structures," *Estonian Journal of Engineering*, vol. 16, no. 1, pp. 11-22, 2010.
- [39] Ashley, Tung, Ritchie ja Anderson, „IMFP values determined from optical data and a theoretical model,“ 1978.

- [40] The National Institute of Standards and Technology (NIST), „NIST Standard Reference Database 71,“ 15. Oktoober 2014. [Võrgumaterjal]. Saadaval: <http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm>. [Kasutatud 24. Märts 2015].
- [41] D. E. Eastman, T. -C. Chiang, P. Heimann ja F. J. Himpsel, „Surface Core-Level Binding-Energy Shifts for GaAs(110) and GaSb(110),“ *Physical Review Letters*, kd. 45, nr 8, pp. 656-659, 25 August 1980.
- [42] F. J. Grunthaner, G. P. J., R. P. Vasquez, L. B. F. ja J. Maserjian, „Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO<sub>2</sub>/Si interface using high/resolution XPS,“ *Journal of Vacuum Science & Technology*, kd. 16, nr 5, pp. 1443-1452, 1979.
- [43] M. Beerbom, T. Mayer ja W. Jaegermann, „Synchrotron-Induced Photoemission of Emerged GaAs Electrodes after Electrochemical,“ *Journal of Physical Chemistry B*, kd. 104, pp. 8503-8506, 2000.
- [44] L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza ja V. Matolin, „Surface modification of GaAs during argon ionic cleaning and nitridation: EELS, EPES and XPS studies,“ *Surface Science*, Kd-d. 566-568, pp. 1158-1162, 2004.
- [45] C. Negri, C. Logofatu ja G. R. V., „Angle-resolved XPS structural investigation of GaAs surfaces,“ *Journal of Crystal Growth*, kd. 310, p. 1576–1582, 2008.
- [46] G. Ertl ja J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2nd edition, Weinheim: VCH, 1985.
- [47] „Templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and poly(ethyleneimine) precursors,“ *Applied Catalysis B: Environmental*, kd. 127, p. 300–306, 2012.
- [48] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell ja D. R. Penn, „Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm,“ *Surface and Interface Analysis*, nr 47, p. 871, 2015.
- [49] K. Hermann, „Gallery of BALSAC (and other) pictures,“ Berlin. [Võrgumaterjal]. Saadaval: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/pictures.html>. [Kasutatud 20. Mai 2017].

## **Tänuavaldused**

Sooviksin tänu avaldada enda juhendajatele Ergo Nõmmistele, Vambola Kisandile ja Rainer Pärnale. Lisaks tänan Füüsika Instituudi Röntgenspektroskoopia laborit ja teisi lõputöö valmimisele kaasa aitanud inimesi:

Arvo Kikas

Urmas Joost

Ivar Kuusik

Leonard Matisen

Kaido Tammeveski

Sander Ratso

Ave Sarapuu

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Mati Kook,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

"Süsinikmaterjalide ja galliumarseniidi röntgenelektronspektroskoopilised uuringud",

mille juhendajad on Prof. Ergo Nõmmiste, Rainer Pärna ja Vambola Kisand,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2017**