

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Filip Dvořák

Příprava tenkých vrstev CeO_2 a jejich charakterizace metodou rastrovací tunelové mikroskopie (STM)

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Josef Mysliveček, Ph.D.

Konzultant: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Studijní program: Obecná fyzika

2008

Poděkování: Na prvním místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce, RNDr. Josefovi Myslivečkovi, Ph.D, za jeho správné vedení mé práce a za všechny rady, které mi pomohly při zpracování výsledků práce. Zároveň bych rád velice poděkoval Prof., DR, Klaus-Dieterovi Schierbaumovi za poskytnutí možnosti, provést experimentální měření v jeho laboratoři na Univerzitě Heinricha Heineho v Düsseldorfu a Mgr. Miloši Cabalovi za obrovskou pomoc při měření v Düsseldorfu. Dále bych rád poděkoval Prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za jeho pomoc spojenou s organizováním pracovní cesty do Düsseldorfu. Nakonec bych rád poděkoval své rodině za podporu mého studia.

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

V Praze dne

Filip Dvořák

Obsah

1. Úvod	5
1.1 Vlastnosti CeO ₂	5
1.2 Metoda STM.....	5
1.3 Modelový systém pro měření v STM.....	6
1.4 Cíle práce	6
2. Rastrovací tunelový mikroskop (STM).....	7
2.1 Princip STM.....	7
2.2 Realizace STM.....	8
3. STM studium vrstvy CeO ₂ na Cu(111).....	9
3.1 Vzorek připravený „ex situ“	9
3.2 Vzorek připravený „in situ“	10
3.2.1 Čištění vzorku	10
3.2.2 Depozice CeO ₂	11
3.3 Shrnutí experimentu.....	14
4. Konstrukce nízkoteplotního STM.....	15
4.1 Aparatura STM.....	15
4.2 Současný stav projektu.....	15
5. Závěr.....	19
6. Literatura.....	20

Název práce: Příprava tenkých vrstev CeO₂ a jejich charakterizace metodou rastrovací tunelové mikroskopie (STM)

Autor: Filip Dvořák

Katedra: Katedra fyziky povrchu a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Josef Mysliveček, Ph.D.

e-mail vedoucího: josef.myslivecek@mff.cuni.cz

Abstrakt: Oxidy ceru jsou široce využívány v katalýze, v chemických senzorech a nově v palivových článcích. Oxidy ceru jsou zajímavé díky své vysoké reaktivitě, která je spojena s povrchovými defekty v podobě kyslíkových vakancí. Lokální vlastnosti povrchů (kyslíkové vakance, aktivní pozice) lze studovat metodou STM. Studium povrchu CeO₂ metodou STM znesnadňuje nízká elektrická vodivost CeO₂. Možným řešením je příprava tenké vrstvy CeO₂ nanesené na kovovém substrátu (tzv. modelového systému, který se vlastnostmi blíží reálnému povrchu monokrystalu CeO₂). V předkládané práci jsme studovali modelový systém CeO₂/Cu(111). Práce je součástí projektu zavedení systematického studia modelových katalyzátorů pomocí metody STM ve skupině fyziky povrchů. V rámci projektu měla práce dvě části, první z nich byla konstrukce nízkoteplotního STM a druhou bylo zkušební měření modelového systému CeO₂/Cu(111) v STM. Připravili jsme vzorek „ex-situ“ a „in-situ“ a pomocí metody STM jsme studovali jejich povrchy. Výsledky ukázaly, že modelový systém připravený „ex-situ“ si po přenosu vzduchem nezachová svoji uspořádanost a stechiometrii. Na vzorku připraveném „in-situ“ jsme pozorovali jeho oxidaci a růst neuspořádaného CeO₂.

Klíčová slova: CeO₂, STM, tenká vrstva, modelový systém, Cu(111)

Title: Preparation of thin CeO₂ films and their characterization with scanning tunneling microscopy (STM)

Author: Filip Dvořák

Department: Department of Surface and Plasma Physics

Supervisor: RNDr. Josef Mysliveček, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: josef.myslivecek@mff.cuni.cz

Abstract: Cerium oxides are widely used in catalytic applications, chemical sensors and newly in fuel cells. Cerium oxides are used because of their high reactivity which is related with surface defects like oxygen vacancies. Local features of surface (oxygen vacancies, active positions) could be studied by the STM. Study of CeO₂ surface by the STM is difficult because of low electric conductivity of CeO₂. It could be solved by preparation of thin CeO₂ film on metal substrate (so-called model system which closed to real surface of CeO₂). In our work we have studied a model system of CeO₂/Cu(111). The work is a part of a project which will establish systematic study of model catalyst by STM in our group of surface physics. The work has two parts. The first one is construction of low temperature STM and the second one is a test measurement of model system CeO₂/Cu(111). We have prepared an “ex-situ” sample and an “in-situ” sample and we have studied them by the STM. The results have shown that after transportation of the sample prepared “ex situ” trough the air the surface of sample lost his ordered and stoichiometric character. We have observed a non-ordered growth of CeO₂ and an oxidation on the sample which was prepared “in situ”.

Key words: CeO₂, STM, thin layer, model system, Cu(111)

Kapitola 1

Úvod

1.1 Vlastnosti CeO₂

Oxid ceru nachází využití v mnoha aplikacích zabývajících se katalýzou (např. trojcestná katalýza výfukových plynů u spalovacích motorů) a také v detektorech plynů. S dalším jeho uplatněním se počítá v nastupujících nových technologiích při konstrukci palivových článků a produkci vodíku [1].

V aplikacích se využívá specifické vlastnosti ceru vázat, přenášet nebo uvolňovat kyslíkové ionty. Vznik kyslíkových vakancí v CeO₂ je umožněn přenosem elektronů z O²⁻ do neobsazených orbitalů 4f dvou sousedních atomů Ce. Při odchodu ze své mřížkové pozice za sebou atom kyslíku zanechá dva elektrony, které se pevně lokalizují na dva sousední atomy ceru. Dojde tak ke změně Ce⁴⁺ na Ce³⁺ [2]. Povrchové kyslíkové vakance jsou příčinou reaktivity povrchu ceru, může zde například docházet k vazbě, disociaci nebo oxidaci adsorbátů. Povrchové defekty (kyslíkové vakance) oxidů ceru mohou vznikat dvojím způsobem. Buď se jedná o intrinsické defekty, které vznikají např. žháním oxidu ceru ve vakuu, nebo o extrinsické defekty vznikající důsledkem dopování ceru jiným kovem [1]. Znalost rozložení a struktury povrchových vakancí je důležitou oblastí k výzkumu oxidů ceru a jejich reaktivity. Tuto problematiku lze velmi dobře experimentálně studovat pomocí metody rastrovací tunelové mikroskopie (STM) [3].

1.2 Metoda STM

Rastrovací tunelová mikroskopie (metoda i zařízení se označují shodně z anglického - *Scanning tunneling microscopy* respektive *microscope* - STM) patří k nejmladším metodám studia povrchů látek. Tato metoda pracuje na principu kvantověmechanického tunelového jevu. STM zobrazuje povrch s atomárním rozlišením. Jedná se o lokální metodu studia povrchů, která umožňuje studovat jednotlivé atomy na povrchu, povrchové defekty a rekonstrukce. Pomocí STM lze také provádět tunelovou spektroskopii (STS - *Scanning tunneling spectroscopy*), která se používá ke studiu lokálních elektronických vlastností povrchu: hustoty elektronových stavů a výstupní práce [4].

1.3 Modelový systém pro měření v STM

Metodu STM lze použít jen na materiály s dostatečnou objemovou elektrickou vodivostí. Elektrická vodivost CeO_2 za pokojové teploty je pro jeho studium metodou STM nedostačující. Jedním z možných řešení je studovat CeO_2 pomocí STM za vyšší teploty ($300\text{ }^\circ\text{C}$ - $400\text{ }^\circ\text{C}$), kdy dojde k zvýšení iontové vodivosti CeO_2 [3]. Dalším z možných řešení je příprava tzv. modelového systému. Jedná se o tenkou vrstvu CeO_2 nanesenou na kovovém substrátu, která se vlastnostmi blíží k povrchu monokrystalu. Metodou STM byly již studovány modelové systémy CeO_2 na Pt(111) [6] a [7], Re(0001) [8], Ru(0001) [9] a na Au(111) [10], [11]. Výsledky získané u nás ve skupině ukazují, že dobrým kandidátem na růst uspořádané a stechiometrické vrstvy je systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$. U tohoto modelového systému se vzhledem k výhodnému poměru mřížkových konstant CeO_2 a Cu (1,50) očekává, že systém poroste bez vnitřního pnutí. V rámci studia povrchů integrálními metodami (LEED a XPS) se již podařilo ověřit uspořádanost a stechiometrii systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ [5]. Nedávno jiná skupina publikovala studii systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ pomocí STM [12]. Skupina zvolila od nás odlišný způsob postupu při přípravě vzorku, nepodařilo se jim však v rámci studia metodou STM docílit uspořádaného růstu $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$.

1.4 Cíle práce

Cílem práce je přispět k zavedení systematického studia modelových katalyzátorů pomocí metody STM ve skupině fyziky povrchů. V rámci tohoto projektu má práce dvě části. První částí je konstrukce nízkoteplotního STM. Druhou částí práce je provést zkušební STM měření na systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$, který je v rámci projektu studia modelových katalyzátorů prvním studovaným systémem v naší skupině.

Kapitola 2

Rastrovací tunelový mikroskop (STM)

2.1 Princip STM

STM využívá elektronů tunelujících potenciálovou bariérou mezi ostrým kovovým hrotem a vodivým povrchem. Velikost tunelového proudu mezi dvěma elektrodami lze aproximovat vztahem:

$$I = U A(U) \exp\left[-2s\sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}\right],$$

kde s je vzdálenost elektrod, Φ je střední výška bariéry, m hmotnost elektronu, U napětí mezi elektrodami, $\hbar = h/2\pi$, kde h je Planckova konstanta a $A(U)$ vyjadřuje závislost tunelového proudu na napětí, která je dána elektronovou strukturou vzorku [4]. Typické parametry STM jsou: tunelový proud 1 nA, napětí mezi hrotem a vzorkem 1 V a vzdálenost hrotu od vzorku 1 nm. Pohyb hrotu je realizován pomocí napětím ovládaných piezokeramických měničů, jejichž citlivost se pohybuje v řádu jednotek nanometrů na 1 V.

Obraz povrchu lze získat ze závislosti tunelového proudu na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem. Zapojením zpětné vazby regulujeme vzdálenost hrotu a vzorku tak, aby byl tunelový proud konstantní (hrot kopíruje povrch vzorku). Změny řídicího napětí na piezoměniči při rastrování hrotu nad vzorkem jsou pak použity k zobrazení povrchu (mód CCM - constant current mode). K zobrazení velmi hladkých povrchů lze pohybovat hrotem v jedné rovině nad vzorkem a měřit proud (mód CHM - constant height mode). V praxi se většinou používá módu CCM [4].

STM se může dále použít k tunelové spektroskopii (STS). Jedná se o lokální metodu studia povrchů, při které měříme v daném místě na povrchu vzorku voltampérovou charakteristiku tunelového kontaktu. Měříme-li zároveň i derivaci proudu podle napětí, odpovídá veličina $d \ln I / d \ln U$ hustotě elektronových stavů ve sledovaném bodě. STS měří lokální povrchovou elektronovou strukturu, detekuje obsazené i neobsazené elektronové stavy do vzdálenosti cca 5 eV od Fermiho meze [4].

2.3 Realizace STM

Konstrukce STM vyžaduje definovaný pohyb hrotem nad povrchem vzorku s krokem menším než $0,1 \text{ \AA}$ a s šumem na úrovni menší než $0,1 \text{ \AA}$. Definovaný pohyb hrotu je realizován pomocí piezokeramických měničů, které se kontrolovaně deformují v závislosti na napětí, jež je na ně přiloženo. Rozšířené jsou například trubkové měniče z polykrystalických materiálů, jako je $[\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3]$ - PZT či bárium titanát [4]. Hroty do STM se vyrábějí z wolframových drátků, které se elektrochemicky leptají v NaOH. Poloměr křivosti používaných hrotů je menší než 100 nm [13].

STM je velmi citlivé na okolní mechanické rušení. Tlumení mechanických otřesů se řeší zavěšením mikroskopu do pružinových závěsů s rezonanční frekvencí $\omega_0 \approx 1 \text{ Hz}$. Vlastní mikroskop odpovídá oscilátoru s rezonanční frekvencí $\omega_1 \approx 1 \text{ kHz}$. Při sériovém zařazení těchto dvou oscilátorů odpovídá úroveň tlumení vnějších mechanických otřesů $(\omega_1/\omega_0)^2 \approx 10^6$ [14].

Před začátkem vlastního měření tunelového proudu mezi hrotem a vzorkem je třeba hrot bez vzájemné kolize hrubě přiblížit k vzorku (ze vzdálenosti asi 1 mm), na vzdálenost, kdy už bude další pohyb hrotu realizován piezokeramickým měničem. Hrubé přiblížení může být realizováno různými způsoby, např. pomocí mikrometrických šroubů nebo lineárních piezokeramických motorů (*Inchworm*[®] [15]), ve většině případů je však realizováno pomocí inerciálního posuvu, například v podobě tzv. *Beetle STM* [16].

Kvalitní měření s atomárním rozlišením lze pomocí STM dosáhnout pokud vzájemný teplotní drift hrotu a vzorku je po dobu měření zanedbatelný. V STM pracujícím při pokojové teplotě se teplotní drift typicky pohybuje okolo 1 nm/min . K minimalizaci teplotního driftu se používá dvou metod. První z nich je řízení STM na bázi digitálního signálního procesoru, který sleduje teplotní drift a průběžně na něj provádí korekci. Druhou metodou je nízkoteplotní STM, které je chlazeno průtokovými či lázněovými kryostaty např. na dusíkovou teplotu (77 K). V chlazeném a izolovaném systému se mikroskop nachází v blízkosti teplotní rovnováhy a teplotní drift se tak stává zanedbatelným. Vzhledem k nutnosti udržet povrch vzorku po celou dobu měření definovaný se STM provozuje v ultravysokém vakuu (UHV).

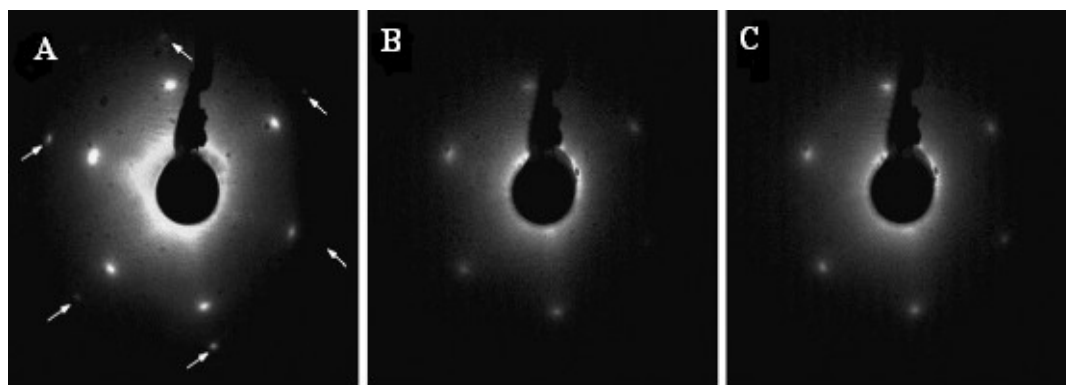
Kapitola 3

STM studium vrstvy CeO₂ na Cu(111)

Zkušební měření morfologie systému CeO₂/Cu(111) proběhlo v rámci projektu mezinárodní akademické výměny ČR - SRN. Studium systému bylo provedeno na STM zkonstruovaném a provozovaném Prof. K. Schierbaumem v jeho laboratoři na Univerzitě Heinricha Heineho v Düsseldorfu. Funkce STM byly řízeny softwarem firmy RHK technology® [17]. Výsledky měření byly vyhodnoceny pomocí softwaru Gwyddion [18]. Byly studovány dva vzorky, jeden připravený „ex situ“ a druhý „in situ“. Tlak v komoře STM se po celou dobu měření pohyboval v řádu 10⁻¹⁰ mbar. Tunelové napětí bylo přivedeno na vzorek.

3.1 Vzorek připravený „ex situ“

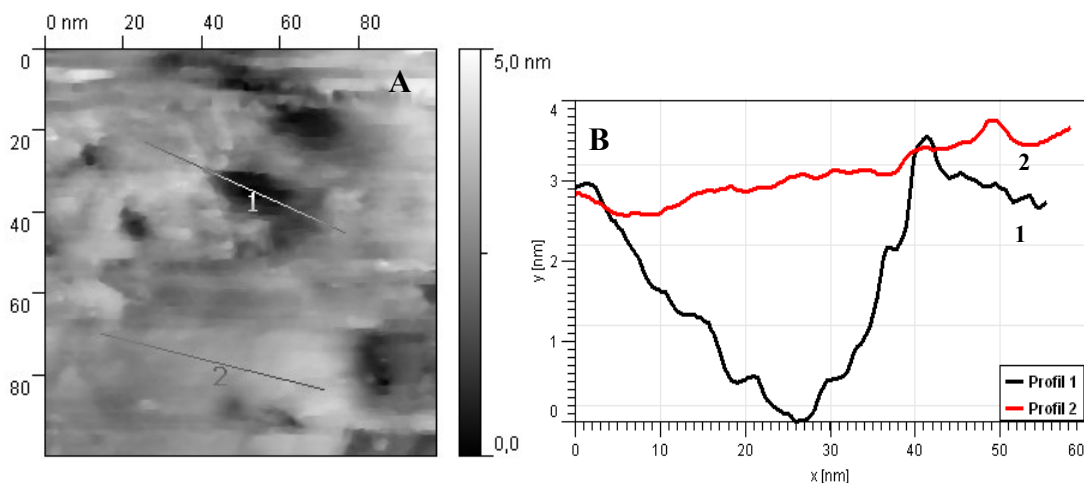
Vzorek byl připraven v laboratoři skupiny fyziky povrchů. CeO₂ rostl epitaxně na povrchu substrátu Cu(111) při teplotě 250 °C v kyslíkové atmosféře o tlaku 5×10⁻⁷ mbar. Uspořádanost připravené tenké vrstvy byla zkontrolována metodou LEED (*Low energy electron diffraction*), příklad difrakčního obrazce připravené tenké vrstvy je na obr. 1. Stechiometrie vrstvy byla ověřena metodou XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) [5].



Obr. 1 - LEED obrazce při energii elektronů 98 eV pro různá pokrytí CeO₂/Cu(111): A) neúplná monovrstva (ML) B) 2,5 ML C) 5 ML. Šípky označují slabou stopu Cu(111) 1×1 . Obrázek převzat z [5].

Následně byl vzorek vyjmut na vzduch a převezen do laboratoře Prof. K. Schierbauma, kde byl vložen k měření do STM. Před měřením byl

odplyňován na 120°C spolu s komorou STM. Změřenou topografii povrchu tenké vrstvy CeO₂/Cu(111) připravené „ex situ“ znázorňuje obr. 2A.



Obr. 2 - A) Znárodnění topografie povrchu vzorku připraveného „ex situ“ při napětí 2.51 V a proudu 0,95 nA. B) Profily výškových řezů vyznačených přímkami v A.

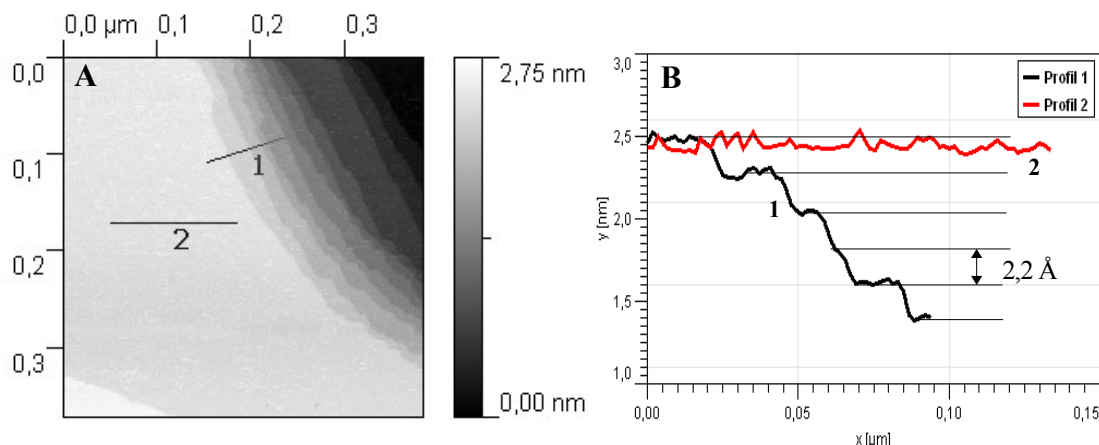
Z topografie vzorku je vidět, že povrch vzorku byl neuspořádaný s prohlubněmi o hloubce asi 3 nm a s celkovou drsností vyhodnocenou programem Gwyddion [18] asi 5,5 Å. Měření ukázalo, že vyjmutí vzorku na vzduch a jeho následné odplyňování ve vakuu nezachová uspořádanost a stechiometrii povrchu.

3.2 Vzorek připravený „in situ“

Vzorek byl připravován v laboratoři Prof. K. Schierbauma. Nejprve bylo třeba vyčistit substrát Cu(111) a potom provést depozici CeO₂ „in situ“.

3.2.1 Čištění vzorku

Čištění vzorku probíhalo v cyklech, kdy se pravidelně střídalo odprašování ionty Ar⁺ a následný ohřev vzorku. Doba, po kterou v jednotlivých cyklech probíhalo iontové odprašování se pohybovala mezi 30 - 90 minutami. Iontový proud na vzorek byl v řádu 2–3 μA, urychlující napětí bylo 1 kV. Vzorek byl v každém cyklu ohříván po dobu 5 - 10 minut. Teplota, na kterou byl ohříván vzorek, byla zvyšována v každém dalším cyklu od 400°C až k 700°C. K měření teploty vzorku byl použit infračervený pyrometr. Čistý povrch substrátu Cu(111) je znázorněn na obr. 3A, jsou zde vidět atomární terasy. Z obr. 3B je patrná výška schodů mezi terasami asi 2,2 Å, což odpovídá výšce schodů Cu(111) 2,1 Å. Terasy jsou atomárně hladké, jejich drsnost je asi 0,5 Å.

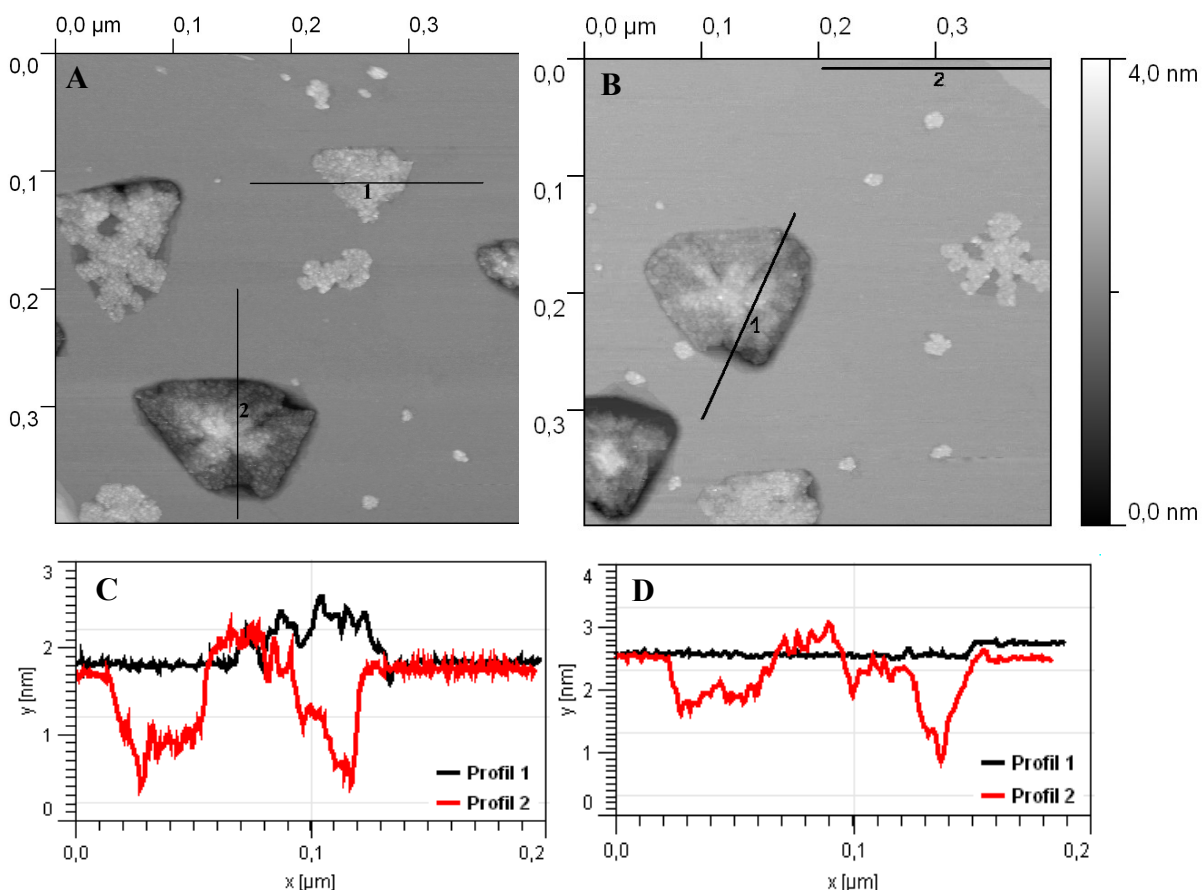


Obr. 3 - A) Topografie čistého povrchu Cu(111) při napětí 300 mV a proudu 0,54 nA. B) Profily výškových řezů podél vyznačených přímků v A. Výška schodů asi 2,2 Å.

3.2.2 Depozice CeO₂

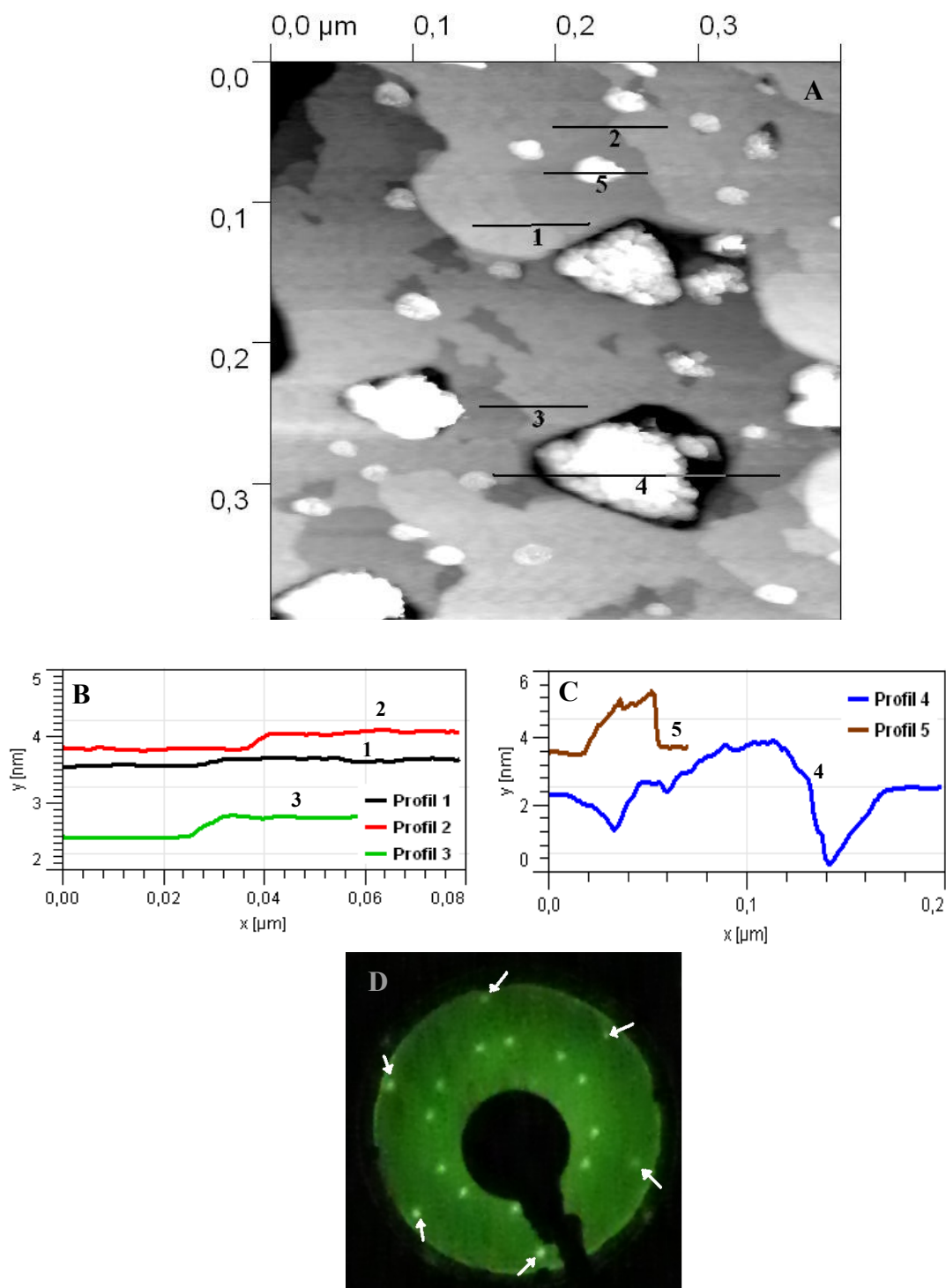
Po vyčištění povrchu mědi následovala depozice ceru. K depozici bylo použito elektronového vypařovačla s molybdenovým kelímkem. Růst vrstvy jsme sledovali metodami LEED a STM, metoda XPS nebyla k dispozici. Opakovali jsme cyklus následných kroků - depozice, kontrola vzorku metodou LEED, měření v STM. Napařování probíhalo v O₂ atmosféře o tlaku 5×10^{-7} mbar po dobu 5 minut, vzorek byl ohříván na teplotu maximálně 300°C.

Topografie povrchu Cu(111) z dvou různých míst po prvním cyklu depozice je zachycena na obrázcích 4A a 4B. Po prvním cyklu depozice se na povrchu substrátu objevily tři druhy útvarů. Prvním z nich byly prohlubně v povrchu Cu(111) o hloubce asi 1,5 nm, které měly přibližně trojúhelníkový tvar odpovídající symetrii povrchu Cu(111). Druhým útvarem byly neuspořádané 3D ostrůvky o výšce asi 2 nm, které narostly v prohlubních na povrchu Cu(111). Společné profily výškových řezů těmito útvary lze vidět na obr. 4C, D pod označením profil 2. Třetím útvarem, který se po první depozici objevil na povrchu, byly 2D ostrůvky vytvořené neuspořádaným materiálem o výšce asi 8 Å. Profil výškového řezu 2D ostrůvky je na obr. 4C označený jako profil 1. V místě měření byl povrch mědi hladký a téměř bez schodů. Schod objevující se na obr. 4B měl podle profilu výškového řezu na obr. 4D výšku asi 2 Å.



Obr. 4 - A), B) Topografie povrchu Cu(111) po prvním cyklu depozice CeO₂. Napětí A) 2 V B) 1,02 V a proud A) 0,41 nA B) 0,68 nA. C),D) Profily podél jednotlivých výškových řezů.

Topografie povrchu vzorku po dalších dvou cyklech depozice je zobrazena na obr. 5A. Při jejím srovnání s topografií vzorku po prvním cyklu depozice (obr. 4A, B) je vidět, že se na povrchu vzorku vytvořila neúplná monovrstva materiálu. Profily výškových řezů na obr. 5B ukazují, že se na povrchu kromě schodů o výšce 2 Å utvořily i schody o výšce 1 Å a 3 Å. Na povrchu se po další depozici zachovaly prohlubně a v nich vzniklé 3D ostrůvky. Tvar prohlubní stále přibližně odpovídá trojúhelníkové symetrii povrchu, jejich hloubka se zvýšila na asi 2 nm. Výška 3D ostrůvků v prohlubních dosáhla asi 3,5 nm. Profil výškového řezu prohlubněmi a v nich situovanými 3D ostrůvkami je na obr. 5C pod označením Profil 4. Z původních 2D ostrůvků se po další depozici staly 3D ostrůvky o výšce asi 2 nm. Profil výškového řezu nově vzniklým 3D ostrůvkem je na obr. 5C pod označením Profil 5. Difrakční LEED obrazec povrchu vzorku po depozici (obr. 5D) ukazuje, že na povrchu vzorku vznikla kromě Cu(111) další orientovaná struktura.



Obr. 5 - A) Kontrastně upravená topografie povrchu po dalších dvou cyklech depozice CeO_2 na substrát $\text{Cu}(111)$. Napětí 0,3 V a proud 0,38 nA. B), C) Profily výškových řezů podél přímk. D) LEED obrazec po depozici CeO_2 , při energii elektronů 73 eV, šipkami jsou vyznačeny stopy $\text{Cu}(111)$

Z porovnání difrakčních LEED obrazců povrchu vzorku připraveného „ex situ“ (obr. 1) a vzorku připraveného „in situ“ (obr. 5D) vyplývá, že deponovaná vrstva na vzorku „in situ“ neodpovídá uspořádané vrstvě CeO_2 .

Vzhledem k tomu, že povrch Cu(111) oxiduje již za pokojové teploty [19], domníváme se, že se na povrchu utvořila vrstva oxidované mědi. Náš názor podporuje fakt, že pro chování povrchu Cu(111) při oxidaci je typické vytvoření neúplné monovrstvy a trojúhelníkových prohlubní v povrchu [19]. Různá výška schodů je dána výškovým rozdílem mezi oxidovanou a neoxidovanou mědí, který je asi 1 Å [19]. Difrakční LEED obrazec oxidované mědi má složitou strukturu s velkým množstvím stop [19]. V našem případě difrakční LEED obrazec vykazoval několik desítek stop. Na obr. 5D jsou vidět vzhledem k nízké intenzitě většiny stop jen ty nejsilnější. Kvalitativní srovnání s LEED obrazcem oxidované mědi není možné vzhledem jeho velké složitosti.

Morfologie 2D ostrůvků (obr. 4A, B) je kvalitativně schodná s morfologií ostrůvků neorientovaného CeO₂/Au(111), která byla publikována v rámci práce [10]. Lze tedy usoudit, že 2D a 3D ostrůvky na povrchu vzorku odpovídají neorientovanému CeO₂ [10].

3.3 Shrnutí experimentu

Experiment provedený na vzorku „in situ“ ukázal, že metodu STM lze použít ke studiu neorientované vrstvy CeO₂ na Cu(111) o tloušťce minimálně do 3 nm. Na vzorku připraveném „ex situ“ ukázaly výsledky měření, že připravená uspořádaná a stechiometrická vrstva CeO₂ na Cu(111) si při kontaktu se vzduchem a odplyňování nezachová svou definovanost. V průběhu experimentu se nám nepodařilo docílit orientovaného růstu tenké vrstvy CeO₂ na Cu(111). Důvodem byla zřejmě nedostatečná možnost kontroly parametrů při přípravě vzorku (vypařovací rychlost, teplota vzorku). K úspěšné přípravě uspořádaného systému CeO₂/Cu(111) „in situ“ je třeba experiment zopakovat s lepší kontrolou parametrů.

Kapitola 4

Konstrukce nízkoteplotního STM

STM, jehož konstrukce probíhá ve skupině fyziky povrchů, bude sloužit k lokálnímu studiu vlastností modelových katalyzátorů, např. kyslíkových vakancí na povrchu systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$.

4.1 Aparatura STM

STM bude pracovat při dusíkové teplotě (77K). Nízká teplota je výhodná k minimalizaci teplotního driftu, který jinak znesnadňuje měření s vysokým rozlišením, popřípadě STS. STM bude řízeno pomocí digitálního signálního procesoru a bude pracovat na principu Beetle STM. Zakoupili jsme komerční měřící hlavu mikroskopu, SpS Createc, GmGH, SRN [20], která bude instalována na lázněový kryostat.

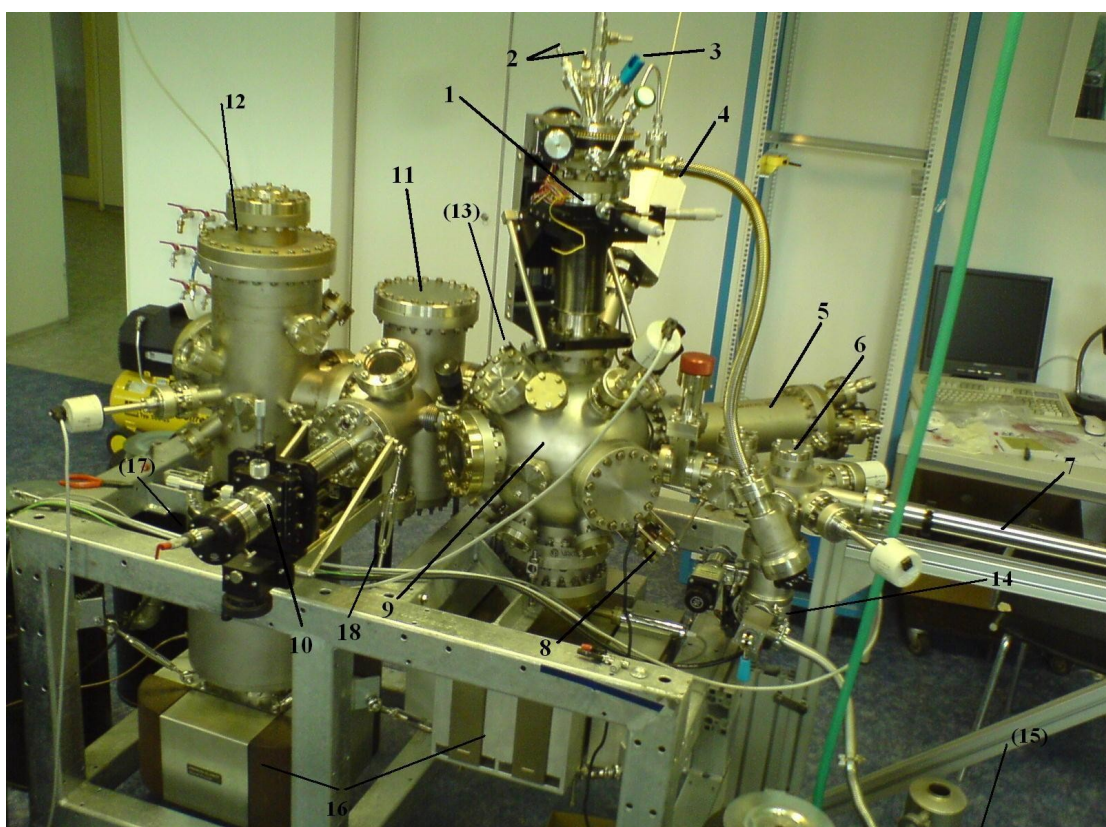
Aparatura STM je obsluhována pomocí systému manipulátorů. Jde o transfer, manipulátor pro přípravu vzorku, parkovací manipulátor a STM manipulátor. Manipulátory umožňují výměnu hrotů a vzorku v STM bez porušení vakua v aparatuře. Stejně tak je možná i kontrolovaná příprava vzorku „in situ“ a jeho charakterizace integrálními metodami (LEED, XPS, TDS - *Termo desorption spectroscopy*). Možnost kombinovat integrální a lokální metody studia povrchů je kvalitativním posunem v experimentálním studiu modelových systémů, umožňuje získat maximální dostupnou informaci o povrchu systému.

4.2 Současný stav projektu

V rámci bakalářské práce jsem sestavil vakuovou aparaturu pro STM, která je ukázána na obr. 6. V současnosti byla již aparatura vakuově testována a je připravena na instalaci lázněového kryostatu s mikroskopem. Dále jsem sestavil systém manipulátorů a ve vakuu jsem otestoval jeho funkčnost.

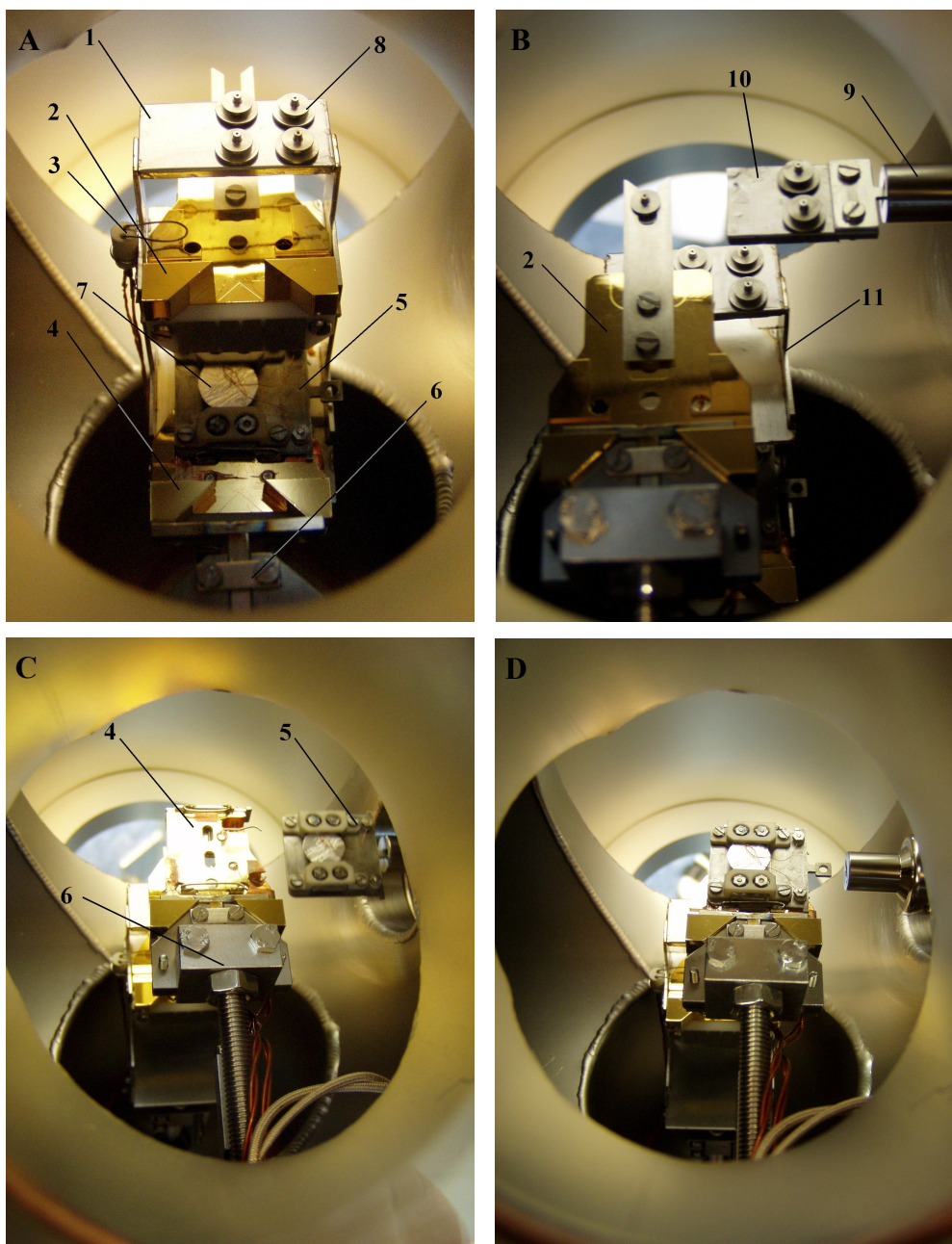
Vkládání vzorků a hrotů do aparatury je realizováno přes vstupní komoru pomocí transferu (obr. 6 - č. 7). Prostřednictvím transferu lze vzorek přesunout do přípravné komory a do komory STM. V přípravné komoře lze vzorek předat

manipulátoru na přípravu vzorku (obr. 6 - č. 1). Manipulátor pro přípravu vzorku je vybaven funkcemi umožňujícími ohřev vzorku a sledování parametrů při přípravě vzorku. K sledování teploty je manipulátor vybaven kontakty k termočlánu typu K instalovaném na držáku vzorku. Pro kontrolu depoziční rychlosti je na manipulátoru instalován křemenný krystal (QCM - *Quartz microbalance*). Pro definovanou dobu depozice je v přípravné komoře instalována pohyblivá clona vypařovadla. Ke kontrole chemického složení vzorku při přípravě je v současnosti k dispozici metoda AES (*Auger electron spectroscopy*).



Obr. 6 - Popis aparatury:

- | | |
|---|--|
| 1... manipulátor pro přípravu vzorku | 11...STM komora |
| 2... el. průchodky pro ohřev vzorku | 12...Komora LEED |
| 3... el. průchodky pro termočlánek | 13...Vypařovadlo (v obrázku není vidět) |
| 4... hmotnostní spektrometr | 14...Turbomolekulární vývěva |
| 5... AES | 15...Rotační olejová vývěva (v obrázku není vidět) |
| 6... vstupní komora | 16...Iontově sorpční vývěvy |
| 7... transfer pro vkládání vzorku a hrotů | 17...Sublimační vývěva |
| 8... clona | 18...Parkovací manipulátor |
| 9... přípravná komora | |
| 10...STM manipulátor | |



Obr. 7 - Systém manipulátorů.

- | | |
|---|----------------------|
| 1... úložiště hrotů | 6... manipulátor STM |
| 2... nástroj pro vkládání hrotů do STM | 7... vzorek |
| 3... očko pro žíhání hrotu | 8... hrot |
| 4... nástroj pro vkládání vzorků do STM | 9... transfer |
| 5... držák vzorku | 10...držák hrotů |
| | 11...parkoviště |

V komoře STM lze pomocí STM manipulátoru obsluhovat parkoviště pro hroty a vzorky (obr. 7). Z parkoviště je si možné vzít nástroj pro vkládání vzorku do STM a z transferu potom převzít vzorek a vložit jej do mikroskopu. V případě hrotů je možno pomocí manipulátoru STM ovládat nástroj pro vkládání hrotů do

STM, se kterým lze převzít hrot z transferu a vložit jej buď do mikroskopu, nebo do úložiště hrotů na parkovišti (obr. 7B). S parkovištěm lze vertikálně pohybovat pomocí parkovacího manipulátoru (obr. 6- č. 18).



Obr. 8 - Lázňový kryostat

V současnosti byla dokončena práce na řídicí elektronice mikroskopu. Dalším bodem projektu bude instalace STM na připravený lázněný kryostat (obr. 8) a následný test funkčnosti STM. V rámci testu dojde k zopakování experimentu s modelovým systémem $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$. Po úspěšném testu se plánuje další rozšíření aparatury o metody TDS a molekulové svazky, XPS, LEED.

Kapitola 5

Závěr

V rámci mé bakalářské práce jsem přispěl k projektu, který má zavést systematické studium modelových katalyzátorů pomocí nízkoteplotního STM ve skupině fyziky povrchů. Sestavil jsem a otestoval vakuovou aparaturu STM a systém manipulátorů. Aparatura je připravena na instalaci mikroskopu s lážňovým kryostatem. V rámci projektu akademické mezinárodní výměny ČR - SRN jsme v laboratoři Prof. K. Schierbauma v Düsseldorfu provedli zkušební měření systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$. Výsledky ukázaly, že měření metodou STM umožňuje zobrazit vrstvu CeO_2 o tloušťce minimálně 3 nm. V průběhu experimentu se nám nepodařilo docílit orientovaného růstu tenké vrstvy $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$, tak jako se to povedlo při přípravě vzorku „ex situ“ v naší skupině fyziky povrchů [5]. Důvodem bylo nedodržení přesných parametrů (teplota, depoziční rychlost) při přípravě vzorku podle [5]. V STM v Düsseldorfu nebylo možné parametry přesně kontrolovat. Experiment se systémem $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ bude zopakován v rámci testu funkčnosti námi konstruovaného STM, které bude mít možnost přesné kontroly parametrů při přípravě vzorků.

Literatura

- [1] Catalysis by ceria and related materials, edited by A. Trovarelli (Imperial College Press, London, 2002).
- [2] Skorodumova, N.V., Simak, S.I., Lundqvist, B.I., Abrikosov, I.A., Johansson, B., Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 166601.
- [3] Esch, F., Fabris, S., Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., Comelli, G., Rosei, R., Science 309 (2005) 752.
- [4] I. Ošťádal, P. Sobotík, sb. Metody analýzy povrchů, ed. L. Frank, J. Král, Academia (2002), s. 275-285.
- [5] Šutara, F., Cabala, M., Sedláček, L., Skála, T., Škoda, M., Matolín, V., Prince, K.C., Cháb, V., Thin Solid Films (2007), v tisku.
- [6] Schierbaum, K., Surf. Sci. 399 (1998) 29 - 38.
- [7] Berner, U.; Schierbaum, K., Phys. Rev. B 65 (2002) 235404.
- [8] Xiao, W., Quo, Q., Wang, E. G., Chem. Phys. Lett. 368 (2003) 527.
- [9] Lu, J.L., Gao, H.J., Shaikhutdinov, S., Freund, H.J., Surf. Sci. 600 (2006) 5004 - 5010.
- [10] Rodriguez, J.A., Ma, S., Liu, P., Hrbek, J., Evans, J., Pérez, M., Science 318 (2007) 1757.
- [11] Zhao, X., Ma, S., Hrbek, J., Rodriguez, J.A., Surf. Sci. 601 (2007) 2445 - 2452.
- [12] Wrobel, R., Suchorski, Y., Becker, S., Weiss, H., Surf. Sci. 602 (2008) 436 - 442.
- [13] Ibe, I.P., Bey, P.P., Brandow, Jr., S.L., Brizzolara, R.A., Burnham, N.A., DiLella, D.P., Lee, K.P., Marrian, C.R.K., Colton, R.J., J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 3570.
- [14] C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy (Oxford University Press, USA, 2007)
- [15] Inchworm[®], <http://www.npielectronic.com/> (citováno 29.5.2008).
- [16] Frohn, J., Wolf, J.F., Besocke, K., Teske, M., Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 1200.
- [17] RHK Technology[®], <http://www.rhk-tech.com/> (citováno 29.5.2008).
- [18] Český metrologický institut, <http://www.cmi.cz/> (citováno 29.5.2008).
- [19] Matsamoto, T., Bennet, R.A., Stone, P., Yamada, T., Domen, K., Bowker, M., Surf. Sci. 471 (2001) 225 - 245.
- [20] SPS - Createc GmbH, <http://www.atomic.manipulation.com/> (citováno 29.5.2008).