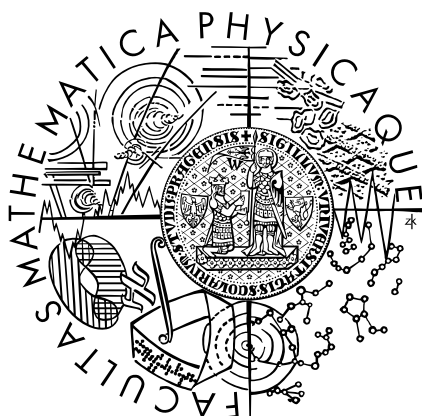


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jan Beran

## **Studium struktury epitaxního systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ metodou RHEED**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

Studijní program: Obecná fyzika

2008

Děkuji Doc. Maškovi za trpělivou pomoc při měření a za poskytnutí programového vybavení pro zpracování dat.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 30. 5. 2008

Jan Beran

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Popis jevu</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Metodika</b>	<b>8</b>
3.1	Metoda XPS .....	8
3.2	Metoda RHEED .....	10
3.3	Čištění vzorku .....	12
<b>4</b>	<b>Výsledky</b>	<b>13</b>
4.1	Studium metodou XPS .....	13
4.2	Studium metodou RHEED .....	16
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>19</b>
<b>6</b>	<b>Literatura</b>	<b>20</b>

**Název práce:** Studium struktury epitaxního systému CeO<sub>2</sub>/Cu(111) metodou RHEED

**Autor:** Jan Beran

**Katedra:** Katedra fyziky povrchů a plazmatu

**Vedoucí bakalářské práce:** Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

**e-mail vedoucího:** karel.masek@mff.cuni.cz

**Abstrakt:** Oxid ceru byl deponován vakuovým napařováním na povrch mědi (111) v kyslíkové atmosféře při teplotě 250°C. Morfologie vrstvy byla ověřena difrakcí elektronů s vysokou energií na odraz (RHEED) a chemický stav ceru byl ověřen rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) hladiny Ce 3d. Cer narůstal epitaxně. Po počáteční relaxaci první povrchové vrstvy se mřížový parametr následujících vrstev zvyšoval, až dosáhl objemové hodnoty pro oxid ceru. Cer byl v tomto případě přítomen v oxidačním stavu Ce<sup>4+</sup>. Po depozici cínu došlo vlivem silné interakce cínu a kyslíku k částečné redukcí oxidu ceru do stavu Ce<sup>3+</sup> a oxidaci deponovaného cínu. Měření metodou RHEED ukázalo vznik neorientované vrstvy oxidu cínu. Po napaření další vrstvy cínu došlo k tvorbě orientovaných kovových klastrů na povrchu, což bylo potvrzeno měřením XPS hladiny Sn 3d a i pozorováním metodou RHEED. Ohřev v kyslíku při tlaku 5.10<sup>-5</sup> Pa vedl k přechodu oxidu ceru zpět do původního stavu Ce<sup>4+</sup> i k oxidaci ostrůvků cínu.

**Klíčová slova:** RHEED, XPS, epitaxe, tenká vrstva

**Title:** Study of structure of epitaxial system CeO<sub>2</sub>/Cu(111) with method RHEED

**Author:** Jan Beran

**Department:** Department of Surface and Plasma Science

**Supervisor:** Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

**Supervisor's e-mail:** karel.masek@mff.cuni.cz

**Abstract:** The cerium oxide was deposited by vacuum evaporation on copper (111) surface at the temperature of 250°C in oxygen atmosphere. Morphology of this film was evaluated by reflecting high-energy electron diffraction (RHEED) and its chemical state by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Ce 3d level. The Cerium has grown epitaxially. After initial relaxation of the first layer, the lattice parameter of subsequent layers has grown until it reached cerium oxide bulk value. In this case, the cerium was present in Ce<sup>4+</sup> oxidation state. After deposition of tin, the strong interaction between tin and oxygen led to the partial reduction of cerium oxide to Ce<sup>3+</sup> chemical state and to the oxidation of deposited tin. The RHEED measurements showed a formation of oriented tin oxide layer. Further deposition of tin led to the formation of oriented metallic tin clusters on the surface as it was verified by XPS measurement of Sn 3d level as well as by RHEED observations. By heating of the sample in oxygen at the pressure of 5.10<sup>-5</sup> Pa cerium was oxidized into its original Ce<sup>4+</sup> state and the formation of tin oxide clusters was observed.

**Key Words:** RHEED, XPS, Epitaxy, Thin film

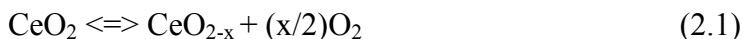
# 1 Úvod

Fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů pevných látek nabývají v posledním desetiletí na stále větším významu v mnoha technologických a výzkumných oborech. Zkoumání povrchů pevných látek se provádí tzv. metodami analýzy povrchů. K nim patří i metoda RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction – difrakce elektronů s vysokou energií na odraz) založená na difrakci elektronů. Metoda RHEED patří k nejpoužívanějším metodám kontroly růstu tenkých vrstev v laboratoři i průmyslu. Metoda poskytuje informace o struktuře a morfologii povrchu zkoumaného vzorku v atomárním měřítku. Bakalářská práce se zabývá měřením, zpracováním a interpretací difrakčních obrazců získaných na monokrystalickém vzorku před a po depozici oxidové vrstvy. Vyhodnocení difrakčních obrazců z epitaxních vrstev vede k popisu krystalické struktury těchto vrstev a jejich epitaxních parametrů. Chemické složení a stav zkoumaných povrchů byl analyzován metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS).

Cílem bakalářské práce je seznámení se s laboratorním systémem RHEED, detailní studium růstu oxidu Ce na povrchu monokrystalu mědi Cu (111) a vyhodnocení naměřených dat.

## 2 Popis jevu

Oxid ceru je moderní a dosud málo prozkoumaný materiál, mající celou řadu zajímavých vlastností užitečných zejména pro využití v nanotechnologiích. Oxid ceru se jeví jako perspektivní materiál například pro elektrody v palivových článcích, plynové senzory, ochranné vrstvy pro kovy a slitiny, v optoelektronických součástkách nebo při růstu supravodivých vrstev. Nejzajímavější a nejperspektivnější oblastí využití oxidu ceru je jeho použití jako katalyzátoru v redoxních reakcích. Klíčovou pro tyto děje je následující reverzibilní reakce:



Tato schopnost ukládat kyslík, je vhodná například pro kontrolu poměru směsi kyslík/palivo a pro konverzi zplodin jako CO a NO při nízkých teplotách. Chemické reakce probíhají na povrchu pevných látek, a proto je pro katalýzu potřeba co největší aktivní povrch látky. Proto se v současné době jako katalyzátory používají látky hlavně ve formě nanoprášků. Ukazuje se ale, že na rychlost reakcí má vliv nejenom aktivní povrch, ale také další vlastnosti, jako například struktura látky a postup přípravy vzorku. Proto se povrchové vlastnosti studují na modelových vzorcích, které mají dobře definovanou strukturu. Pro tento výzkum se nejčastěji používají epitaxní vrstvy – tedy monokrystalické tenké vrstvy.

Epitaxní vrstvy se dají připravit mnoha způsoby. Jako nejvhodnější se ukazuje vakuové napařování. Tato jednoduchá metoda se často používá při studiu chemisorpce a povrchových reakcí na modelových systémech. Cer se dá v tomto případě napařovat v kyslíkové atmosféře nebo následnou oxidací připravené kovové vrstvy. Jako substrát pro depozici epitaxních vrstev ceroxidu se dříve používali monokrystal platiny, paládia nebo ruthenia, nebo například některé oxidy jako třeba safír. V současnosti se nejvíce používá měď, která je levnější a dostupnější než předešlé materiály. Navíc se ukazuje, že ceroxid na měděném substrátu vykazuje větší aktivitu při oxidaci CO.

Další možností je zoxidovat tenkou vrstvu samotného kovového ceru v UHV. Problémem tohoto přístupu je manipulace s cerem, který je před umístěním do vakuové aparatury na vzduchu vysoce reaktivní. Cer musí být před oxidací čištěn iontovým bombardem. Vrstva ceroxidu je ale v tomto případě nestabilní za vyšších teplot.

Důležitou vlastností epitaxních vrstev je pro fyziku povrchů, právě jejich povrchová struktura a morfologie. Složení povrchu - atomy ceru, kyslíku a kyslíkové vakance - má také velký vliv na jeho reaktivitu. Podle teoretických prací je pro ceroxid nejstabilnější právě povrch mědi Cu (111). To je způsobeno tím, že má hexagonální strukturu, je tedy nejtěsněji vázán. Výzkum tohoto povrchu se často provádí metodou nízkoenergetické elektronové difrakce (LEED), která poskytuje informace právě o krystalické struktuře povrchu, a to jak samotné vrstvy, tak

i substrátu (pokud není vrstva adsorbátu moc silná, aby nedovolila projít elektronům). Pro zobrazení s atomárním rozlišením je naopak vhodná elektronová mikroskopie. Ceroxid byl zkoumán jak metodou řádkovací tunelové mikroskopie (STM), tak mikroskopie atomárních sil (AFM). Dá se jimi studovat jak morfologie povrchu, tak počáteční fáze růstu ceroxidu na substrátu, kdy nejprve vznikají ostrůvky adsorbátu, které se pak postupně spojují do celé monovrstvy. Tyto ostrůvky jsou zajímavé, protože se jimi dá simulovat chování práškového katalyzátoru na dobře definovaném podkladu.

Tyto metody ale mají jednu zásadní nevýhodu a to, že vzorek je nejprve potřeba připravit, a až potom se dá provádět měření. Právě metoda RHEED je díky svému uspořádání (viz. Kapitola 3) schopna tento problém obejít a zobrazovat vznik a vývoj tenkých vrstev přímo během jejich depozice a vzniku.

Pro výzkum katalýzy je také velmi důležité znát chemický stav vzorku. Chemické vlastnosti tenkých vrstev se nejčastěji zkoumají Augerovou (AES) nebo rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS). Pro cer se nejčastěji používá excitace úrovně Ce 3d, která dává poměrně složité spektrum. Z jeho rozboru je možné orientačně určit poměr složek ceru v oxidačních stavech Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup>.

Na naší katedře je ceroxid intenzivně studován širokou škálou metod analýzy povrchů právě pro jeho potenciální využití jako katalyzátoru, a to, jak ve formě nanoprášků, tak i jako modelový systém. V současnosti probíhá výzkum například metodami transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a řádkovací tunelové mikroskopie (STM), ale zkoumá se i adsorpce a desorpce plynů. V neposlední řadě je pak ceroxid studován jako součást palivových článků.

## 3 Metodika

### 3. 1. – Metoda XPS: rentgenová fotoelektronová difrakce

Základem metody XPS je proces fotoelektronové a sekundární elektronové emise. Spektrometry mají dvě základní součásti – primární zdroj a elektronový analyzátor. Ze samotného principu vyplývá, že musí pracovat v podmínkách nízkých tlaků (nezbytných pro provoz žhavých katod a elektronových násobičů) zajišťujících dostatečně dlouhé střední volné dráhy elektronů pro jejich pohyb v systému vzorek – detektor. Ve skutečnosti jsou spektrometry provozovány při velmi nízkých tlacích (v podmínkách ultra-vysokého vakua), kde výše zmíněné důvody nejsou limitujícím faktorem. UHV podmínky jsou nezbytné pro přípravu čistých povrchů analyzovaných vzorků s vyloučením vlivu adsorpce plynů, a pro udržení takto čistých povrchů po dobu měření (teprve při tlaku v oblasti od  $10^{-7}$  Pa je možno počítat dobu vytvoření jedné povrchové monovrstvy v desítkách minut).

Intenzita fotoelektronového toku je funkcí energie emitovaných elektronů (tato závislost se nazývá elektronové spektrum), která závisí především na vazebné energii excitovaného elektronu. Jak je vidět na obrázku 3.1, v případě pevné látky, můžeme souvislost mezi energií primárního fotonu a emitovaného elektronu vyjádřit vztahem

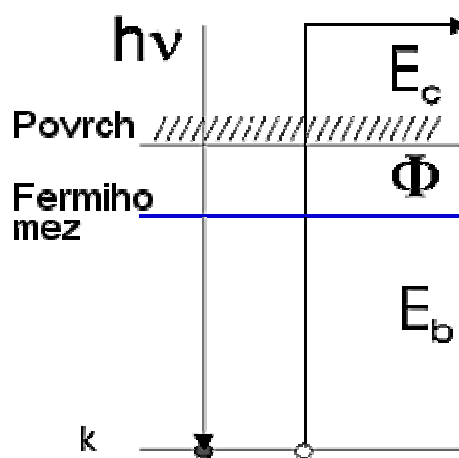
$$h\nu = E_b(k) + F + E_c \quad (3.1)$$

kde  $E_b(k)$  představuje vazebnou energii hladiny vztaženou k Fermiho mezi vzorku,  $F$  výstupní práci (energii potřebnou k extrakci elektronu z látky do vakua) a  $E_c$  kinetickou energii elektronu.

Ve skutečnosti je emitovaný elektron ještě urychlen (nebo zbrzděn) kontaktním rozdílem potenciálů vzorek – spektrometr  $F_s - F$ , který po přičtení do rovnice (3.1) dá definitivní vztah mezi měřenou kinetickou energií elektronů  $E$  a vazebnou energií, tak že

$$E = h\nu - E_b(k) - F_s \quad (3.2)$$

Obr. 3.1 – Schéma metody XPS

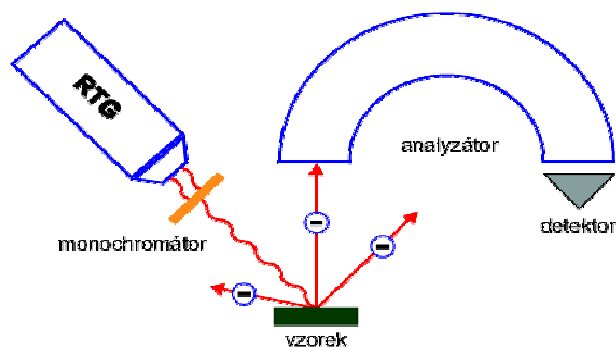




Tato rovnice je základním vztahem umožňujícím interpretaci elektronových spekter  $N(E)$  (počet elektronů v závislosti na jejich energii). Píky je možno přiřadit s použitím vztahu (3.2) jednotlivým energetickým hladinám  $E_b(k)$  atomů obsažených ve vzorku.

Na obrázku 3.2 je uvedeno schéma ukazující typické uspořádání elektronového spektrometru. Vstupní optika hemisférického analyzátoru je umístěna naproti vzorku, který je ozařován fotony. Jako primární zdroj elektronů se používá RTG lampa. Je potřeba, aby lampa generovala co možná nejužší svazek fotonů a též aby měla co možná nejužší šířku spektrální čáry.

**Obr. 3.2 – Schéma aparatury XPS**

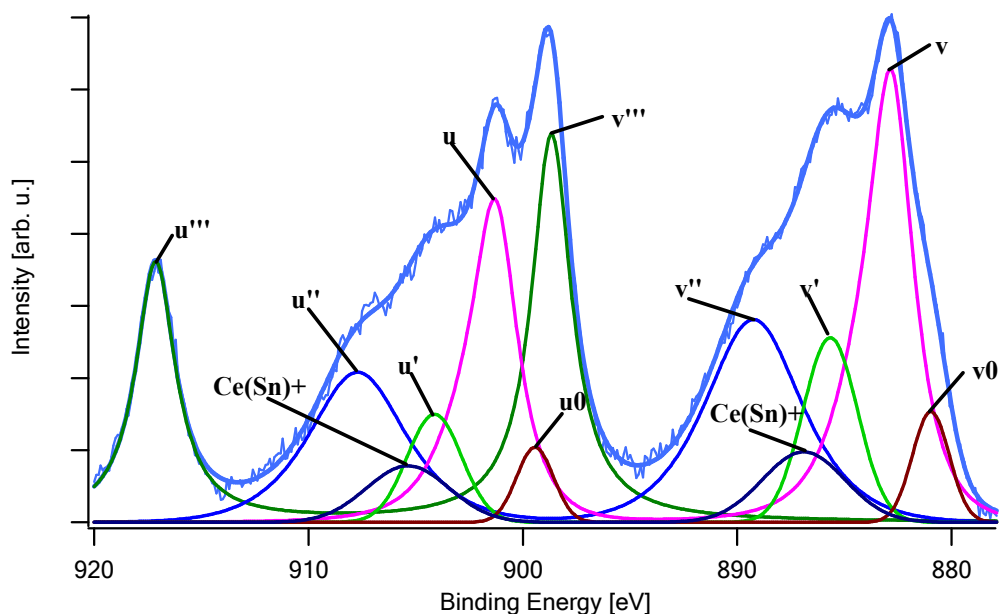


Primární svazek elektronů nebo fotonů může proniknout relativně hluboko pod povrch analyzovaného vzorku, v závislosti na jeho energii, úhlu dopadu a materiálu vzorku. Primární elektrony během svého průniku materiálem vzorku podléhají různým typům elastických a neelastických interakcí. Důsledkem je, že k ionizaci atomů vzorku dochází jak přímo primárními elektrony, tak elektrony rozptýlenými. Fotoelektron nebo Augerův elektron nesoucí informaci v podobě své kinetické energie musí vystoupit nad povrch bez ztráty energie způsobené jakoukoli neelastickou interakcí. Pravděpodobnost této interakce ovšem stoupá se vzdáleností, kterou elektron musí urazit, tj. s hloubkou jeho vzniku. Tato pravděpodobnost souvisí s parametrem velmi důležitým pro kvantitativní analýzu, střední neelastickou volnou dráhou elektronu  $l_i$  (v anglosaské literatuře označované zkratkou IMFP), jejíž typické hodnoty jsou v řádu jednotek nanometrů. Vzhledem k tomu, že výstupní dráha není přímá, ale může být lomena vlivem elastických interakcí (elastického rozptylu), je zřejmé, že výstupní hloubka detekovaného elektronu je velmi malá, s čímž přímo souvisí „povrchový“ charakter elektronově spektroskopických metod. Informace tedy přichází pouze z několika povrchových vrstev, přičemž příspěvek jednotlivých vrstev k celkovému signálu klesá s jejich hloubkou. Výpočet této závislosti je velmi obtížný, protože vyžaduje znalost obou základních parametrů – elastické  $l_e$  a neelastické  $l_i$  střední volné dráhy – a tvaru drah elektronů šířících se v látce. Přestože v této oblasti bylo v poslední době dosaženo velkého pokroku s využitím počítačové simulace elektronových trajektorií, je jejich praktické využití v povrchové analýze zatím omezeno pouze na některé, intenzivně studované případy.

V tomto experimentu byl metodou XPS zkoumán chemický stav vzorku. Jako primární zdroj elektronů byla použita RTG lampa s Al anodou (energie Al  $K_{\alpha} = 1486,6$  eV). Měřena byla hladina Ce 3d, která se skládá celkem z pěti dubletů.

Dublety jsou podle [1] značeny symbolem  $f$  a značkou příslušející danému dubletu (viz dále). Každý se skládá z píků  $u$  a  $v$ , také s příslušnou značkou. Dublety  $f'''$ ,  $f''$  a  $f$  patří ceru v oxidačním stavu  $Ce^{4+}$ , dublety  $f'$  a  $f^0$  patří stavu  $Ce^{3+}$ . Po deposici cínu vzniká ještě další dublet  $Ce(Sn)^+$ , který patří povrchové slitině ceru s cínem. Jejich uspořádání je znázorněno na obrázku 3.3. Získaná data byla zpracována v programu KolXPD, který umožňuje fitování naměřených fotoelektronových spekter.

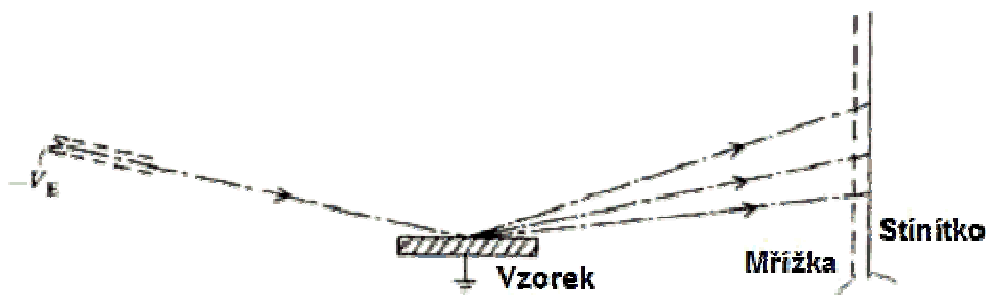
Obr. 3.3 – Spektrum  $SnCeO_x$



### 3. 2. – Metoda RHEED: difrakce elektronů s vysokou energií na odraz

Tato RHEED metoda je založená na difrakci svazku elektronů, které dopadnou na krystalický vzorek pod malým úhlem měřeným od povrchu vzorku (jde o úhly, jejichž velikosti jsou desítky miliradiánů). Pomocí difrakčních obrazců lze sledovat rozptýlené elektrony, které difraktovaly na krystalické struktuře vzorku.

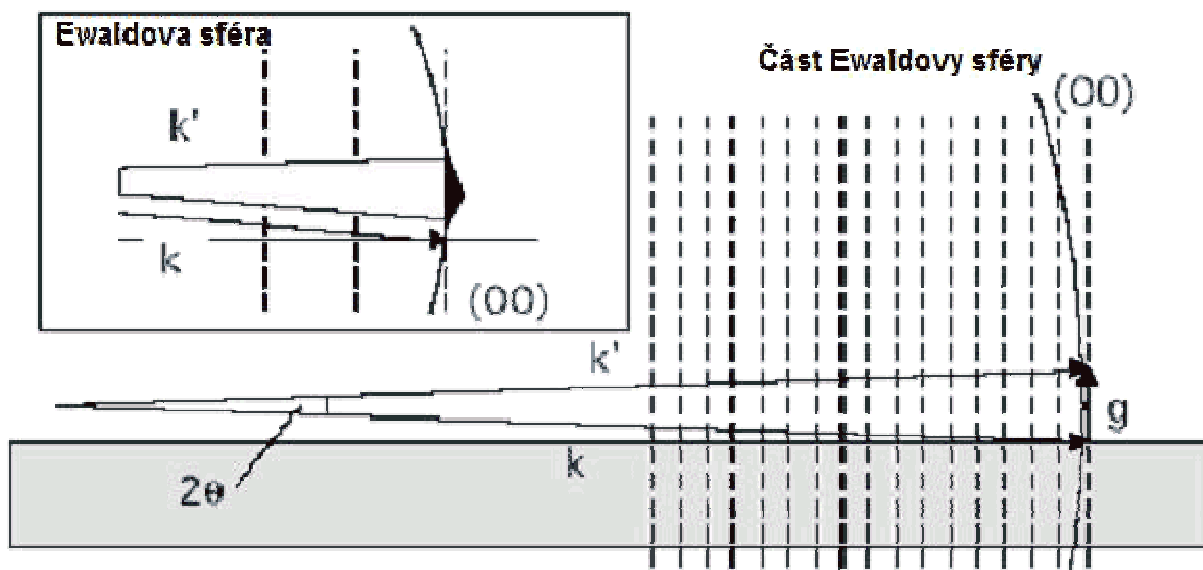
Obr. 3.4 – Schéma metody RHEED



Monoenergetický svazek (v experimentu byla použita energie elektronů 25 keV) z elektronové trysky je fokusován na povrch zkoumaného vzorku, elektrony pronikají pouze do hloubky 0,5 až 5 nm. Difraktované elektrony dopadají skrze mřížku na stínítko, kde jejich dopad vyvolá emisi světelného záření ve viditelné oblasti. Takto získaný obraz je pak snímán CCD kamerou spojenou s počítačem.

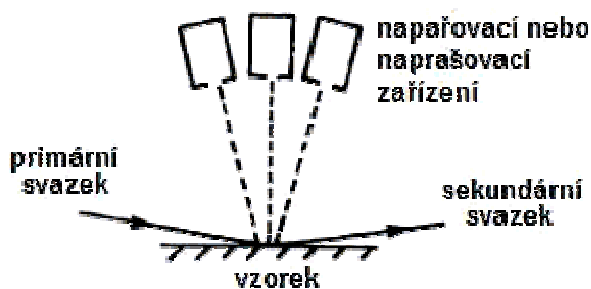
Získaný obrázek – difraktogram, určuje zobrazení reciproké mříže. Difrakční obrazec odpovídá téměř rovinnému řezu reciprokou mříží, jak je zřejmé z obrázku 3.5. Reciproká mříž je svázána s krystalickou mříží pravidly, které určuje kinematická teorie difrakce.

**Obr 3.5 - Rovinný řez reciprokou mříží pro metodu RHEED**



Velkou výhodou této metody je skutečnost, že díky svému geometrickému uspořádání (viz obr. 3.6) umožňuje nepřetržité sledování povrchu vzorku během různých procesů, jako je např. růst vrstev, rekonstrukce povrchu a další procesy. Další podrobnosti ohledně elektronové difrakce je možno získat například z [2].

**Obr. 3.6 - Uspořádání aparatury na sledování epitaxního růstu metodou RHEED**

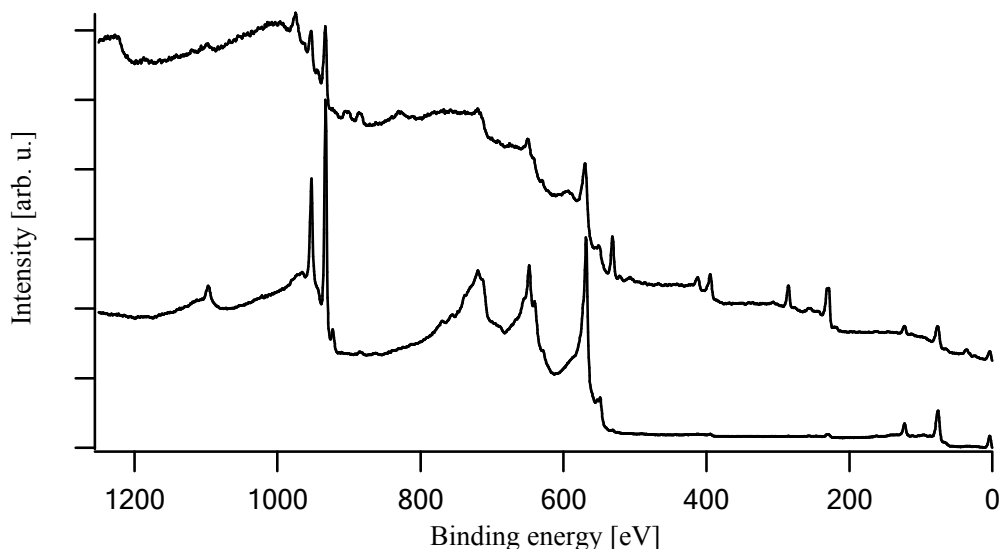


### 3. 3. – Čištění vzorku

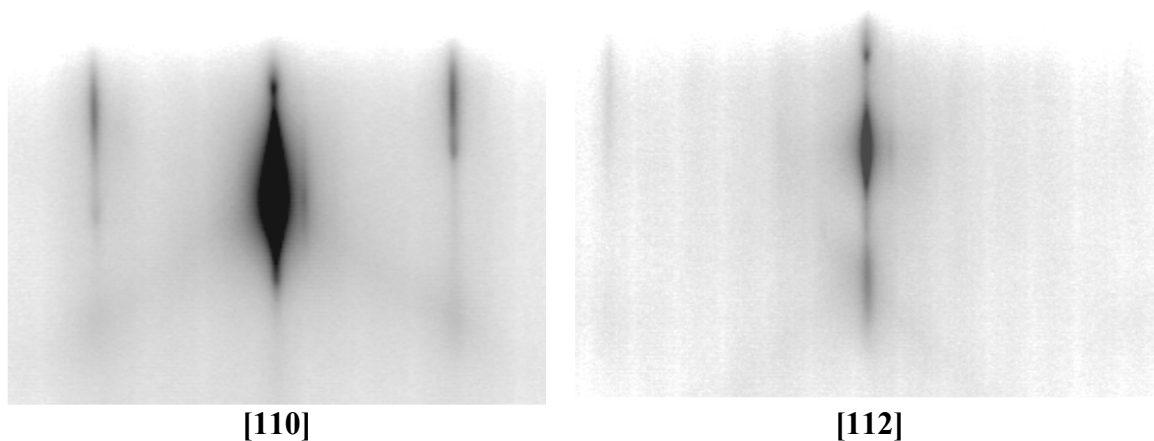
Před začátkem experimentu bylo nejprve potřeba vzorek zbavit nečistot, které na povrchu mědi adsorbovali při vkládání do přípravné komory. Spektrum XPS ukázalo na přítomnost velkého množství hlavně uhlíku a kyslíku, na difraktogramu pak byli vidět pouze kruhy patřící polykrystalické fázi.

Proto byl měděný monokrystal nejprve očištěn iontovým bombardem ionty  $\text{Ar}^+$  s hustotou proudu asi  $1 \mu\text{Acm}^{-2}$  po dobu jedné hodiny. Potom byl vzorek ohříván v UHV na teplotu  $700^\circ\text{C}$ , čímž se dosáhlo opětovné rekystalizace povrchu mědi Cu (111). Čistota povrchu byla ověřena spektroskopicky (viz obrázek 3.7) a jeho kvalita elektronovou difrakcí. Kruhy reprezentující polykrystalickou fázi byly nahrazeny čarami, jejichž vzdálenost ve směrech [110] a [112] velmi dobře odpovídá povrchu mědi Cu (111). Difraktogramy čistého povrchu jsou vidět na obrázku 3.8. Přítomnost Kikuchiho linií ukazuje, že se jedná o opravdu kvalitní povrch.

Obr. 3.7 – XPS spektra vzorku před a po čištění



Obr. 3.8 – Difraktogramy čistého povrchu vzorku



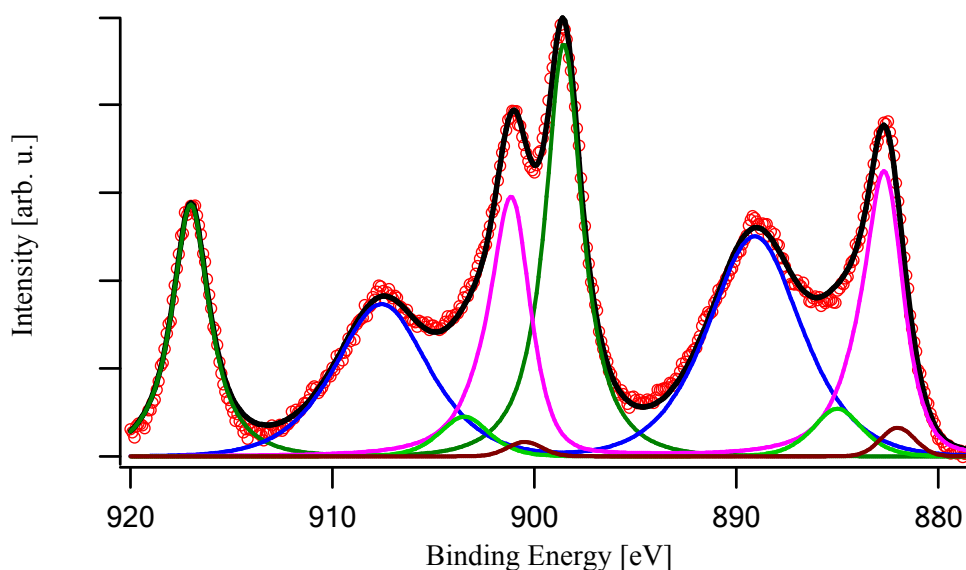
## 4 Výsledky

### 4. 1. – Studium metodou XPS

#### 4. 1. 1. – Depozice ceru

1. vrstva ceru byla napařována v atmosféře  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa  $O_2$  po dobu 30 minut, při teplotě vzorku  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Následně byl vzorek ohříván ve stejné atmosféře a teplotě po dobu 25 minut, aby došlo k dostatečné oxidaci ceru. V XPS spektrech Ce 3d je patrný pokles plochy dubletů odpovídajících  $Ce^{3+}$ . Následující tři vrstvy byly napařovány stejným způsobem. XPS spektra Ce 3d se během této fáze experimentu prakticky nezměnila.

Obr. 4.1 - XPS spektrum Ce 3d po depozici ceru

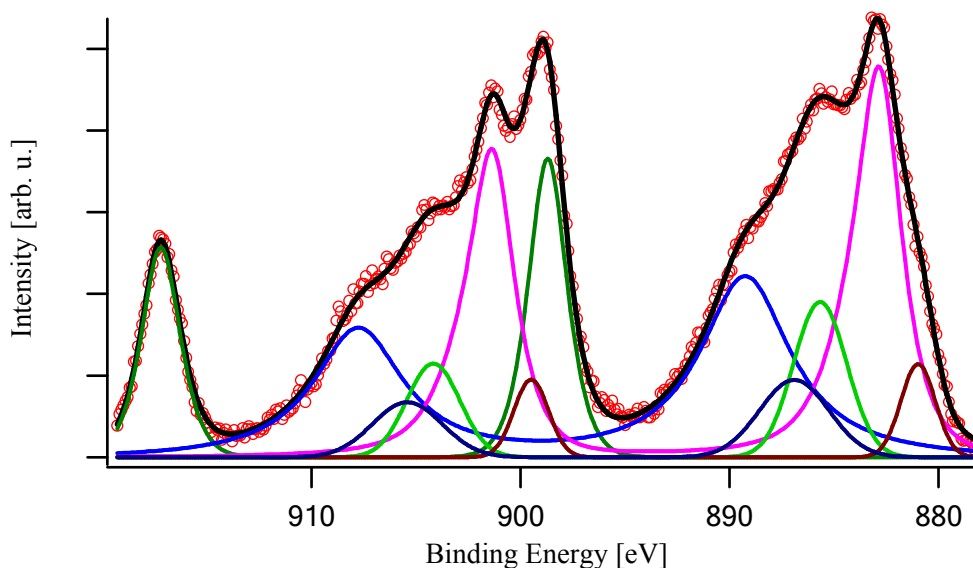


#### 4. 1. 2. – Depozice cínu

Spektrum Ce 3d se výrazně změnilo až po první depozici cínu. Ta probíhala v UHV po dobu 8 min při pokojové teplotě vzorku. Nejvýraznější změnou je pokles plochy dubletů  $f$  a  $f'$ , a naopak zvětšení dubletů náležejících  $Ce^{3+}$ . Cín totiž na povrchu vytvoří oxid, a to odebráním atomů kyslíku z  $CeO_2$ . Ve spektru Ce 3d se toto projeví jako částečná redukce na  $Ce_2O_3$ .

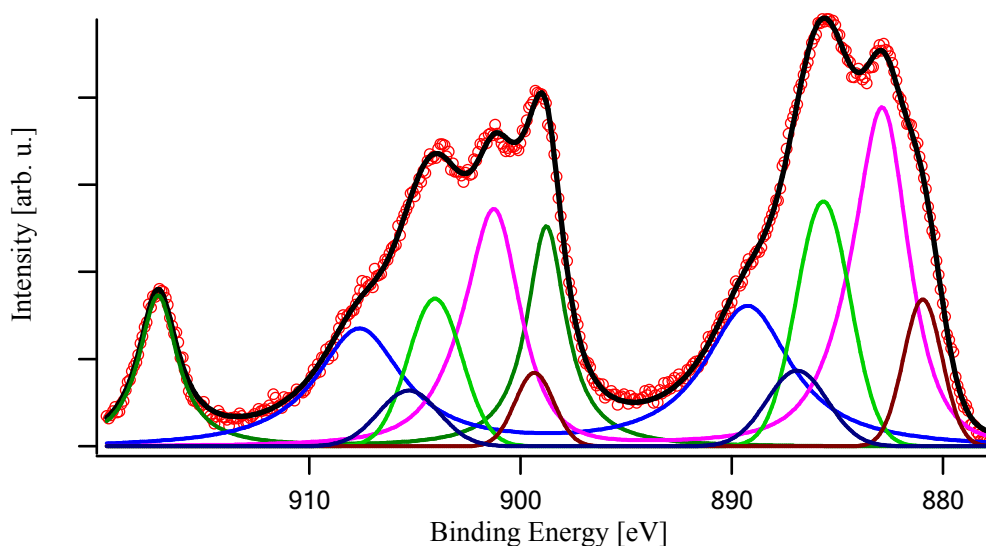
Další výraznou změnou je pak vznik nového dubletu, který patří povrchové slitině  $Ce(Sn)^+$ . Ve spektru Sn 3d se nachází pouze jeden výrazný dublet, patřící cínu ve formě oxidu. Obě spektra se po ohřevu na  $280\text{ }^\circ\text{C}$  výrazněji nezměnila.

Obr. 4.2 - XPS spektrum Ce 3d po depozici cínu



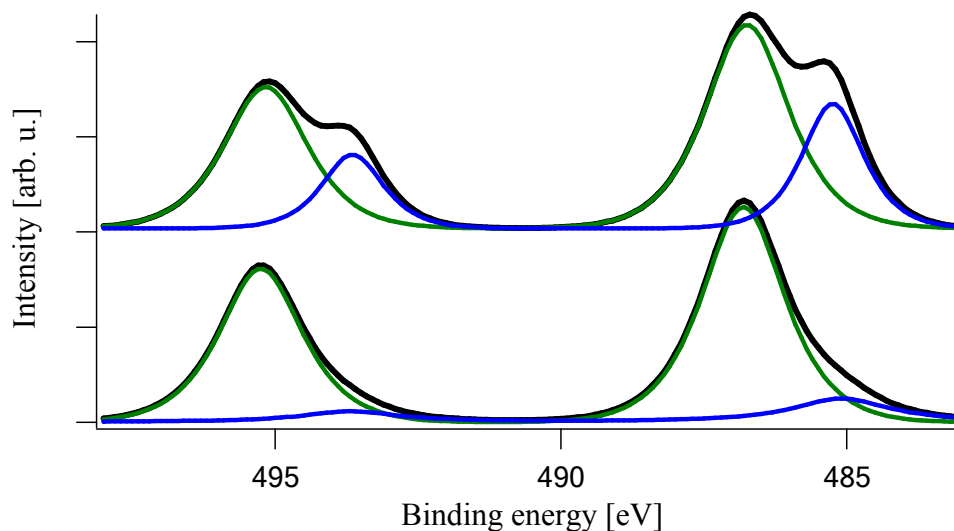
Obě spektra se změnila i po druhé depozici cínu. Ta v tomto případě probíhala po dobu 16 min. při teplotě vzorku 260 °C. Ve spektru Ce 3d nadále poklesly dublety  $f$  a  $f'$  a zvětšily se dublety  $f^0$  a  $f'$  patřící  $Ce^{3+}$ . Cín tedy nadále redukoval oxid ceru.

Obr. 4.3 – XPS spektrum Ce 3d po druhé depozici cínu



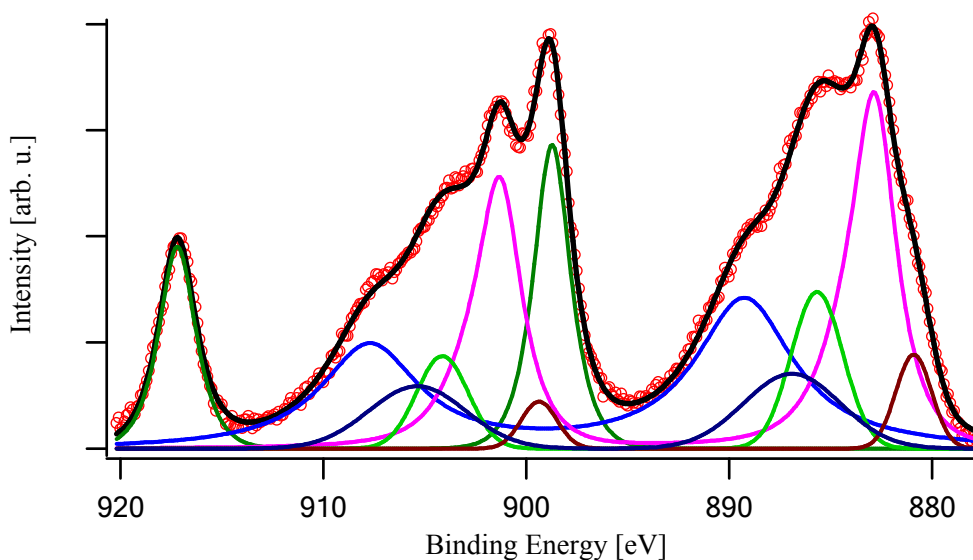
Ve spektru Sn 3d se objevil výrazný dublet patřící kovové formě cínu (v obrázku 4.4 vyznačený modrou barvou). První zoxidovaná vrstva cínu totiž pravděpodobně brání dalšímu kontaktu deponované vrstvy s podkladem a odebíráním atomů kyslíku z ceroxidu. Cín se tedy nemohl zoxidovat a tvořil na povrchu kovové clustery. K podobnému efektu mohlo dojít i vlivem takového ochuzení povrchové vrstvy ceroxidu o kyslík, že již další oxidace deponovaného cínu nebyla možná.

**Obr. 4.4 - XPS spektra Sn3d po první a druhé depozici cínu**



Po ohřevu v UHV na 300 °C se spektra opět výrazně nezměnila. Pak byl ale vzorek po dobu 20 minut ohříván na teplotu 250 °C v atmosféře  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa  $O_2$ . Tím se do systému dostalo dostatečné množství kyslíku pro oxidaci. Ve spektru Sn 3d zmizel dublet kovové formy cínu, protože došlo k jeho dooxidování. Ve spektru Ce 3d došlo ke vzrůstu dubletů  $f$  a  $f''$  a k poklesu  $f^{\prime}$  a  $f'$  dubletů  $Ce^{3+}$ . Došlo tedy i k dooxidování ceroxidu.

**Obr. 4.5 - XPS spektrum Ce 3d po ohřevu v  $O_2$**

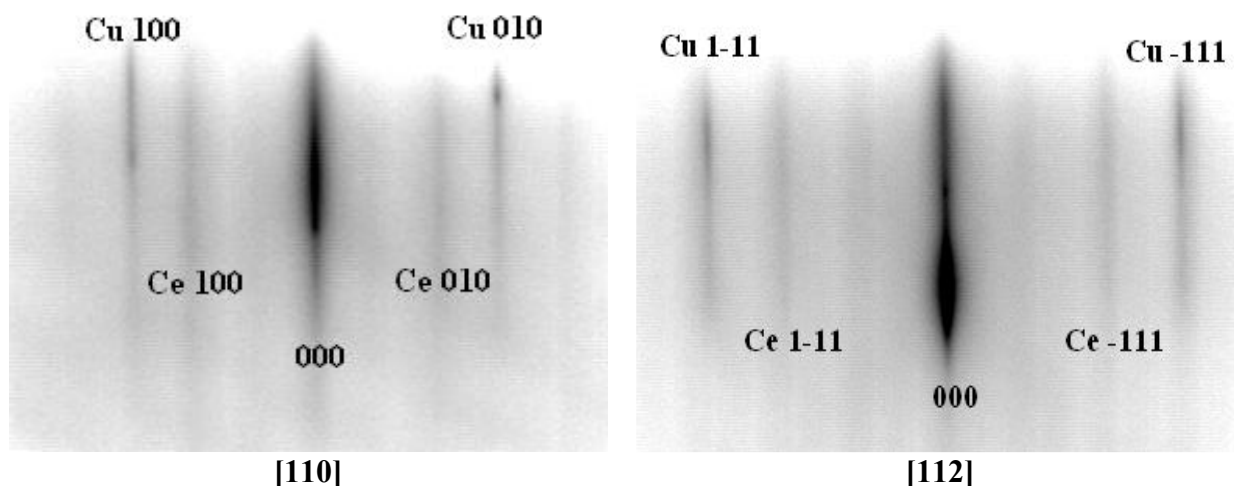


## 4. 2. – Studium metodou RHEED

### 4. 2. 1. – Depozice ceru

Na vzorek byly postupně deponovány celkem čtyři vrstvy oxidu ceru a jednou byla provedena následná oxidace v kyslíku. Během jednotlivých experimentálních kroků byl vzorek pozorován metodou elektronové difrakce. Ve všech případech se podařilo získat ostrý difrakční obrazec, který byl poté zpracován pomocí programu AdiTif, který umožňuje přesné měření vzdáleností difrakčních stop a tím i přesné vyhodnocení mřížového parametru zkoumaných materiálů. Na obrázku 4.6 jsou difraktogramy získané po prvním napaření ceru, a to včetně vyznačených příslušných difrakčních stop ceru a mědi. Poměr vzdáleností těchto stop od centrální stopy velmi dobře odpovídá koeficientu akomodace 1,5. Je tedy vidět, že se skutečně dosáhlo epitaxního růstu ceroxidu.

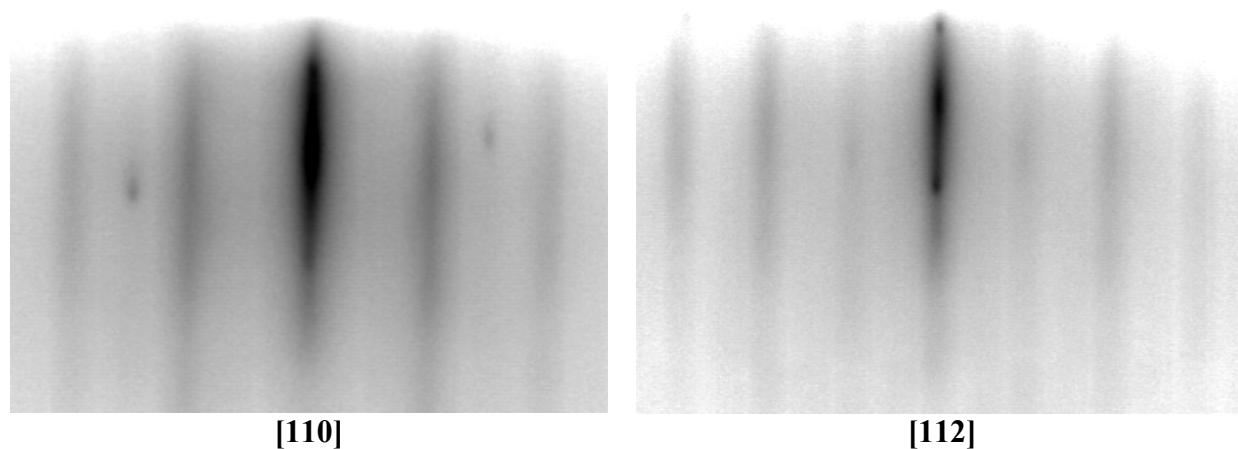
Obr. 4.6 – Difraktogramy po první depozici ceru



Interpretace pozorovaných difraktogramů ukázala, že vrstva oxidu ceru má kubickou plošně centrovanou mříž odpovídající struktuře fluoritu s tabulkovou hodnotou mřížového parametru  $a=5,41 \text{ \AA}$  a (111) epitaxní rovinou rovnoběžnou s povrchem substrátu. Na difraktogramech je vidět silná difrakční stopa patřící mědi Cu [100] a Cu [010]. Ta ale postupně během experimentu slábla, zatímco stopa oxidu ceru sílila. Na obrázku 4.7 jsou difraktogramy získané po napaření čtvrté vrstvy oxidu ceru. Na nich už je ve směru [110] stopa oxidu ceru zcela dominantní – ze stopy mědi zbyly pouze tečky na každé straně. RHEED je totiž silně povrchovou metodou. Použitý elektronový svazek proniká jenom do hloubky několika povrchových atomových vrstev, a v tomto případě už nepronikal dost hluboko na to, aby substrát poskytl silnou difrakční stopu.

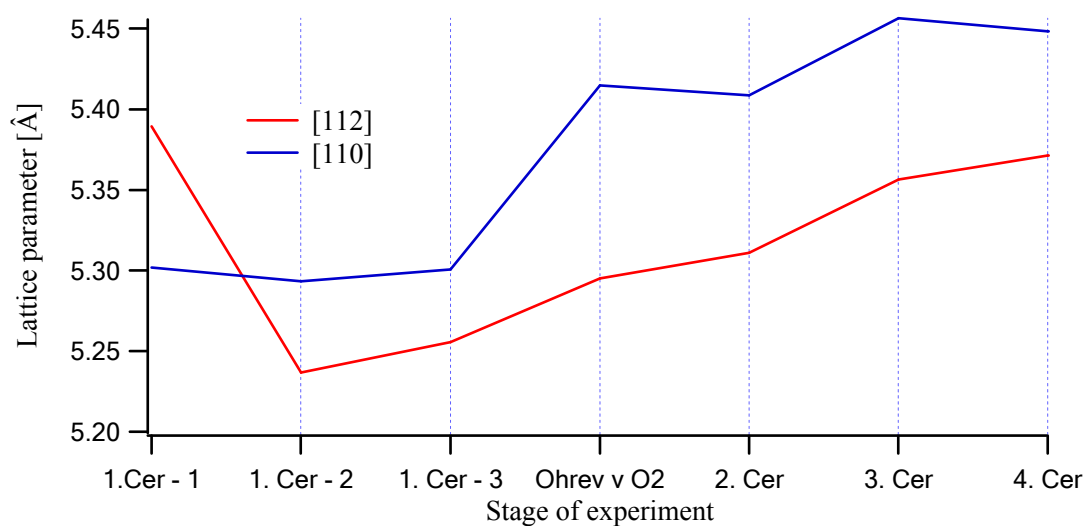


**Obr. 4.7 – Difraktogramy po čtvrté depozici ceru**



Na obrázku 4.8 je znázorněn vývoj mřížového parametru oxidu ceru. Zvlášť jsou zobrazena data ze směru [110] a [112]. Po napaření první vrstvy došlo nejdříve k relaxaci povrchu, jak je vidět na poklesu ve směru [112]. Po napařování dalších vrstev ale docházelo k postupnému růstu mřížového parametru. S tloušťkou vrstvy totiž roste objemový charakter vzorku, tedy i mřížový parametr se bude blížit objemové hodnotě. Ta je podle [4] pro oxid ceru 5,41 Å.

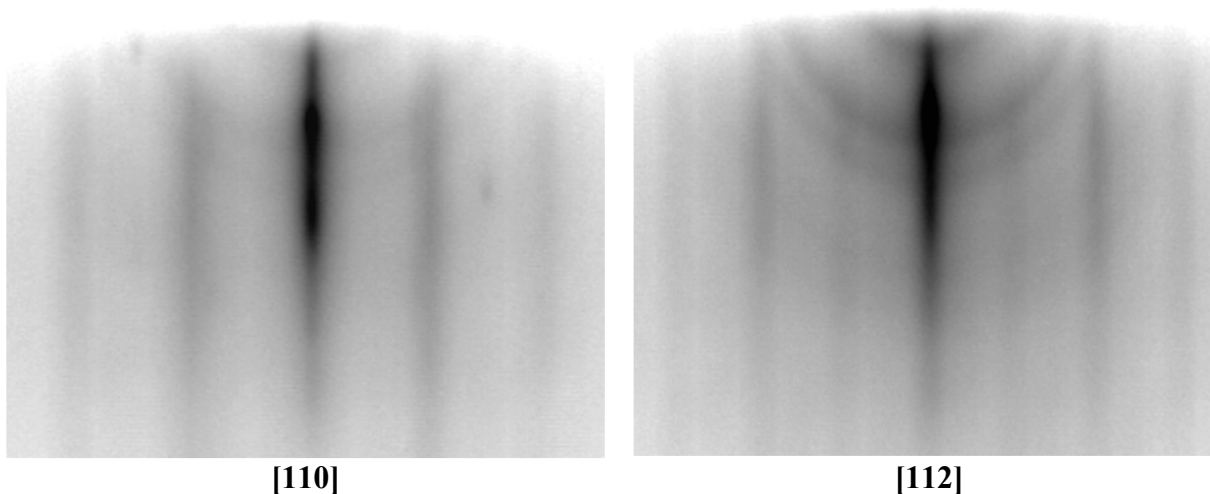
**Obr. 4.8 - Vývoj mřížového parametru oxidu ceru**



#### 4.2.2 – Depozice cínu

Po depozici cínu bylo stále možno pozorovat epitaxní vrstvu ceru a kruhy odpovídající polykrystalické fázi oxidu cínu (obrázek 4.8). Další depozice cínu vedla k růstu kovových orientovaných klastrů, které se na difrakčních obrazcích projeví formou dalších bodových difrakčních stop. Na zpracování těchto dat se stále pracuje, a budou předmětem dalšího výzkumu.

**Obr. 4.8 – Difraktogramy po depozici cínu**



## 5 Závěr

Vakuovým napařováním se podařilo vytvořit velmi kvalitní epitaxní vrstvu  $\text{CeO}_2$  na substrátu mědi Cu (111). Difrakční obrazce odpovídají struktuře typu sfaleritu s kubickou plošně centrovanou mříží a koeficientem akomodace 1,5. Mřížový parametr oxidu ceru byl v počátečních stádiích růstu vrstvy komprimován a rostl společně s tloušťkou vrstvy až k tabulkové hodnotě  $a = 5,41 \text{ \AA}$ .

Deponovaná vrstva se skládala téměř výhradně z ceru v oxidačním stavu  $\text{Ce}^{4+}$ . Cer se ale velmi snadno redukoval do stavu  $\text{Ce}^{3+}$  napařením vrstvy cínu, a poté opět oxidoval napuštěním kyslíku za zvýšené teploty. K velmi důležitým poznatkům patří, že se na rozhraní cer/cín vytváří povrchová slitina, která dává ve spektrech Ce 3d vzniknout novému stavu (označen ve spektrech jako  $\text{Ce}(\text{Sn})^{+}$ ). Systém dále při ohřevu na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  nevykazoval žádné chemické ani morfologické změny.

Výsledky měření vypadají slibně a vyžadují další a podrobnější výzkum.

## 6 Literatura

- [1] Trovarelli A.: *Caaylysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, ISBN 1-86094-299-7
- [2] Eckertová L.; Frank L.: *Metody analýzy povrchů – elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia, Praha, 1996
- [3] Smola B.: *Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1986
- [4] F. Šutara, M. Cabala, L. Sedláček, T. Skála, M. Škoda, V. Matolín, K.C. Prince, V. Chab: *Epitaxial growth of continuous CeO<sub>2</sub>(111) ultra-thin films on Cu(111)*, Thin Solid Films (2007), doi: 10.1016/j.tsf.2007.11.013
- [5] V. Matolín, J. Libra, I. Matolínová, V. Nehasil, L. Sedláček, F. Šutara: *Growth of ultra-thin cerium oxide layers on Cu(111)*, Applied Surface Science (2007), doi: 10.1016/j.apsusc.2007.07.010