

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Jozef Krutel

## **Studium katalytických vlastností vrstev kobaltu a jeho oxidů**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Viktor Johánek Ph.D.

Konzultant: doc. RNDr. Václav Nehasil Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2022

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne.....

#### Podakovanie

V nie práve najľahšej dobe som po dlhých hodinách práce v laboratóriu, konzultáciách a tvorení práce na počítači dokončil svoju druhú prácu ktorá mi má priniesť titul Mgr. Za podporu po všetkých stránkach a trpezlivosť sa chcem poďakovať vedúcemu práce RNDr. Viktorovi Johánkovi Ph.D, vedúcemu laboratória doc. RNDr. Václavovi Nehasilovi Dr., za zhotovenie snímok SEM doc. RNDr. Karlovi Maškovi Dr. ako aj môjmu staršiemu kolegovi Mgr. Zdeňkovi Rafajovi za pomoc v laboratóriu.

Rovnako som rád za spoluprácu s kolegami z vedľajšej miestnosti kde prebiehal výskum komplementárny k môjmu - doc. Mgr. Josefovi Myslivečkovi Ph. D. a Vitali Uvarovi vďaka ktorým bola naša činnosť v čase dokončenia práce prijatá na publikáciu. Celá katedra KFPP bola pre mňa pokojným ale aj stimulujúcim prostredím a vynikajúcou súčasťou celej Karlovej univerzity ktorá ma k tomuto výsledku po pol desaťročia viedla.

Názov práce: Štúdium katalytických vlastností vrstiev kobaltu a jeho oxidov

Autor: Jozef Krutel

Katedra: Katedra fyziky povrchov a plazmy

Vedúci práce: RnDr. Viktor Johánek Ph. D.

E-mail vedúceho: viktor.johanek@mff.cuni.cz

Abstrakt: Skúmanie rôznych možností oxidácie objemovej polykristalickej vzorky kobaltu na prípravu povrchu  $\text{CoO}_x$ , charakterizácia tepelnej stability pripravených vrstiev v podmienkach UHV pomocou XPS a TDS, porovnanie so zmiešaným  $\text{CeO}_x/\text{CoO}_x$ . Chemická reaktivita - adsorpcia izotopicky značeného CO na  $\text{CeO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$ , oxidácia metanolu na  $\text{CeO}_x/\text{CoO}$  pod UHV podmienkami charakterizovaná pomocou QMS

Kľúčové slová: Kobalt, Oxidácie , XPS, QMS, Oxid céru, Tenká vrstva

.....  
Názov práce: Studium katalytických vlastností vrstev kobaltu a jeho oxidů

Autor: Jozef Krutel

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí práce: RnDr. Viktor Johánek Ph. D.

E-mail vedoucího: viktor.johanek@mff.cuni.cz

Abstrakt: Zkoumání různých možností oxidace objemového polykrystalického kobaltu na přípravu povrchu  $\text{CoO}_x$ , charakterizace tepelné stability připravených vrstev v podmínkách UHV pomocí XPS a TDS, porovnání se smíšeným  $\text{CeO}_x/\text{CoO}_x$ , Chemická reaktivita - adsorpce izotopicky značeného CO na  $\text{CeO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$ , oxidace Metanolu na  $\text{CoO}$  pod UHV podmínkami charakterizované pomocí QMS.

Klíčová slova: Kobalt, Oxidace, XPS, QMS, Oxid céru, Tenká vrstva

.....  
Title: Catalytic properties of cobalt thin films and its oxides

Author: Jozef Krutel

Department: Department of surface and plasma science

Project supervisor: RnDr. Viktor Johánek Ph. D.

Supervisor's E-mail: viktor.johanek@mff.cuni.cz

Abstract: Examining different methods of oxidizing bulk polycrystalline cobalt sample to prepare  $\text{CoO}_x$  surface, examine thermal stability of prepared layers by XPS & TDS, comparison to mixed  $\text{CeO}_x/\text{CoO}_x$  oxide thin films. Chemical reactivity - adsorption of isotopically labeled CO on  $\text{CeO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$ , methanol oxidation on  $\text{CeO}_x/\text{CoO}$  under UHV conditions characterized by QMS.

Keywords: Cobalt, Oxidation, XPS, QMS, Ceria oxide, Thin film

# Obsah

## 1 Úvod

- 1 Motivácia
- 2 Prečo je kobalt zaujímavý ?
- 4 Prečo je céer zaujímavý ?
- 4 Ciele práce

## 2 Experimentálna zostava a metódy

- 6 Popis experimentálnej zostavy
- 7 Metódy merania
  - 7 XPS
  - 14 SEM
  - 15 QMS
  - 18 TDS a TPR

## 3 Spracovanie dát a príprava vzoriek

- 20 Spracovanie XPS
- 24 Spracovanie QMS
- 25 Príprava vzoriek
- 27 Metódy prípravy vzoriek
  - 27 MEBES
  - 28 Iónový bombard
- 29 Návrh a zostavenie novej prípravnej komory

## 4 Výsledky merania

- 32 Pripravený povrch
- 38 Tepelná stabilita zmesného oxidu
- 48 Morfológia povrchu
- 50 Chemická reaktivita pripravených povrchov

## 5 Diskusia

## 6 Záver

- 66 Zoznam Skratiek & Referencie

# 1 Úvod

## MOTIVÁCIA

Výskum v oblasti nových katalytických materiálov je dôsledkom neustálej potreby zlepšovať efektivitu a kvalitu výrobných procesov. Efektívnejšia výroba či prevádzka má za následok úsporu ľudských a prírodných zdrojov. Vďaka tomu je možná výroba produktov, ktoré sú dostupnejšie pre viac ľudí a majú napríklad menší ekologický dopad.

Ako vhodné objekty výzkumu v tejto oblasti sú prechodové kovy skupiny d, vďaka ich elektrónovej štruktúre. Elektróny orbitálov typu d sa môžu čiastočne účastniť chemickej reakcie, ale stále sú dosť pevne viazané aby katalitický materiál nepodliehal nezvratnej chemickej premene.

Najväčší význam v tomto ohľade nesú vzácne kovy periódy d4 a d5 ako platina, paládium, rhódium a ruthénium, ktoré už v súčasnosti majú využitie v nespočetnom množstve aplikácií. Problematická je malá dostupnosť, z toho plynúca vysoká cena a že pri ich použití ako katalyzátor sa často znehodnotia a ich recyklácia je málo preskúmaná a nevyužívaná. Ako príklad je možné uviesť užitie platinových katalyzátorov v motorových vozidlách. Množstvo použitého kovu je v každom automobile veľmi malé, pretože ide o vrstvu na keramickom substráte. Použitie katalyzátora je však vyžadované legislatívou v mnohých štátoch, napríklad v Európskej únii sa od roku 1992 zaviedol emisný štandard Euro 1 ktorý zakazuje použitie olovnatého benzínu a nariaďuje inštaláciu katalyzátora pre zníženie emisií CO [1].

Katalyticky aktívna kovová vrstva sa používaním opotrebuje a odchádza ako jemný prach spolu so spalinami do ovzdušia. Rovnako dochádza k zmene štruktúry deponovanej vrstvy napríklad koalescencii aktívneho materiálu čo významne znižuje aktívny povrch dostupný pre reakciu. Medzi práce v našom kolektíve patrilo aj skúmanie regenerácie takto znehodnotených platinových katalyzátorov [2].

Riešením problému je skúmanie nových využití dostupnejších prvkov skupiny 3d. Napríklad tzv. triáda železa - Železo, Nikel a Kobalt patria medzi najbežnejšie kovy vôbec s obsahom v zemskej kôre 5,6%, 8,4ppm a 2,5ppm [3]. Zliatina železa a niklu v jadre planéty tvorí približne 1/3 hmotnosti Zeme čo odpovedá cca.  $2 \cdot 10^{24}$  kg. Ako príklad využitia komoditných prvkov v katalýze môžeme uviesť syntézu amoniaku. Zlúčeniny a deriváty amoniaku v podobe umelého hnojiva umožňujú fixáciu za bežných okolností plynného a inertného dusíka do pôdy, kde je nevyhnutnou súčasťou výživy rastlín. Pred priemyselným rozšírením katalytickej premeny vodíka a dusíka na amoniak boli dusíkaté hnojivá ťažko dostupné. Išlo o minerály ako napríklad čínsky liadok ( $\text{NaNO}_3$ ) ktoré sú hojné len v niektorých oblastiach a to zabraňovalo masívnemu rozširovaniu poľnohospodárskych plôch.

V prvotných experimentoch bol použitý katalyzátor na báze osmia čo je mimoriadne vzácny a toxický materiál. Prelomom v tejto oblasti bolo využitie oxidu železa dopovaného ďalšími prvkami ktorý bol neporovnateľne lacnejší a zároveň efektívnejší. To umožnilo masovú výrobu umelých hnojív prakticky kdekoľvek vo svete. Za vývoj tohto procesu získali jeho objavitelia Fritz Haber a Carl Bosh nobelove ceny. Výroba amoniaku vyžaduje extrémne podmienky - teploty 400-500 °C a tlaky rádu  $10^5$  torr. Príčinou je že rozdelenie molekuly dusíka si vyžaduje dodať množstvo energie (~10 eV). V súčasnosti ide o jeden z najmasovejších výrobných procesov, ktorý spotrebuje ~4% svetovej produkcie zemného plynu čo odpovedá zhruba 2% svetovej energie. Produktom je 500 Mt umelého hnojiva [4].

Okrem nesmierného významu pre modernú spoločnosť, je dôležité hovoriť aj o negatívach takéhoto pokroku. Dusík z umelých hnojív je rastlinami využitý len z malej časti. Zvyšok odchádza do podzemných a následne povrchových vôd kde podporuje rýchle množenie rôznych mikroorganizmov. To všeobecne mení vodné ekosystémy a celkovo znižuje dostupnosť a kvalitu pitnej vody, ktorá je v dnešnej dobe väčším problémom ako nedostatok potravy.

Pri výskume nových oblastí v katalýze je preto dôležité nielen navrhnúť a zdokonaľiť istý chemický proces ale aj uvážiť dôsledky masívnej produkcie a prípadné negatívne následky náležite ošetriť - napríklad vývojom pridruženého katalyzátora.

## PREČO JE KOBALT ZAUJÍMAVÝ ?

Kobalt je prvok číslo 27 v periodickej tabuľke prvkov. Ide o prechodný kov 3d skupiny s elektrónovou konfiguráciou.  $[Ar] 4s^2 3d^7$ . Podobne ako ostatné prechodné kovy zaujíma mnoho oxidačných čísel -III až V, pričom II a III sú najčastejšie stavy. Tie odpovedajú oxidom  $CoO$  a zmesnému  $Co_3O_4$ . Kobalt bol objavený v roku 1735 Georgom Brandtom. Ide o prvý kovový prvok ktorý má svojho objaviteľa.

Známa zlúčenina je napríklad kobaltová modrá - zmesný oxid kobaltu a hliníka. Ide o zlúčeninu s výraznou modrou farbou, ktorá je zároveň mimoriadne chemicky stabilná. Je známa od nepamäti a používaná na farbenie porcelánu a keramických dlaždíc (Obr. 1).



Obr. 1 Dlaždice farbené kobaltovou modrou (tzv. azulejos) na vlakovej stanici Svätého Bendikta v Porte, Portugalsko

Kobalt je známy pre svoje využitie vo väčšine moderných lítiových batérií používaných na napájanie mobilných telefónov, prenosných počítačov a elektrických áut. V batérii slúži štruktúra kobalt oxidu ako materiál katódy schopný prijať a udržať elementárne lítium pri vybíjaní batérie. Ďalej je významné použitie v metalurgii do rôznych zliatín a ocelí, kde sa cení ich tepelná odolnosť a magnetické vlastnosti. Ide tiež o prvok esenciálny pre mnoho živočíchov vrátane človeka, jeho organicky kompatibilná verzia je známa aj ako kobalamín - vitamín B12.

Kobalt je na Zemi bežný kov, na druhej strane ide o strategickú surovinu, ktorej ťažba je významná len v niektorých krajinách. V súčasnosti 70% produkcie pochádza z Demokratickej republiky Kongo [5] kde ide o vedľajší produkt masívnej ťažby medi a niklu. Ťažba v rozvojových krajinách je vnímaná ako problematická kôli nevýhodným podmienkam predaja do zahraničia a ničeniu pôvodnej krajiny. V súčasnosti sa spotrebuje viac ako polovica kobaltu na výrobu batérií a toto využitie bude rásť na význame. Jeho dostupnosť je jednou z hlavných prekážok veľkoškálovej výroby batérií, potrebnej pre elektrické vozidlá. Moderné batérie vyžadujú 1kg kobaltu na každých 5 kWh kapacity [6] čo predstavuje 15-20 kg pre každé plne elektrické vozidlo.

Kobalt ako katalytický substrát je zaujímavý z viacerých dôvodov. Vyšší oxid kobaltu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  patrí medzi tzv. reducibilné oxidy a je skúmaný kôli svojej schopnosti ukladať a uvoľňovať kyslík, schopnosti ľahkej difúzie kyslíka v mriežke oxidu a množstvu zaujímavých štruktúr ktoré vytvára [7].

Povrch  $\text{Co}_3\text{O}_4$  môže byť rôzne ukončený a vytvára tak množstvo povrchových fáz. Nestechiometrické oxidy pozostávajú z rôzne veľkých a rôzne orientovaných domén  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Na čiastočne redukovanom povrchu sa objavujú významné aktívne miesta tzv. kyslíkové vakencie. Rôzne oxidačné stavy kobaltu majú rôzne katalytické vlastnosti. Napríklad pri oxidácii metanolu na  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sú konečné produkty  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CO}_2$ , naproti tomu reakcia na  $\text{CoO}$  preferuje iba čiastočnú oxidáciu na formaldehyd [8]. V prípade oxidácie CO je katalyticky najaktívnejší povrch ktorý obsahuje kombináciu dvojmocných aj trojmocných iónov tj.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [9]. Kobaltové oxidy významne urýchľujú oxidáciu CO aj pri izbových teplotách. A jeho aktivita je porovnateľná s aktivitou vzácnych kovov [10]. Vhodnosť kobaltu - Co na túto reakciu prirodzene vyplýva z názvu.

Čo sa týka chemických reakcií v plynnej fáze kobalt je skúmaný napríklad kôli schopnosti štiepiť väzby C-H a C-C a katalyzovať tak reakcie uhľovodíkov [11] aj za izbovej teploty. Tiež je možné komplementárne využitie pri výrobe lineárnych stredne dlhých uhľovodíkov z jednoduchších (napríklad využitím metánu zo zemného plynu) v tzv. Fisher-Tropsch procese.

Ako bolo vyššie demonštrované, kobalt je materiál nielen esteticky zaujímavý, ale má aj nesmierny význam v oblasti priemyselnej výroby a enviromentálne orientovaných aplikáciách. Preto je tento výskum pre mňa aj kolegov zaujímavý.

## PREČO JE CÉR ZAUJÍMAVÝ ?

Cér je prvok číslo 57 patriaci do rodiny f prvkov. Ide o mäkký lesklý, reaktívny kov. Kovový cér na vzduchu rýchlo koroduje a rozpadá sa na oxid. Práškový cér je vznetlivý a zapala sa pri teplote pod 200 stupňov celzia. Tejto vlastnosti sa využíva v kresadlách v ručných zapalovačoch. Cér je najmenej vzácny z tzv. prvkov vzácnych zemín, ktoré sa vyznačujú prítomnosťou f - elektrónov, s obsahom v zemskej kôre cca 6,6 ppm [3].

Tento kov sa skúma v najrôznejších oboroch od jeho využitia ako katalyzátora v mnohých smeroch. Ako potenciálne liečivo v podobe nanočastíc sa skúma napríklad pre svoju biologickú aktivitu. V bunkách môže pôsobiť ako antioxidant a chrániť tak bunky pred oxidačným stresom. Rovnako aj v agrikultúre kde pomáha zmierniť dopad znečistenia pôd na hospodársku produkciu. Problémom aplikácie v prírode je neznámy efekt hromadenia a dlhodobého efektu cérových častíc v organizmoch a ich bunkách.

Cér zaujíma množstvo oxidačných stavov a jeho oxidy sú zaujímavé schopnosťou jednoducho prechádzať medzi oxidačnými stavmi čím môžu viazať alebo uvoľňovať kyslík do oxidačnej reakcie. Toto z céru robí vhodný substrát pre nami skúmané reakcie oxidácie CO a metanolu.

Táto kombinácia kovov je napríklad zaujímavá v tom, že bráni deaktivácii  $\text{CoO}_x$  vodou, ktorá sa viaže na adsorbčné pozície pre CO a inhibuje tak jeho oxidáciu [9]. Rovnako je možné pridaním céru zlepšiť vlastnosti kobaltu pri reformácii pary za účelom výroby vodíka [12].

## CIELE EXPERIMENTU

V našej skupine sa venujeme výskumu tenkých vrstiev kovov a charakterizácii adsorbčných a chemických vlastností pomocou metód ako LEED, QMS a XPS. Dlhodobo skúmame redoxné reakcie na oxidoch céru.

Súčasný záujem skupiny smeruje ku kobaltu a jeho oxidom, vrátane modelových systémov. Zaujíma nás možnosť experimentálne preveriť katalytickú účinnosť polykryštalických kobaltových tenkých vrstiev. Tieto vrstvy boli pripravené rôznymi spôsobmi oxidácie na objemovej, neusporiadanej vzorke kovového kobaltu.



Následne je potrebné preskúmať zloženie, mikroštruktúru pripraveného povrchu a overiť tepelnú stabilitu pripravenej vrstvy aby bolo jasné akým podmienkam môžeme pripravenú vzorku vystaviť pri experimente.

Centrom skúmania sú adsorpčné experimenty a chemické reakcie - oxidácia CO a metanolu pri rôznych podmienkach. Ďalej máme perspektívu rozšíriť skúmanie na vzorky zmesného oxidu kobaltu a céru a vyskúšať reakciu za atmosférických tlakov.

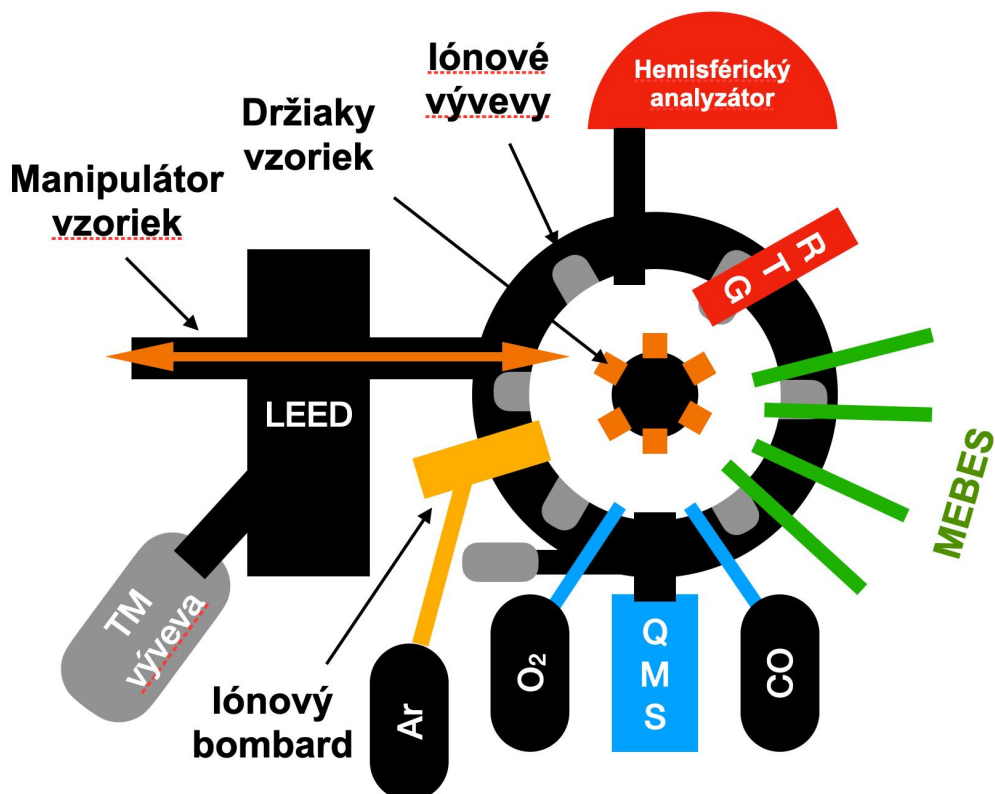
Experimentálne výsledky môžeme následne porovnať s výsledkami práce kolegov na modelových tenkých systémoch a vrstvách pripravených magnetronovým naprášením.

## 2 Experimentálna zostava & metódy

### POPIS EXPERIMENTÁLNEJ ZOSTAVY

Experimenty s tepelnou stabilitou vzoriek a ich reaktivitou prebiehali v UHV aparátúre. Aparatúra pozostáva z nerezovej komory, čerpanej sériou šiestich iónových výjev (s celkovou čerpacou rýchlosťou 400 l/s pre dusík), turbomolekulárnou vývevou a vývevou typu scroll. Výsledkom je medzný tlak menej ako  $10^{-9}$  torr po vypečení aparátúry. Hlavnými zložkami zbytkovej atmosféry je vodík, oxid uhoľnatý, voda a dusík.

Aparatúra je vybavená oddelenou vstupnou komorou. Tá umožňuje vloženie vzorky, jej sčerpávanie na nízky tlak pomocou turbomolekulárnej vývevy a následné vloženie vzorky do aparátúry bez výrazného zhoršenia tlaku. Z experimentálnych metód je nainštalovaná rentgenka (Mg a Al anóda kryté Mg filtrom) a hemisférický analyzátor (Omicron EA125) na meranie spektrií XPS, iónovým delom na bombard iónmi argónu, kvarupólovým hmotnostným spektrometrom (QMS - Leybold inficon TSP TH200) a zariadením na napúšťanie molekulárnych zväzkov (MB). Vo forme MB vieme napúšťať aj izotopicky značené plyny. Ďalej je možná inštalácia až štyroch rôznych naparovacích zariadení typu MEBES. Na záver je aparatúra vybavená samostatným oddielom pre metódu LEED.



Obr. 2 Schéma použitej UHV Aparatúry

Aparatúra je vybavená karuselovým držiakom vzoriek. Karusel umožňuje manipuláciu v troch osách a otáčanie. Obsahuje 6 pozícií, ktoré sú obsadené postupne:

1. zafírovou referenciou kôli kalibrácii QMS
2. kryštálom na kalibráciu naparovacej rýchlosti metódou MEBES.
3. luminoforom pre kalibráciu iónového bombardu
4. pozíciou s ohrevom pre žíhanie vzoriek
5. a 6. ďalšie dve pozície pre vzorky.

Ohrev vzorky prebieha pomocou žhavenej katódy, vyššie teploty sa dosahujú privedením emisného napätia -1 kV. Emitované elektróny dopadajú na zadnú stranu držiaka vzoriek. Vzorku je možné ohriať až na 600 °C. Regulácia teploty sa dosahuje zapínaním a vypínaním žhaviaceho prúdu v závislosti od výsledku porovnania referenčného napätia s napätím na termočlánku. Je tak možné doceliť lineárny nárast teploty, jej udržanie a pokles pre potreby experimentu. Aby sa zabránilo prílišnému prehriatiu držiaka vzorky, a tým pádom desorpcii nečistôt do priestoru aparatúry, je tento držiak spojený hrubým medeným vodičom s dusíkovým kryopanelom, ktorý sa plní zvonku. To umožňuje aj ochladenie vzorky na požadované teploty, teoreticky až na teploty blízke teplote tekutého dusíka.

Pomocou kombinácie ohrevu, iónového bombardu a zariadenia MEBES je možné pripraviť čisté a de finované tenké vrstvy rôznych kovov a oxidov. Následne je možné tieto povrchy charakterizovať metódou LEED, XPS a vykonávať experimenty v molekulárnom režime, sledované metódou QMS.

## **Metódy Merania**

### **XPS**

XPS značí röntgenovú fotoelektrónovú spektroskopiu. Táto metóda využíva fotoelektrického javu, pri dopade žiarenia na skúmanú vzorku. Ak je žiarenie dostatočne energetické, môže pri jeho absorpcii dôjsť k emisii elektrónov z látky a tie potenciálne nesú užitočnú informáciu.

V našej aparatúre je zdrojom budiaceho žiarenia roentgenka s Al a Mg anódami. Roentgenové žiarenia sa generuje dopadom vysokoenergetických

elektrónov na povrch anód. Toto žiarenie filtrujeme tenkou magnéziovou fóliou a získame tak jeden pás röntgenového žiarenia tzv. čiary Al K $\alpha$  alebo Mg K $\alpha$  podľa toho na ktorú anódu elektrónový zväzok dopadá. Tieto čiary majú primárne energie  $E_P$  1486,6 resp. 1253,6 eV a pološírku 0,85 resp. 0,7 eV.

Každý prvok je typický svojou elektrónovou štruktúrou - množstvom a usporiadaním elektrónov vo vrstvách okolo jadra. Každá hladina - orbitál je charakterizovaný svojou energiou a momentom hybnosti a môže byť obsadený až dvomi elektrónmi s opačným spinom. Najvrchnejšie, tzv. valenčné, hladiny určujú chemické vlastnosti prvku. Rozdiel energií medzi najvrchnejšou obsadenou elektrónovou hladinou a nami zvolenou hladinou nazývame väzbovou energiou -  $E_B$ .

Rozlíšenie prvkov metódou xps spočíva v zobrazení a skúmaní jednotlivých elektrónových hladín vzorky. Najvyššia obsadená hladina je charakterizovaná tzv. výstupnou prácou  $\chi$ . Obdobne ju možno interpretovať ako najmenšiu energiu fotónu ktorý musí na materiál dopadnúť aby látka emitovala jeden elektrón. Kinetická energia  $E_K$  elektrónu po vybudení žiarením s primárnou energiou  $E_P$  a vystúpení z látky je v prvom rade daná rozdielom medzi energiou fotónu a tým ako pevne je viazaný v látke podľa vzťahu (1).

$$E_K = E_P - E_B - \chi \quad (1)$$

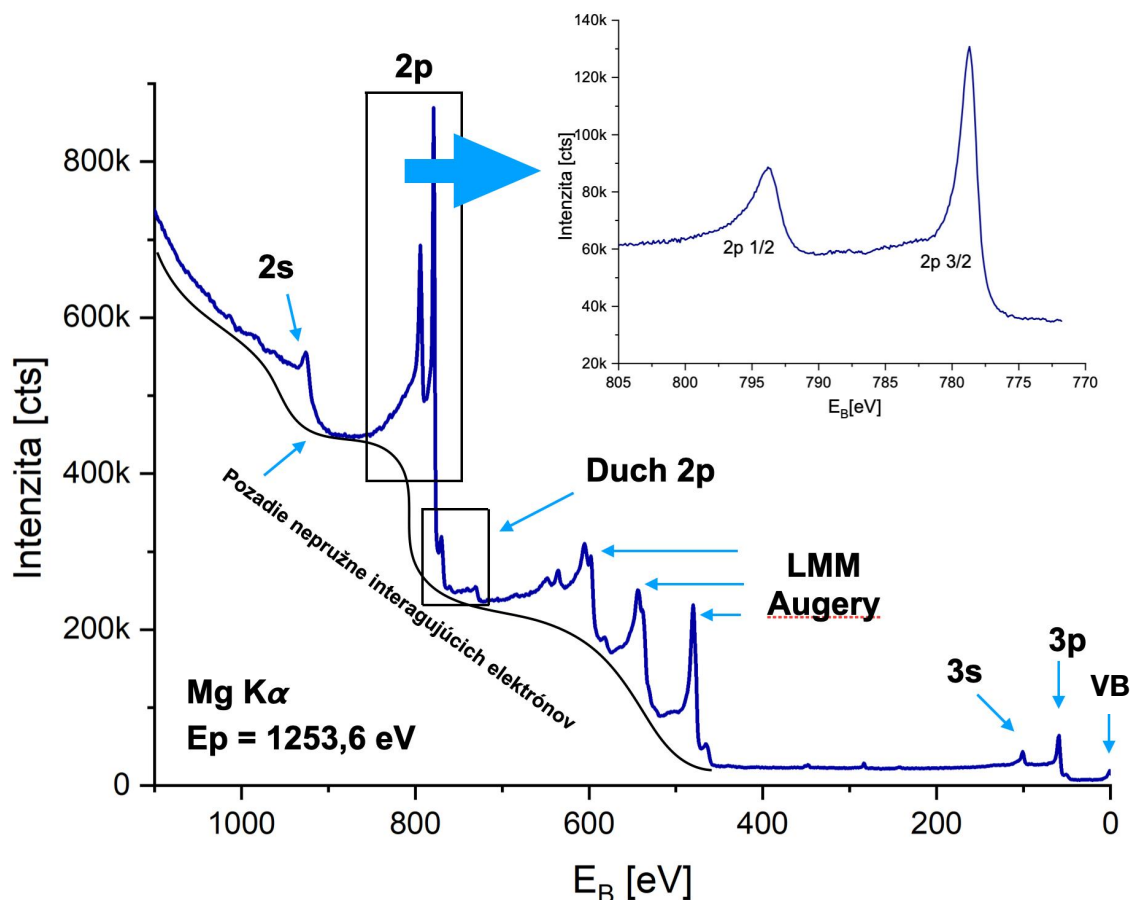
Po emisii z látky prechádzajú elektróny elektrónovou optikou ktorá zabezpečí ich usmernenie. Elektrónová optika umožňuje emitovaný zväzok spomaliť čím sa otvárajú dve možnosti skenovania spektra. Buď meníme elektrické pole v hemisférickom analyzátore (tzv. Constant Retarding Energy - CRE mód), alebo spektrum skenujeme pomocou zmeny brzdného poľa pred analyzátorom, zatiaľ čo napätia na analyzátore nemeníme (tzv. Constant Analyzer Energy - CAE mód). Praktický rozdiel medzi týmito režimami spočíva v energeticom rozlíšení a intenzite spektra.

Po úspešnom prechode filtrom energií dopadajú elektróny na kanálikový násobič. Ten umožňuje zaregistrovať dopady jednotlivých elektrónov, ktoré zaznamená počítač. V našom prípade máme sériu piatich násobičov ktoré nám umožňujú zachytiť viac informácie naraz. Surové spektrum je tak zaznamenané ako počet elektrónov emitovaných z látky za sekundu na danej kinetickej energii  $E_K$ . Spektrum v kinetickej energii môžeme aplikovaním vzťahu (1) prerátať na spektrum v energii väzbovej  $E_B$ . To je výhodné, ak nás zaujímajú

primárne elektróny odpovedajúce elektrónovým hladinám jednotlivých prvkov. Spektrum v kinetickej energii je vhodné napríklad pre analýzu Augerových pík. Ak v práci spomínam energiu bez konkrétneho označenia ide o energiu väzbovú, rovnako používam väzbovú energiu vo všetkých grafoch XPS. Široké spektrá boli snímané v režime konštantnej energie analyzátoru 80 eV a rozlíšením 1eV a všetky detailné okná s energiou analyzátoru 20 eV a rozlíšením 0,1 eV.

Pri vystúpení elektrónu zo skúmanej látky dochádza k zrážkam a interakciám s inými časticami v látke. To má za následok veľmi silný útlm signálu z objemu vzorky následkom čoho je metóda XPS silne povrchová a prináša tak informáciu iba z niekoľkých najvrchnejších atómových vrstiev. Za druhé je spektrum špeci fických elektrónových pík viditeľné na pozadí elektrónov ktoré nepružne stratili istú časť energie. Toto pozadie rastie za každým píkom smerom k vyššej  $E_B$  resp. nižšej kinetickej energii  $E_K$ .

Ako príklad si môžeme detailne popísať spektrum kovového kobaltu (Obr. 3):

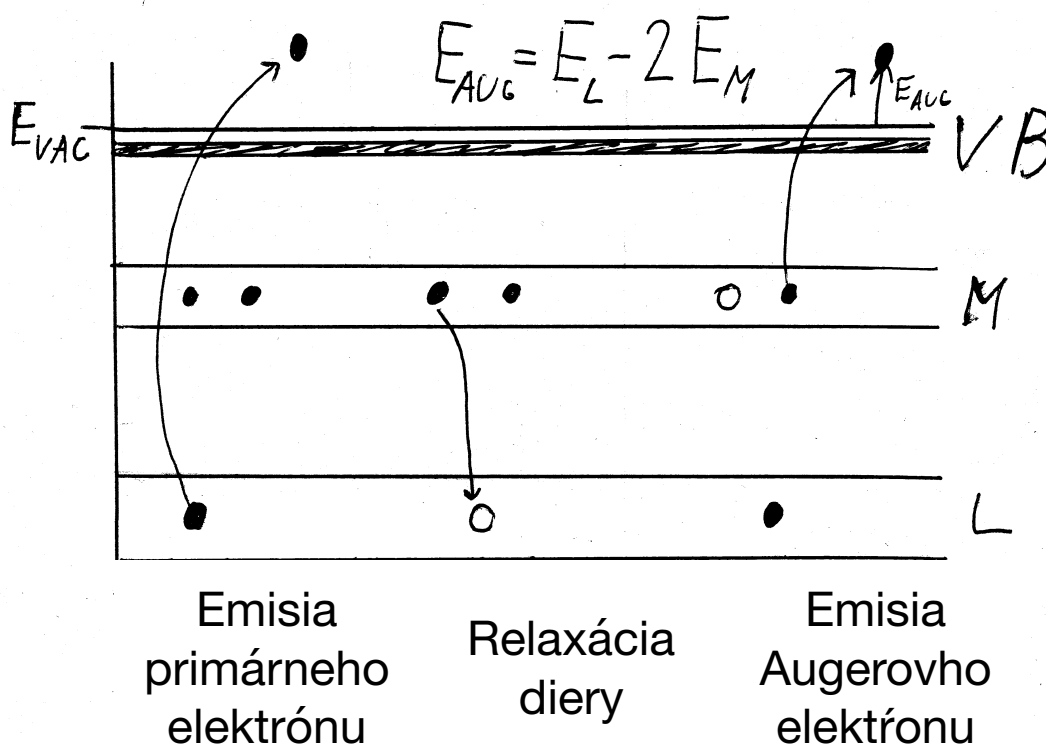


Obr. 3 Príklad XPS očisteného polykrystalického kobaltu, s detailom dubletu Co 2p. Jednotlivé píky sú označené podľa pôvodu.

Vidíme, že v spektre dominuje pík 2p kovového kobaltu. Okrem neho je na širokom spektre vidieť slabšie píky, pochádzajúce od ostatných hladín kobaltu - 2s 3s a 3p. Hladina 3d je súčasťou Valenčného pásu a siaha po Fermiho hranu na nulovej väzbovej energii.

Na spektre ďalej vidíme, že je pík 2p rozštiepený na dve zložky kôli tzv. spin orbitálnej interakcii - väzbe medzi orbitálnym a spinovým momentom hybnosti. Vznikajú tak dve hladiny, s rozdielnou energiou, ktorých intenzita je v prvom rade daná multiplicitou spinového stavu tj.  $2 \cdot \text{Spinové číslo} + 1$ . V prípade kobaltu má pík 2p 3/2 dvakrát väčšiu intenzitu ako pík 2p 1/2.

Na Obr. 3 je vidieť aj Augerovu sériu LMM ako tri intenzívne píky na energiách ~ 600, 540 a 470 eV. Emisia týchto tzv. sekundárnych elektrónov prebieha tak že dôjde k zaplneniu diery elektrónom z vyššej hladiny a uvoľnená energia emituje ďalší elektrón z atómu. Tento elektrón má energiu zodpovedajúcu rozdielu energií týchto dvoch hladín - zaplňovanej a tej čo poskytla elektrón - mínus väzbová energia hladiny z ktorej pochádza sekundárny elektrón viz. Obr. 4.



Obr. 4 Schéma emisie Augerovho elektrónu v prípade Co LMM

Z toho vyplýva, že nezávisle od primárnej energie budú mať Augerove píky rovnakú kinetickú energiu. Najčastejšie dochádza k emisii sekundárneho elektrónu z rovnakej hladiny do ktorej sa premiestnila diera (tj. najintenzívnejšie Augerove série sú KLL LMM a pod.), kôli energetickej výhodnosti párovania dier, ale sú možné aj iné prechody. Kombinovaným meraním polohy primárnych a augerových píkovo možno získať obraz o chemickom stave povrchu. Ich rozostup je totiž citlivý na chemický stav - tzv. Augerov parameter  $\alpha$ .

Pre intenzívne píky 2p môžeme poznamenať aj duchov smerom k nižším väzbovým energiám. Tie sú spôsobené neideálnosťou röntgenky. Napriek použitiu Mg filtra na vzorku dopadajú aj iné vlnové dĺžky, ktoré spektrum konvoluuujú a prejavujú sa hlavne pri úzkych a intenzívnych píkoch kovov. Na spektre sú viditeľné duchy dubletu 2p od Mg K $\alpha_3$  ako zub na energii 770 eV ďalej Mg K $\alpha_3'$  na 668eV a od čiary Mg K $\beta$  ako plochu zvýšeného signálu siahajúcu do 730 eV. Intenzity týchto čiar sú 9,2; 5,1 a 2% oproti hlavnej čiare MgK $\alpha$  a ich posun predstavuje 8,4; 10 a 48 eV smerom k nižšej väzbovej energii.

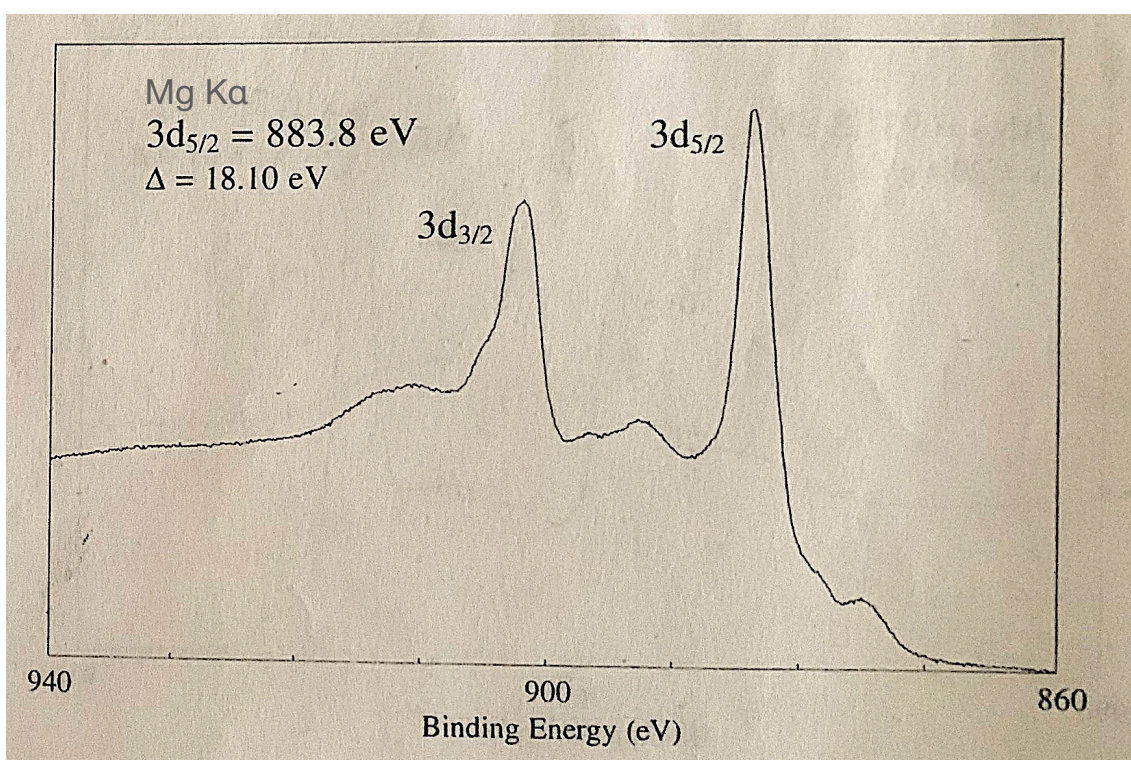
Jemná štruktúra samotných píkovo je tiež nositeľom informácie - zatiaľ čo v najjednoduchších prípadoch sú píky jednoduché a symetrické, kôli rôznym javom dochádza k ich posunom, štiepeniu a zmenám tvaru.

Na Obr. 3 je zjavná asymetria píkovo 2p typickú pre kovy. Tá je spôsobená tzv. mnohočasticovým prenosom náboja (many body charge transfer effect), ktorá rozširuje pík k vyššej energii- ide o nešpecifické vybudenie elektrónov v blízkosti fermiho hladiny. Navyše v kovoch dochádza aj k špecifickým plazmónovým stratám. (pre fit kovového píku viz. s. obr.).

Vybudený elektrón ktorý odchádza z látky je ďalej ovplyvnený elektrónovou štruktúrou atómu ktorý opúšťa. Z toho plynie že polohu píku ovplyvňuje aj chemický stav daného prvku. Po emisii elektrónu je ionizovaný atóm v excitovanom stave a snaží sa prebytočnej energie zbaviť. Dôjde jednak k relaxácii ostatných elektrónov z vyšších hladín ktoré môžu dieru rozlične tieniť, alebo môže dôjsť k emisii sekundárneho elektrónu alebo fotónu z látky. Výsledkom je stabilnejší atóm s dierou na vyššej hladine. V závislosti od toho ako rýchlo daný atóm relaxuje, môžu tieto javy spätne ovplyvniť energiu odletujúceho elektrónu. V prípade že k tomu dôjde na spektre sa to prejaví ako zmena tvaru píku. Prítomnosť chemických väzieb tento relaxačný proces ovplyvňuje - následkom toho dochádza k posunom polohy píku atómov v

zlúčeninách oproti atómu v čistej látke. Napríklad pre kovový kobalt je pík 2p 3/2 na energii 778,6 eV ale oxid CoO ho má na energii 780eV [13]. V prípade že povrch tvorí zmes rôznych zlúčenín sú výsledné píky súčtom týchto rôzne tvarovaných a vzájomne posunutých zložiek (viz. s. obr. 0).

Relaxačné javy majú ďalej význam v prípade látok kde dochádza k hybridizácii jednotlivých valenčných orbitálov. Typický príklad ktorým sa zaoberám ďalej v práci je oxid Céru. Elektrónová štruktúra kovového céru je [Xe] 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> 4f<sup>1</sup> a pri snímaní xps spektra zaberá hladina 3d pás s energiou okolo 900 eV (Obr. 5). V základe rozštiepená na dve zložky 3d 5/2 a 3/2 s pomerom intenzít 3:2.



Obr. 5 Spektrum hladiny 3d kovového céru [14]

V prípade oxidov a zliatín céru dochádza k ďalšiemu štiepeniu na základe tzv. konečného stavu (final state effect). V oxide Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kyslík preberá tri elektróny z hladiny 6s a 5d. Ostatný elektrón z hladiny 4f je hybridizovaný so zaplnenými orbitálmi kyslíku. V prípade že dôjde k emisii elektrónu z hladiny 3d céru, môže sa hybridizovaný orbitál rozpadnúť dvoma spôsobmi - buď dôjde k zaplneniu 4f orbitálu elektrónom (na úkor okolného kyslíka), alebo sa pár elektrónov rozdelí medzi ionizovaný cér a kyslík. Rozdiel medzi týmito stavmi spočíva v ich ochote odtieniť náboj vzniknutého iónu. V prípade, že po

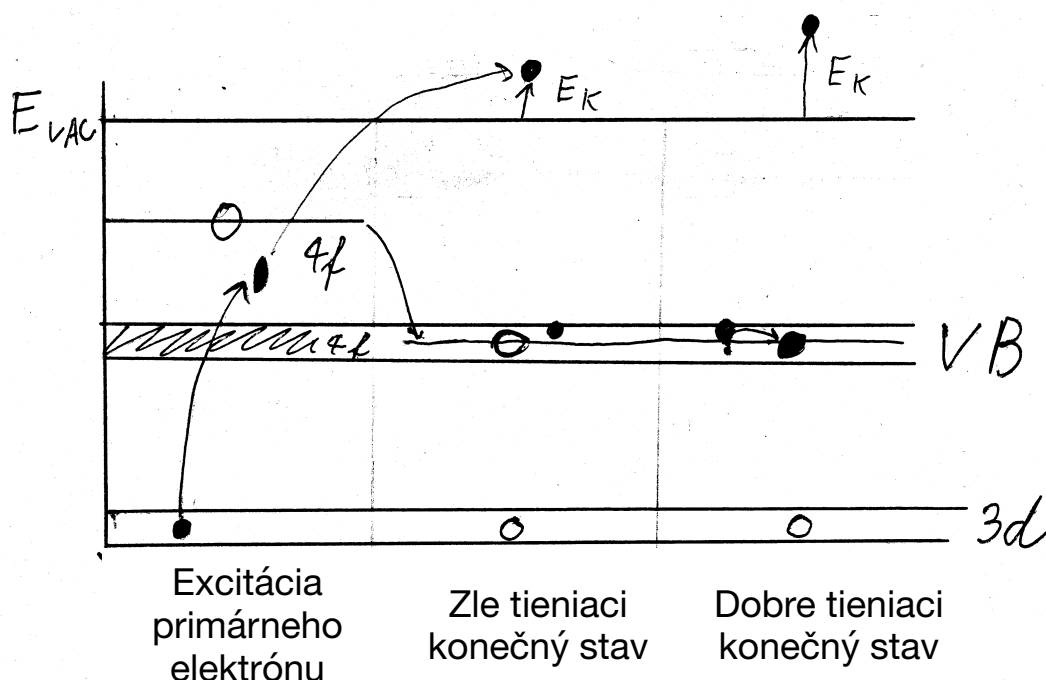


fotoionizácii zostane cér v stave 4f1 (tzv. dobre tieneny stav) dodatočné odtienenie diery spôsobí že 3d elektrón vyletí so zdanlivo vyššou energiou ako pri konečnom stave 4f0 (tzv. zle tieneny stav viz. Obr.6 ). Rozdiel energií odletujúceho 3d elektrónu medzi týmito dvomi konečnými stavmi spôsobuje dodatočné rozštiepenie spektra na dvojicu dubletov.

Štvormocný oxid s  $Ce^{4+}$  sa chová obdobne, ale v jeho prípade je možná až trojica konečných stavov - 4f0, 4f1 a 4f2. Výsledkom je rozštiepenie spektra na trojicu dubletov.

Za normálnych podmienok nie je vzorka oxidu stechiometricky čistá, ale obsahuje zmes rôznych iónov kovu. Vzhľadom na to, že spektrá troj a štvormocného iónu sú voči sebe posunuté je potrebné rátať celkom s desiatimi píkmi prislúchajúcimi hladine Ce 3d.

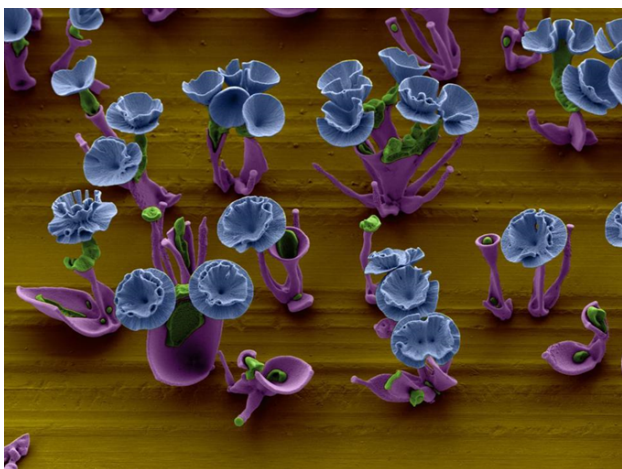
To značne komplikuje fitovanie a následnú kvalitatívnu analýzu. Uľahčením osudu však je, že série dubletov prislúchajúce  $Ce^{3+}$  resp  $4+$  si zachovávajú dané rozostupy a pološírky, čo značne znižuje počet voľných parametrov modelu. Detail fitovacej procedúry možno nájsť v kapitole spracovanie dát v tabuľke 2 na strane 22. Ako príklad spektra možno uviesť obr. 30 na s. 43.



Obr. 6 Náčrt dvoch možností emisie elektrónu z hladiny Ce 3d oxidu  $Ce_2O_3$ . Je vidieť excitáciu primárneho elektrónu. Diera v hladine 3d spôsobí relaxáciu hladiny 4f pod fermiho mez valenčného pásu. Následne môže dôjsť k zaplneniu stavu v hladine 4f. V prípade že tak nastane diera v hladine 3d je dobre tienená a elektrón vyletí s vyššou energiou. V prípade že nie vybudovaný elektrón vyletí s menšou energiou

## SEM

Pre charakterizáciu mikroskopickej štruktúry povrchu vzoriek bolo použité metódy skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Ide o mikroskopiu využívajúcu zaostreného elektrónového lúča, ktorý dopadá na povrch vzorky. Okrem pružného odrazu elektrónov späť smerom k zdroju, môže látka emitovať roentgenové lúče, alebo sekundárne Augerove elektróny. Tieto elektróny majú pomerne malé energie ~desiatky eV a sú zachytávané anódou umiestnenou mimo zväzku. Pretože sekundárne elektróny majú malú energiu, nesú informáciu len z niekoľkých povrchových vrstiev vzorky. Kontrast obrazu je daný hlavne nerovnosťami a hranami, ktoré sa javia ako jasné kôli tomu, že majú väčší podiel materiálu na povrchu a tým pádom väčší podiel vybudeneho materiálu ktorý emituje. Rovnako je obraz "tieňovaný" orientáciou detektora vzhľadom naň. Plochy a oblasti naklonené smerom od detektora budú tmavšie, pretože elektróny z nich emitované majú menšiu pravdepodobnosť zachytenia detektorom.



Obr 7. Demonštrácia obrazu v sekundárnych elektrónoch na zložitej štruktúre vzniknutej postupným deponovaním vodného skla a soli bária. Falošné farby predstavujú rôzne fázy depozície [15].

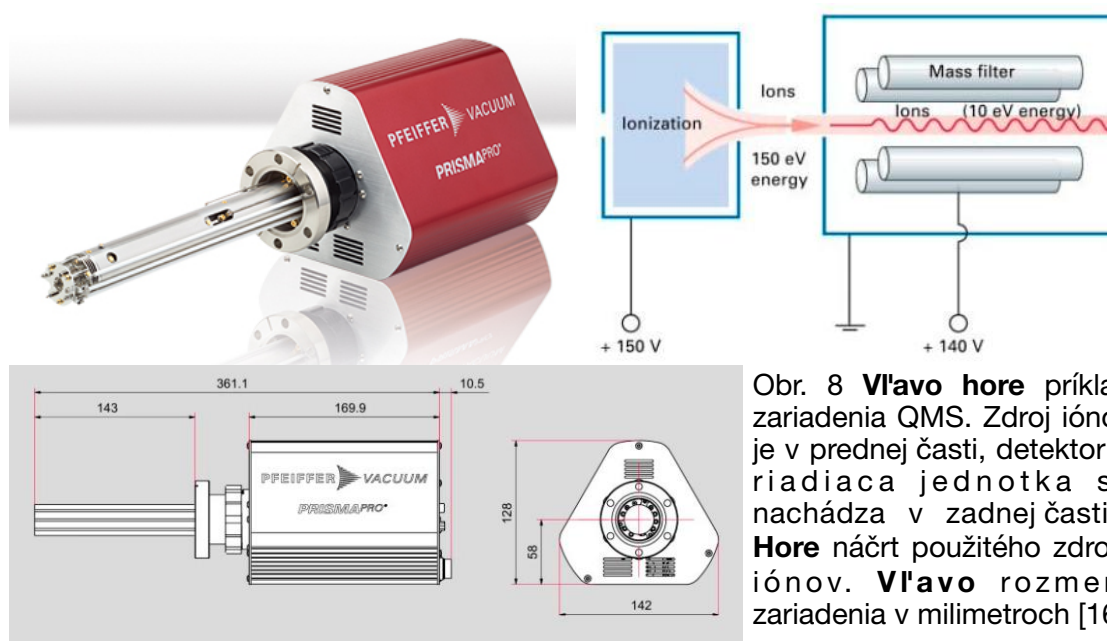
Dvorozmerný obraz je získavaný vychyľovaním elektrónového zväzku v rovine povrchu vzorky, aby sa dosiahlo preskenovania malej oblasti. Spoločne s polohou zväzku zaznamenávame prúd na anóde detektora a podľa toho vytvárame dvojrozmerný obraz. Pri správnom zaostrení a nastavení kompenzačných prvkov elektrónovej optiky je možné rozlišovať rádovo nanometrové detaily povrchu.

Rovnako je pre zobrazenie možné využiť späť odrazených elektrónov. Ide o elektróny, ktoré boli pri interakcii z jadrom atómu vzorky pružne odrazené späť v rovnakom smere z ktorého prišli. Informácia získaná týmto spôsobom pochádza z väčšej hĺbky a má nižšie priestorové rozlíšenie. Na druhej strane však poskytuje kontrast ktorý závisí od chemického zloženia povrchu - intenzita spätného odrazu závisí od druhej mocniny atómového čísla -  $Z^2$ .

Obdobne je možné skúmať sekundárne roengenovské žiarenie vybudené dopadom energetického zväzku elektrónov tzv. metóda XRD. Je tak možné zosnímať spektrum obdobné ako pri XPS ale s výrazne menšou kvalitou. Výhodou je naopak možnosť priestorového zobrazenia chemického zloženia.

## QMS

Metóda QMS (Quadrupole Mass Spectroscopy) je spektrometrickúá metóda umožňujúca filtrovať častice podľa pomeru náboja k hnote tj. rozlíšiť chemické zloženie plynu vstupujúceho do prístroja. To nám dáva pohľad na priebeh interakcií molekúl plynu s pripraveným povrchom. Princíp metódy spočíva v použití premenného elektrického poľa. Oproti klasickým spektrometrom typu magnetický sektor je nevýhodou menšia citlivosť, rozlíšenie a problémom pri meraní sú aj vysoké pomery hmotnosti k náboju -  $m/e$ . Výhodami sú jednoduchá prevádzka, cena, kompaktné rozmery a menšie nároky na kvalitu vákua oproti klasickým spektrometrom.



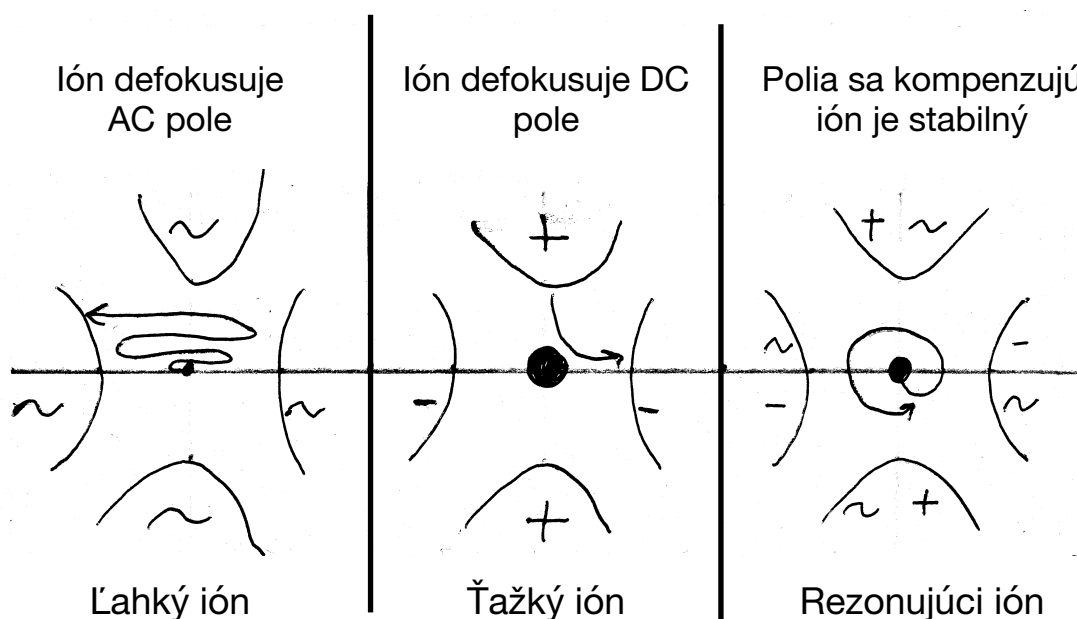
Obr. 8 **Vľavo hore** príklad zariadenia QMS. Zdroj iónov je v prednej časti, detektor a riadiaca jednotka sa nachádza v zadnej časti. **Hore** náčrt použitého zdroja iónov. **Vľavo** rozmery zariadenia v milimetroch [16]

Vzorka je umiestnená pred vstupný otvor spektrometra. Pri meraní reaktivity dopadajú na povrch vzorky molekuly reaktantu, dôjde buď k odrazu, alebo k ich chemickej reakcii a desorpcii nových molekúl do rôznych smerov. Molekuly vstupujú do spektrometra cez apertúru. Za clonou sú vystavené prúdu urýchlených elektrónov zo žhavenej katódy. Energia elektrónov je

približne 100 eV. Väčšina molekúl zostane bez zmeny, ale časť sa raz alebo viackrát ionizuje, alebo dôjde k fragmentácii (tzv. rozbíjanie - cracking).

Následne je z týchto molekúl clonkami vybratý úzky zväzok ktorý vstupuje medzi štvoricu elektród, dve oproti sebe kladné a záporné. Na elektródy je privedené stále napätie veľkosti  $\pm U$  a striedavé napätie amplitúdy  $\pm V$  s vysokou frekvenciou v oblasti GHz. Amplitúda striedavého poľa  $V$  je spravidla väčšia ako  $U$ , dochádza tak k zmenám polarity.

Tento prístup vytvára premenlivé elektrické pole ktorého intenzitu v blízkosti osi symetrie zariadenia možno odhadnúť pomocou rovnice hyperboloidu. Pri QMS získavame signál filtráciou kladných iónov, vzhľadom k vyššej pravdepodobnosti ich vzniku. Pohyb nabitej častice v tomto poli je popísaný pomocou tzv. Mathieuových diferenciálnych rovníc. Pre istý pomer napätí  $U$  a  $V$  je možné dosiahnuť prelet len častíc so špeciálnym pomerom hmotnosti k náboju.



Obr. 9 K vysvetleniu filtrácie iónov v QMS

Zjednodušene možno povedať že kladné elektródy pôsobia ako filter ľahkých častíc ktoré účinne sledujú striedavú zložku poľa, sú urýchľované a opustia priestor spektrometra (viz. Obr. 9). Ťažké častice sa držia v strede kôli odpudzujúcej kladnej zložke poľa. Naopak elektródy so zápornými napätiami ich destabilizujú a pôsobia ako filter ťažkých častíc. Ťažké častice sú defokusované príťažlivou silou záporných elektród, kým ľahšie častice sú usmernené do stredu premenlivým poľom ktoré nadobúda aj kladné hodnoty.

Pre vhodný pomer amplitúd  $U$  a  $V$  dochádza k filtrácii malého rozsahu pomerov  $m/e$  tj. k výberu jednej tzv. hmoty. Vybrané častice zostávajú na stabilnej špirálovitej dráhe obmedzenej veľkosti a prejdú až do detektora umiestneného za elektródami. Zmenu nastavenia filtrovanej hmoty možno vykonať zmenou hodnoty  $U$  a  $V$ , pričom sa udržiava ich pomer.

Mechanizmus funkcie QMS prirodzene vyžaduje podmienky vákua na úrovni  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  torr, ide však o výrazne vyššie tlaky ako vyžadujú rozmerovo masívnejšie magnetické spektrometre. Rozlíšenie konkrétneho prístroja závisí na štvorci počtu periód premenlivého poľa ktorým bola častica vystavená počas preletu cez filter, tj. času za ktorý častica preletí medzi elektródami násobeného frekvenciou striedavého poľa. Vysoká frekvencia a rozmer elektród ale kladú veľké nároky na kvalitu a tým pádom cenu zariadenia. Ďalším dôsledkom tejto vlastnosti je, že na rozdiel od klasických magnetických spektrometrov je u QMS vhodné vstup molekúl s čo možno najmenšou kinetickou energiou (viz. Obr. 8 kde je energia iónov 10 eV oproti typicky keV pre magnetické sektory). Typické zariadenie dokáže rozlíšiť jednotlivé hmoty do nízkych stoviek  $amu/e$ .

QMS je flexibilné zariadenia s množstvom pužití. Môžeme prepúšťať integrálny signál všetkých iónov a odhadnúť tak tlak v komore. Môžeme ho nastaviť na detekciu len jednej hmoty a sledovať tesnosť aparatury na tento plyn - najčastejšie hélium s hmotou 4. Výstupom je časová závislosť počtu dopadajúcich molekúl danej hmoty. Ďalej môžeme v čase postupne meniť pomery napätí, aby sme získali spektrum všetkých hmôt vstupujúcich do spektrometra. Výsledné spektrum je séria píkov prislúchajúcich jednotlivým hmotám rozšírených kôli distribúcii rýchlostí vstupujúcich molekúl.

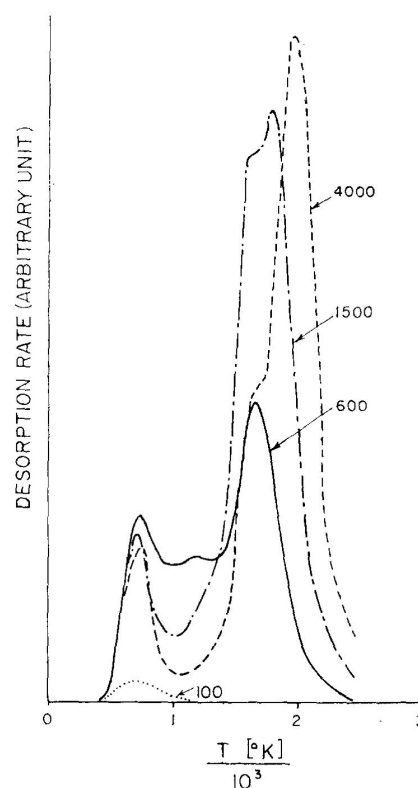
Nevýhoda QMS je malá priepustnosť. Signál strácame na vstupe neutrálnych častíc, z ktorých sa len časť ionizuje a len malá časť prejde až do detektora. Presné meranie veľkého množstva hmôt býva časovo náročné. V prípade sledovania chemickej reakcie na vzorke sa preto vyberie len určitý počet bodov z hmotnostného spektra, spravidla prislúchajúcich maximám hmotových píkov ktoré nás zaujímajú. Dosiahneme tak lepšie časové rozlíšenie chemickej reakcie. V našom prípade trvá odmeranie jednej série desiatky hmôt zhruba sekundu.

Výstupom merania je časový priebeh intenzity signálov ktorým zodpovedajú častice s danými hmotami - pomermi  $m/e$ . Je tak možné určiť

časový vývoj koncentrácie jednotlivých produktov v čase. Kvantitatívna analýza spektier býva obtiažna. Je to dôsledkom toho že pri ionizácii molekuly môže dôjsť k jej rozpadu a zriedkavejšie k viacnásobnej ionizácii - čo zmení pomer  $m/e$ . Pre jednoduché prvky ako vodík je interpretácia jednoznačná - pomer  $m/e$  rovný jednej nám dáva jedine atomárny vodík. Do hmoty 2 nám môže prispievať okrem molekly vodíka aj deutérium alebo dvakrát ionizované hélium. S rastúcou hmotnosťou nám rýchlo rastie aj počet možných interpretácií danej hmoty. Pretože ale poznáme charakter zdroja iónov ktorý je štandardný pre väčšinu zariadení, sú pre tieto zdroje odmerané pravdepodobnosti a početnosti jednotlivých fragmentov zložitejších molekúl a viacnásobných ionizácií.

## TDS - termodesorpčná spektroskopia

Meranie QMS je vhodné na citlivé meranie chemických reakcií na povrchu vzorky. Špeciálne pre skúmanie katalýzy nás zaujíma ako sa vzorka správa za vyšších teplôt. V prípade že sú na povrchu vzorky naadsorbované potenciálne reaktanty a vzorku ohrejeme začne sa tento plyn z povrchu vzorky uvoľňovať. Bežne ide o extrémne malé množstvá plynu - rádovo  $10^{15}$  molekúl, ale vďaka podmienkam UHV a citlivosti metódy vieme toto množstvo detegovať a sledovať ako sa vyvíja v čase. V prípade dobre definovaného ohrevu (lineárny vzostup teploty) bude dochádzať k zrýchľujúcej desorpcii plynu a následne prudkému poklesu, keď sa plyn na povrchu vyčerpá. Získame tak spektrum množstva desorbovaného plynu podľa teploty. Túto metódu nazývame TPR - Teplotne programovaná redukcia (Temperature Programed Reduction). Tvar spektra nám poskytuje množstvo informácie - závisí na druhu a orientácii molekuly, rel. pokrytí povrchu adsorbátom, interakcii



Obr. 10 Príklad TDS spektra argónu z wolfrámového vlákna. Vlákno bolo pred ohrevom bombardované zväzkom argónových iónov ktoré sa zabudovali pod jeho povrch. Jednotlivé experimenty sú odlišené energiou bombardu v eV. [17]

medzi rôznymi druhmi naadsorbovaných plynov a tiež na kryštalografickej orientácii povrchu. Na dobre definovanom modelovom povrchu často existujú molekuly toho istého plynu v rôznych adsorbčných stavoch s rôznymi desorpčnými energiami tzv. doménach. V TDS spektre tak vidíme viacero píkov odpovedajúcich rôznym adsorbčným stavom.

V prípade že desorpciu aproximujeme zjednodušeným modelom je možné odhadnúť aktivačnú energiu desorpcie  $E_D$  z tzv. Redhedovho vzťahu [17]:

$$E_D = RT_M \left( \ln \frac{kT_M}{\beta} - 3.64 \right) \quad (2)$$

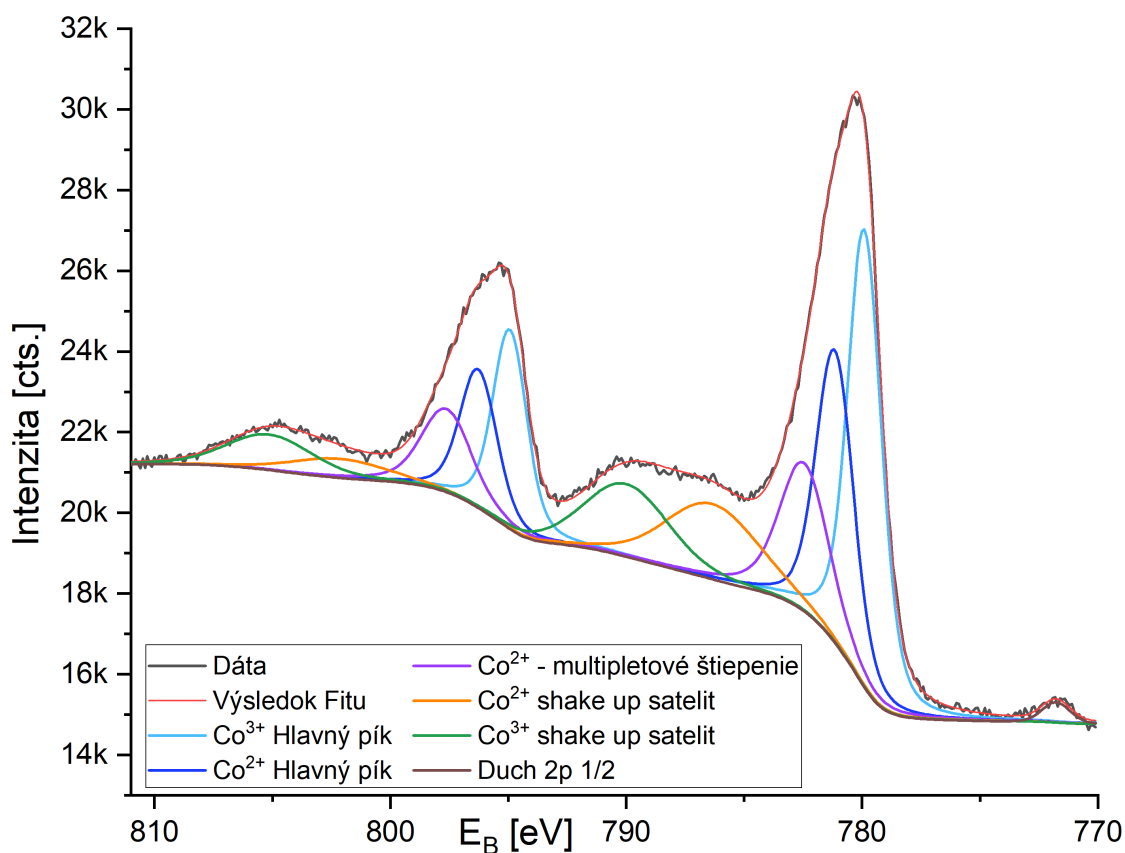
Kde  $R$  je molárna plynová konštanta,  $T_M$  je teplota pri ktorej dosiahla desorpcia dosiahla maximum,  $\beta$  je rýchlosť nárastu teploty v  $[\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]$ ,  $k$  je frekvencia kmitov molekuly kolmých k povrchu (spravidla sa počíta s  $10^{13}$  Hz). Aktivačnou energiou desorpcie rozumieme energiu ktorú musí adsorbovaná častica získať na opustenie povrchu.

### 3. Spracovanie dát a príprava vzoriek

#### Spracovanie XPS

Základom pre určenie chemického stavu povrchu vzorky je analýza množstva zosnímaných fotoelektrónových spektier. Z nich môžeme určiť chemický stav povrchu a jeho zmeny.

Spektrá XPS boli vo všetkých prípadoch zosnímané pomocou čiar Mg K $\alpha$ . Dôvodom je, že chemický stav kobaltu je vhodné určovať z najviac intenzívneho píku 2p a ten sa pri použití čiar Al K $\alpha$  prekrýva s augerovou sériou LMM čo by kvalitatívnu analýzu významne komplikovalo. V prípade použitia Mg K $\alpha$  a oxidovaného kobaltu do čiar Co 2p zasahuje Augerov pík kyslíku KL $_1$ L $_{23}$  na energii 765 eV, ktorý sa tak prekrýva s duchom hlavnej čiar 2p a ovplyvňuje pozadie. Priamo do spektra na energii 780 eV zasahuje málo intenzívny kyslík KL $_1$ L $_1$ , ktorý v rozbere zanedbávam. Ukážkové fitované spektrum oxidovanej vzorky kobaltu môžeme vidieť na obrázku:



Obr. 11 Detailný fit píku Co 2p pre vzorku CoO<sub>x</sub> bez odčítaného pozadia. Sú znázornené jednotlivé zložky a ich pôvod



Na spektre je vidieť rozdelenie dubletu na jednotlivé zložky, ktoré príslužia trojmocnému resp. dvojmocnému oxidu.

Fit pozostáva z tzv. Shirleyho pozadia a viacerých tzv. Voightových pík. Shirleyho pozadie predstavuje najjednoduchšiu aproximáciu pozadia nepružne emitovaných elektrónov, a to tak že derivácia pozadia odpovedá rozdielu medzi píkom a hodnotou pozadia v rámci daného fitovaného intervalu. Jeho parametre sú hodnota na pravom kraji intervalu a amplitúda. Voightov pík je konvolúciou gausovskej a lorentzovskej zložky. Samotná emisná čiara je za nami daných podmienok lorentzovská, jej šírka je daná šírkou čiary primárneho žiarenia a šírkou čiary emitovaného materiálu. Parameter šírky lorentzovskej zložky je vhodné pri fitovaní patrične obmedziť z dola aj zhora. Gausovská zložka súvisí s javmi vyššieho rádu ako napríklad relaxácia a samotné vlastnosti zariadenia ktorým meriame. Gausovská pološírka bežne dosahuje jednotky eV. Každý Voightov pík je tak charakterizovaný štyrmi parametrami poloha (vo väzbovej energii), amplitúda (plocha), gausovská pološírka a lorentzovská pološírka.

Pri fitovaní sa odvolávam na články [13][18], ktoré sa zaoberajú fitovaním 2p 3/2 pík prechodových kovov a ako sa tieto spektrá závisia na chemickom stave povrchu. Použité parametre možno vidieť na ďalšej strane v tab. 1. Na uvedenom príklade (Obr. 11) je vidieť hlavný pík  $\text{Co}^{2+}$ , hlavný pík  $\text{Co}^{3+}$  a jeho asymetriu spôsobenú efektom tzv. multipletového štiepenia (multiplet splitting). Hlavným indikátorom pre prítomnosť oxidu je prítomnosť  $\text{Co}^{2+}$  resp.  $\text{Co}^{3+}$  shake up satelitov.

Z hladiny 2p bola pre kvantitatívnu analýzu fitovaná len intenzívnejšia čiara 2p 3/2. Fitovanie celého dubletu by mohlo kvalitu fitu zlepšiť, ale za cenu výrazne zložitejšej fitovacej procedúry. Fitovaním len intenzívnejšieho píku sa dopúšťame systematickej chyby, ktorá nadhodnocuje pomer  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ , asi o 10%.

Fitovacie procedúry sme najprv vyskúšali na vzorkách kde sme predpokladali čistý oxidačný stav, tj. kovové Co po vyčistení, CoO a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  po oxidácii vzorky. Z nich sme modifikovali príslušné pomery intenzít satelitov a pološírky, ktoré závisia aj od charakteristiky prístrojov na aparátúre. Následne sme tieto procedúry kombinovali a použili ich na charakterizáciu vzoriek so zmiešaným stavom.

Co - Kov	Poloha [eV]	Rel. Intenzita	Gaussova pološírka	Lorentzova pološírka
Hlavný Pík	778.6	1	1.3	<0.6
Asymetria - viac časticový prenos náboja	779.6	0.53	~2	~0.5
Plazmónová strata	782.4	0.25	~3	~3
<b>CoO</b>				
Hlavný pík	780	1	3,5	<1
Asymetria - multipletové štiepenie	782,1	0,65	4	<1
shake up Satelit	785,5	0,03	<4	<1
shake up Satelit	786,5	0,56	<6	<1
<b>Co3O4</b>				
Co3+ Hlavný pík	779,6	1	1,4	<0,6
Co2+ Hlavný pík	780,9	1	1,6	<0,6
Co2+ Asymetria - multipletové štiepenie	782,2	0,51	2	<1
Co2+ shake up st.	785,2	0,28	~3,5	<1
Co3+ shake up st.	789,2	0,18	~3,4	<1

Tab. 1 Fitovacie parametre pre rôzne chemické stavy kobaltu. Parametre sú len pre pík 2p 3/2. Rôzne stavy pozostávajú z viacerých píkov zvýraznených šedo [13].

Pre oxid céru sme vychádzali z predchádzajúcich prác na túto tému [19] [20]. Fitovaný bol celý multiplet, obsahujúci celkovo 12 voightových píkov. Na odhad oxidačného stavu céru sme použili pomer intenzity hlavných píkov.

CeO <sub>x</sub>	Polohy zložiek dubletu [eV]		Gaussova pološírka	Lorentzova pološírka
	3d 5/2	3d 3/2		
Hlavný Pík Co4+	882,9	897,7	1,3*	1,12*
Asymetria Co4+ - multipletové štiepenie	884,2	899	1,2 - 1,9	1,3*
4+ final State f1	898,8	913,6	1,4 - 1,9	1,25*
4+ final state f0	889,5	904,3	3 - 4,5	<1
Hlavný pík Co3+	886,2	901	2 - 3	<1
3+ final state f1	881,5	896,3	0,5 - 2,5	<2,2

Tab. 2 Fitovacie parametre pre Oxid Céru. Údaje s hviezdičkou sú fixované, Asymetria Co4+ má fixovanú polovičnú intenzitu oproti hlavnému píku. Každý riadok odpovedá dubletu, 3d 5/2 a 3d 3/2. Intenzita druhej zložky je obmedzená na 1/3 až 1 relatívne k intenzite 3d 5/2. [20] Pre ukážku fitu viz. s. 43 Obr. 30.

Kvantitatívna analýza spektier XPS je často obtiažna a nejednoznačná. Intenzita signálu jednotlivých píkov závisí na množstve faktorov. Napríklad od uhlu dopadu žiarenia na vzorku, na účinnom priereze daného fotoelektrónového prechodu od morfológie vzorky a či a ako závisí jej zloženie od hĺbky. Pre jednotlivé čisté prvky sú štandardizovaným meraním určené tzv. faktory citlivosti  $F$  pre jednotlivé píky. Tie určujú pomer medzi integrálnym signálom  $I$  z daného píku a koncentráciou daného prvku vo vzorke  $c$  podľa vzťahu.

$$I = cF \quad (3)$$

Faktory citlivosti pre normovanie dát čerpám z [21]. Napríklad faktory citlivosti pre uhlík a kobalt sú 0,296 a 3,59 čo značí, že aj malý pík uhlíku na kobalte znamená zhruba o rád väčšie znečistenie ako predstavuje pomerná intenzita píkov.

Tabelované faktory citlivosti sa vzťahujú na homogénne rozloženie prvkov. Komplikáciou je fakt, že signál fotoelektrónov je silne tlmený látkou a závisí na hĺbkovom priebehu koncentrácií. V praxi sa s nehomogenitou stretávame neustále - napr. vzorka, na ktorej sú navrstvené rôzne zložené oblasti, členitý povrch vzorky, alebo zmena morfológie povrchu počas meraní. V tejto situácii sa navrhne model rozloženia prvkov, ktorý by mohl logicky odpovedať danej situácii a z neho sa pomocou známej miery útlmu modifikujú príspevky signálu od jednotlivých píkov.

Ako príklad môžeme použiť model vzorky na ktorej je tenká vrstva známeho materiálu, napríklad po naparení pomocou MEBES. V prípade, že poznáme spektrum podkladového materiálu (oxid kobaltu) a naparíme naň vrstvu nového materiálu (oxid céru), vieme určiť hrúbku vrstvy z útlmu podkladového signálu. V najjednoduchšom priblížení zanedbávame nespojitosť vrstvy, možnosť premiešania jednotlivých kovov a vrstvu považujeme za rovnomerne hrubú. Elektróny emitované z podkladu, prechádzajú novou naparenou vrstvou hrúbky  $d$  a sú za týchto predpokladov tlmené podľa vzťahu:

$$I = I_0 e^{-\lambda d} \quad (4)$$

Kde  $I_0$  je integrálna intenzita píku podkladu (spravidla vyberieme najintenzívnejší pík),  $I$  je intenzita toho istého píku po naparení vrstvy a  $\lambda$  je stredná voľná dráha elektrónu, pri danej energii podkladového píku, v danom naparenom materiáli.

Hodnotu  $\lambda$  je funkciou kinetickej energie preletujúceho elektrónu a tlmiaceho prostredia. Pre potreby spracovania, ich čerpám z databázy QUASES [22]. Pre náš prípad, kedy vyhodnocujeme útlm kobaltového píku 2p 3/2 (pri budení vzorky žiarením Mg K $\alpha$  má kinetickú energiu 475 eV), v oxide céru vychádza lambda na zhruba 12Å.

Zjednodušene boli spracované píky pre kyslík a uhlík - O 1s a C 1s. Intenzita O 1s súvisí so stupňom oxidácie a množstvom kyslíkatých molekúl, naadsorbovaných na povrchu vzorky. Uhlík môže predstavovať naadsorbované CO<sub>2</sub> a CO. Jeho množstvo však ukazuje aj znečistenie povrchu vzorky organickými molekulami a elementárnym uhlíkom. Povrch na ktorom je naviazané veľké množstvo uhlíkových atómov, je krytý pred prístupom reakčných plynov a to môže zásadne znížiť jeho reaktivitu. Tieto píky som delil len na niekoľko zložiek. Napríklad pri kyslíku nám toto rozdelenie umožňuje určiť množstvo kyslíka naadsorbovaného ako plyn, od kyslíka viazaného v kobalte tzv. mriežkový kyslík (Viz. s. 36 Obr. 22).

## Spracovanie QMS

Problémom merania chemických reakcií metódou QMS je fakt, že pri veľmi malých tokoch produktov a veľmi malom povrchu dostupnom pre reakciu je zdrojom šumu samotný spektrometer. Zdrojom elektrónov pre ionizáciu vstupujúcich plynov je katóda žhavená na vysoké teploty a plyny, ktoré prichádzajú od vzorky na nej môžu zreagovať najrôznejšími spôsobmi. Tento signál je ale nezávislý na reaktivite vzorky a na jeho odstránenie sa používa inertná zařírová referencia, s ktorou sa signál vzorky počas merania opakovane porovnáva. Od nameraných dát sa toto pozadie odčíta. Referenčné meranie rovnako umožňuje opraviť zmeny v množstve napúšťaných reaktantov , spôsobené nestabilitou ventilov a ustáľovaním tlaku v objeme aparatury.

Ďalší problém je, že aj keď je tlak v aparatury rádu UHV, stále predstavuje významné pozadie pre presné určenie spotreby produktov a tvorby reaktantov. Tomu je možné predísť použitím izotopicky značených reaktantov, ktoré prakticky eliminujú rušivé pozadie, pochádzajúce z atmosféry s bežným izotopickým zložením. V prípade, že sa do reakcie priamo zapája aj materiál z podložky, ktorý má rovnako z prípravy bežné izotopické zloženie je pomocou ťažkej verzie reaktantu možné tieto dve reakčné cesty odlíšiť a určiť ich význam pri celkovej tvorbe produktu.

Pri kvantitatívnom posudzovaní chemickej reakcie, napríklad keď chceme odhadnúť reálne množstvá interagujúcich plynov, obdobne ako pri XPS je nutné vziať v úvahu ionizačné pravdepodobnosti jednotlivých molekúl (tab. 3) a využiť vzťah (5).

Prvok	Ionizačná pravdepodobnosť - $f$
CO	1.02
CO <sub>2</sub>	1.30
O <sub>2</sub>	0.87
Metanol	1.69
H <sub>2</sub> O	0,97

Tab 3. Ionizačné pravdepodobnosti  $f$  niektorých molekúl, použité pri normalizácii dát [X23]

$$J = Nf \quad (5)$$

Kde prúdu  $J$  v QMS odpovedá normovaný prúd  $N$  krát faktor citlivosti  $f$ . Pre zložitejšie molekuly, ako metanol je potrebné brať do úvahy aj rozpad molekúl na menšie časti.

## Príprava vzoriek

Materiál na výskum bol objemový kus kobaltu určený ako terč na magnetronové naprašovanie. Čistota kobaltu bola 99.95% zo stopami iných prvkov (tab. 2). Tento substrát pre výskum bol zvolený z dôvodu blízkosti k reálnemu priemyselnému využitiu a komplementárnym výskumom našej skupiny, ktoré sa zaoberajú obdobným štúdiom, ale na modelových definovaných tenkých vrstvách.

Nevýhodou oproti monokryštalickej vzorke je nedefinovanosť povrchu a spôsob prípravy požadovaných vrstiev, ktorý je potreba vymyslieť a experimentálne vyskúšať. Čistota materiálu je porovnateľná s čistotou dostupných monokryštálov.

Z terča boli narezané štvorcové vzorky s hranou zhruba 10 mm a hrúbkou 3 mm. Jedna zo strán vzoriek bola vyleštená brúsnym papierom a následne sériou diamantových pást (s hrúbkou zrna 20, 7, 2 a 0,7  $\mu\text{m}$ ), aby sa dosiahlo zrkadlovo hladkého povrchu. Vzorky boli následne čistené v ultrazvukovej čističke, ponorené v analytickom alkohole. Nakoniec boli premyté

Prvok	Zastúpenie [ppm]
Co	999 500
Fe	228
Ni	127
V	27
Ta Ti Zn Mg Mn Cr Pb Nb Hf Al Cu	<10
Cd	< 2

Tab. 4 Zloženie terča použitého na výrobu vzoriek

deionizovanou vodou a vysušené dusíkom. Takto boli pripravené štyri vzorky. Cieľom bolo vzorky zoxidovať do čo najvyššieho stavu (tj. čisté  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), ktorý by bol zároveň dostatočne čistý na adsorpčné experimenty a následne naparenie tenkých vrstiev céru ktoré by vytvorili požadovaný zmesný reducibilný oxid.

Prvé pokusy s oxidáciou prebiehali čisto in situ za použitia iónového bombardu, ohrevu v kyslíku a naparenia  $\text{CoO}_x$  metódou MEBES.

Postup prípravy vzoriek pozostával z vyčistenia kovového substrátu žíhaním a bombardom až do bodu, kedy spektrum XPS odpovedá čistému kovovému kobaltu bez iných zložiek. Takto pripravenú vzorku sme vystavili molekulárnemu zväzku kyslíku za progresívne rastúcich teplôt (kap. Výsledky mernia s. 32) a sledovali sme oxidačný stav. Tiež sme skúsili in situ naparenie oxidu kobaltu pomocou MEBES.

Ďalšia séria pokusov pozostávala z oxidácie in situ v nami vyrobenej komore, kde je možné dosahovať tlaku kyslíku ako na atmosfére (viz. kap. modifikácia prechodovej komory s. 29). Vzorka bola po očistení priamo v aparátúre prenesená do nového odielu a vystavená kyslíku, pričom teplotu udržiaval keramický ohrev.

Tiež sme vyskúšali oxidáciu vyleštených vzoriek priamo na atmosfére v keramickej peci. Ide o metódu ktorá je najmenej ideálna vzhľadom na to že pri ohreve v takomto prostredí dôjde k zabudovaniu nečistôt - hlavne uhlíku a vody hlboko pod povrch vzorky. Na druhej strane ide o metódu prípravy ktorá je praktická a približuje sa priemyselnému postupu (Viz. s. 34).

Pre jednoduchosť vzorky pomenúvam písmenami podľa spôsobu prípravy - Aparatúra A, vstupná Komora K a Pec ako P nasledované teplotou prípravy.

Všetky vzorky boli opakovane použité a medzi experimentami preleštené diamantovou pastou do zrkadlového kovového lesku. Vzniklo tak celkovo 5 generácii vzoriek. Preto sa dbalo sa preto na dôkladné preleštenie vzorky aby sa zbavila oxidovaného povrchu. Spektrá XPS, ani iné merania nenaznačovali pamäť vzorky na predchádzajúce experimenty.

Vyšší oxid nás zaujíma hlavne kôli svojej vysokej aktivite pri oxidácii CO. Nižší CoO je skúmaný napríklad pri oxidácii alkoholov. Následne chceme na vzorky napariť tenkú vrstvu oxidu céru a nové vzorky porovnať s čistým oxidom kobaltu.

## Metódy prípravy vzoriek in situ

### Iónový bombard

Iónový bombard je metóda používaná na očistenie povrchu vzoriek - postupné odprášenie jednotlivých atómových vrstiev. V prípade, že je vzorka znečistená, alebo sa nepodarilo povrch vhodne pripraviť, je možné odprášením nečistôt, alebo zle pripravenej tenkej vrstvy vzorku vrátiť do pôvodného stavu a použiť na ďalšie experimenty bez vybratia z aparatury.

Iónový bombard prebieha tak, že sa aparatura napustí na pomerne vysoký tlak vzácnym plynom - v našom prípade sa vysokým tlakom myslí až do  $10^{-4}$  torr argónu oproti bežnému tlaku  $10^{-9}$  torr, pričom tlak v komore iónového dela je rádovo vyšší. Samotné iónové delo pozostáva zo žhavenej katódy, tienenej proti uzavretiu polkruhovým tienidlom. Katóda emituje elektróny, ktoré sú urýchlené vhodným napätím do priestoru mriežky, kde sú čiastočne zachatené a kolidujú s atómami plynu, ktoré ionizujú. Ióny sú z mriežky extrahované urýchľujúcim potenciálom a následne zaostrené unipotenciálnou šošovkou na povrch vzorky. Z teórie bombardu sa efektivita odprašovania zvýši v prípade, že zväzok iónov dopadá na vzorku pod uhlom čo je u nás  $60^\circ$ . Pri správnom nastavení dela, dopadá na vzorku  $1 \mu\text{A}$  iónov urýchlených na  $1\text{kV}$  a delo môže odprášiť až  $1\text{\AA}$  za minútu.

Problémom iónového bombardu je, že ide o metódu deštruktívnu. Nie je možné na ňu nahliadať ako proces opačný k definovanému deponovaniu tenkej vrstvy. Dopad iónov spôsobuje zhrubnutie povrchu, premiešanie horných vrstiev materiálu a mení chemické zloženie vzorky, napriek tomu že vzácny plyn samotný je inertný. Ide o tzv. mechanizmus preferenčného odprašovania kedy sú atómy s rôznou hmotnosťou odprášené rôzne efektívne. Iónový bombard tak napríklad všeobecne vedie k redukcii oxidových vrstiev, pretože dochádza k preferenčnému odchodu ľahkých atómov kyslíku (hmotnosť  $16 \text{ amu}$  oproti

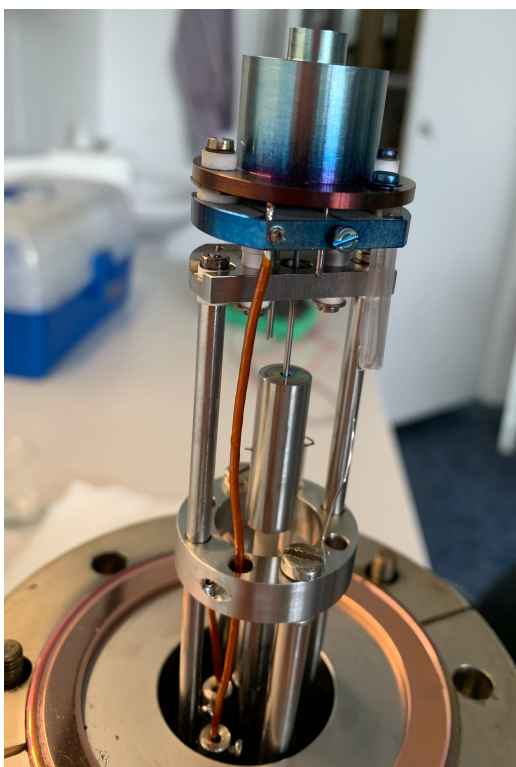


Obr. 12. Iónové delo použité v experimentoch

argónovému projektilu - 40 amu), oproti výrazne ťažším atómom kovu (v prípade kobaltu hmotnosť 59 amu).

Bombard ďalej spôsobuje zrážkové kaskády, ktoré môžu siahť desiatky atómových vrstiev pod povrch vzorky a narúšať jej kryštalickú štruktúru. Hrubnutie vzorky a jej štruktúru môžeme po bombarde obnoviť jej vyžíhaním na vysokú teplotu.

## MEBES



Obr. 13. Zariadenie mebes použité na naparenia vrstiev oxidu céru

Metóda MEBES (micro electron beam evaporation device) je zariadenie používané na prípravu tenkých vrstiev v podmienkach UHV.

Zariadenie pozostáva z drátu, alebo teplovzdorného kelímku naplneného materiálom, ktorý chceme napariť. V blízkosti konca drátu je žhavená katóda. Na vyparovaný materiál je privedené vysoké kladné napätie, v našom prípade 1kV. Elektróny emitované z katódy sú takto urýchlené a dopadajú na hrot drátu, kde dochádza k ohrevu lokálnej malej oblasti na tisíce stupňov. Materiál sa pri takejto teplote odparuje do priestoru aparatúry. Špička drátu je krytá uzemneným klobúkom čím sa odtieni a

usmerní prúd vyparených atómov do požadovaného smeru. Odparené častice majú po odchode z extrémne horúceho terčika veľkú kinetickú energiu a po dopade na povrch im časť tejto energiu zostane na efektívnu difúziu po povrchu, zaplnenie medzier a vytvorenie usporiadanej tenkej vrstvy.

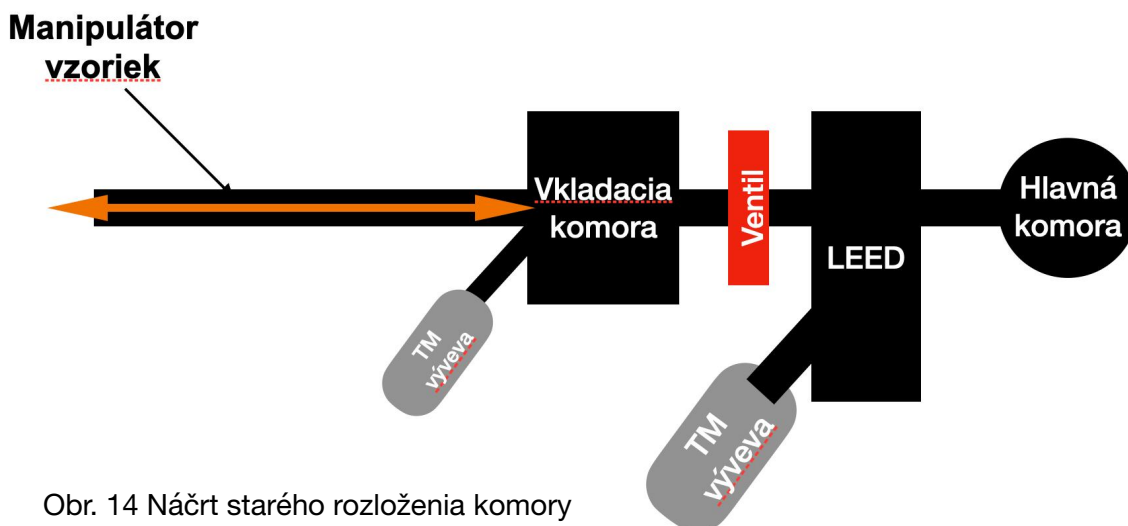
V prípade že chceme pripraviť vrstvu oxidu, počas naparovania kovu napustíme aparatúru kyslíkom na tlak  $5 \cdot 10^{-7}$  torr. Reaktívne atómy kovu sa s kyslíkom zlučujú buď na povrchu vzorky, alebo priamo za letu, v priestore aparatúry a dopadajú na pripravovaný povrch už ako kôpky oxidu.



## Návrh a zostavenie novej prechodovej komory

Pre potreby experimentu sme mali za cieľ vyrobiť čistý povrch vysoko oxidovaného  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Kôli náročnosti prípravy na tlak kyslíku sa vrstvu oxidu podarilo vyrobiť iba mimo aparatúru a skúšali sme viacej postupov - oxidácia v peci na atmosfére a v komore zariadenia na fourierosvskú infračervenú spektroskopiu za rôznych teplôt. Výsledné vzorky však boli znečistené uhlíkom a nevedeli sme ich očistiť in situ, pri zachovaní požadovaného stavu.

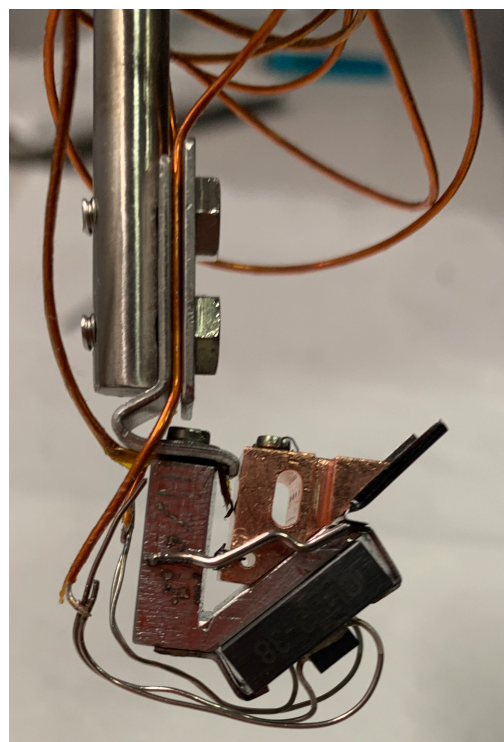
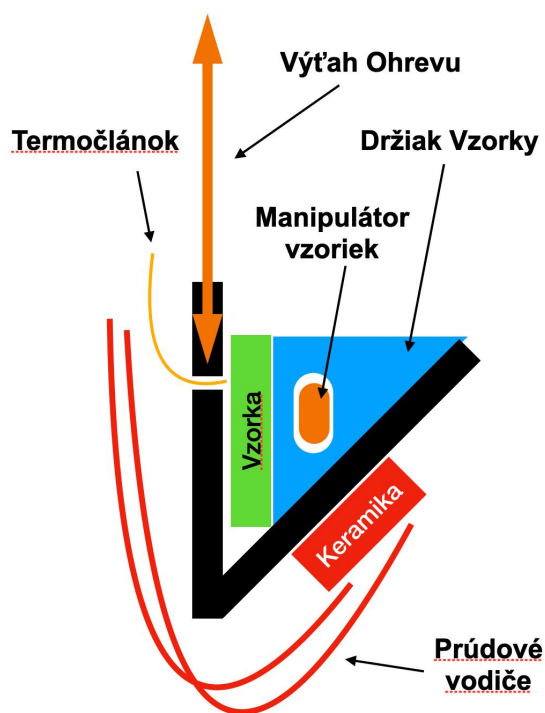
Ako ďalší spôsob oxidácie sme navrhli modifikáciu vstupnej komory experimentálnej UHV aparatúry. Ideou bolo pripravovať vzorky v čistej nerezovej komore, naplnenej kyslíkom na tlaky mnohórádovo väčšie ako je možné priamo v aparatúre a následne ich presunúť priamo na meranie, naparenie vrstvy, alebo chemické reakcie v režime MB do aparatúry.



Obr. 14 Náčrt starého rozloženia komory

Zostava musí ohriať vzorky kobaltu umiestnené na medenom držiaku umiestnenom na manipulátore vzoriek. Zvolili sme preto kovový diel, do ktorého držiak vzorky zapadne a na dno strane sme pripevnili keramický ohrev. Pre meranie teploty sme použili termočlánok typu chromel-alumel, ktorý sme vyviedli tak, aby sa dotýkal povrchu vzorky. Celé zariadenie bolo nainštalované na výťah, ktorý umožňoval zariadenie na vzorku pritlačiť, alebo ho odstrániť z cesty manipulátoru vzoriek (Obr. 15).

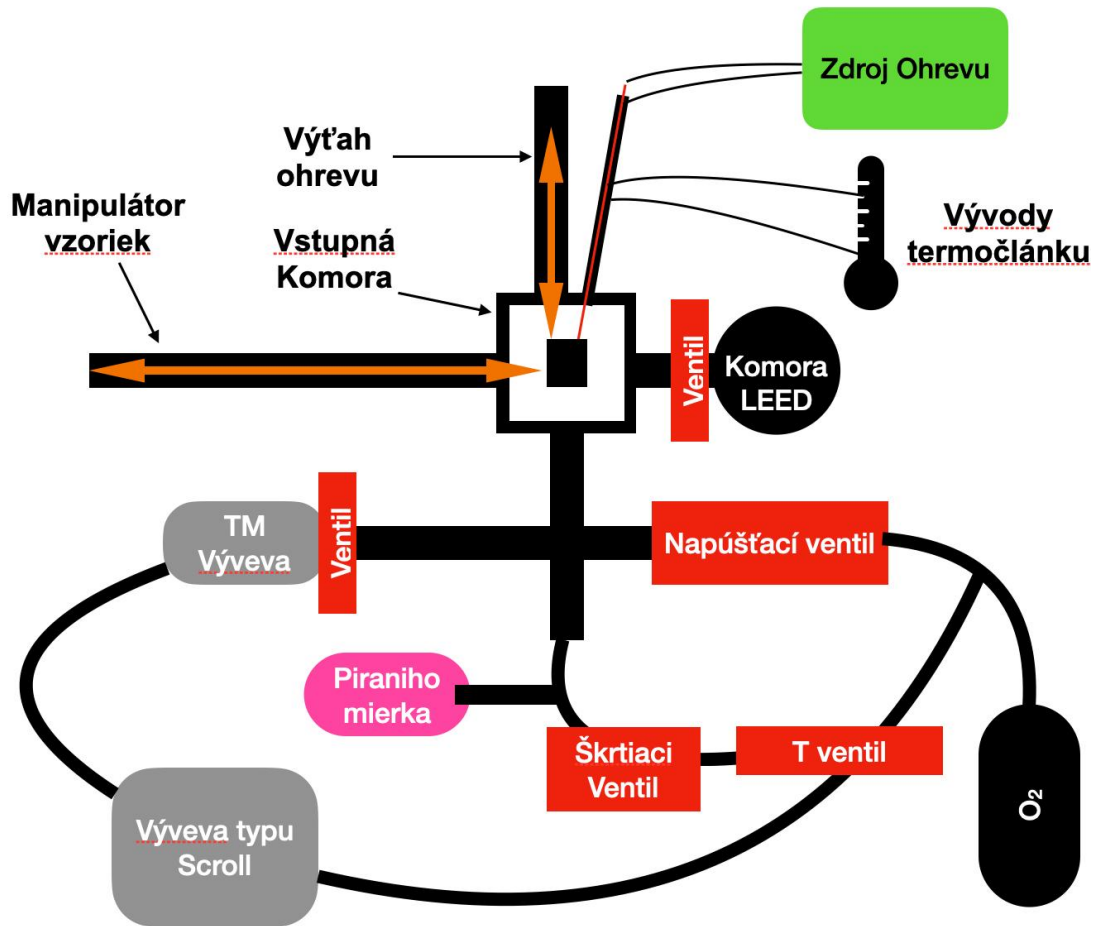
Vstupná komora bola modifikovaná, aby umožnila inštaláciu ventilov k napúšťaniu a regulácii tlaku v komore (Obr. 16). Rovnako obsahuje piraniho



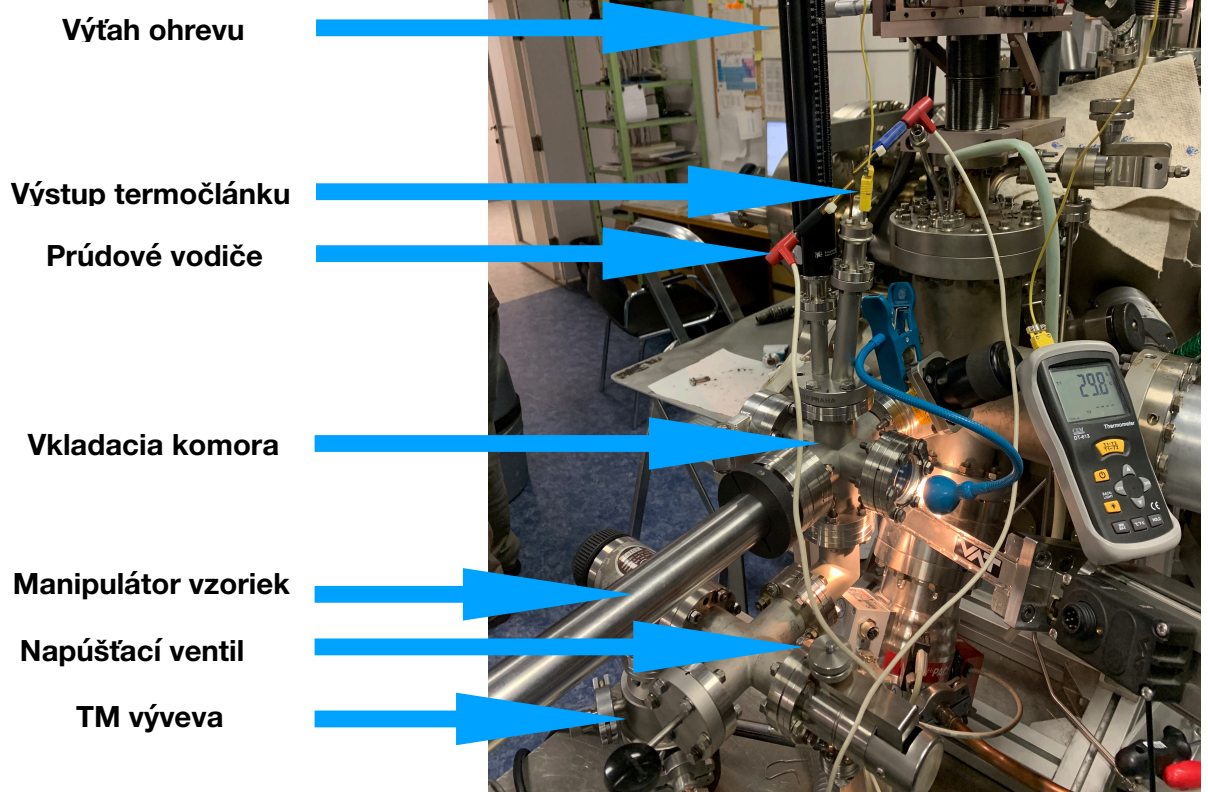
Obr. 15 **Vľavo** náčrt navrhnutého ohrevu, **vpravo** zostavený ohrev s nasadeným držiakom vzoriek

mierku, ktorá umožňuje meranie týchto tlakov. Po zostavení zariadenia sme skontrolovali tesnosť spojov pomocou merania QMS a hélia.

Zariadenie sme pred samotnou oxidáciou vyčerpali turbomolekulárnou vývevou a nechali ho hriať bez vzorky na teplotu vyššiu ako teplotu pri ktorej sme oxidovali vzorku. Následne sme umiestnili vzorku na ohrevný prvok, pomocou zařírového ventilu sme komoru napustili kyslíkom a nechali ustáliť tlak daný mierkou. Výsledné vzorky priebežne spomínam v kapitole výsledky merania.



Obr. 16 **Hore** náčrt novej vstupnej komory a systém napúšťania a regulácie tlaku  
**Dole** fotografia zostavenej komory



## 4 Výsledky merania

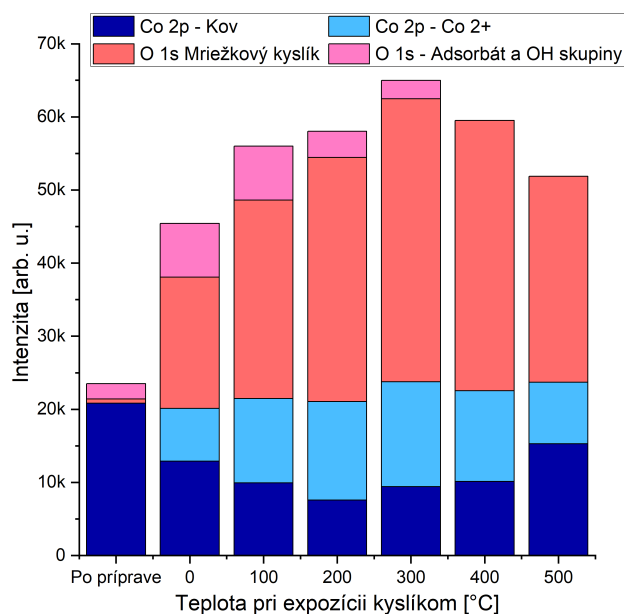
### PRIPRAVENÝ POVRCH

Prvotné experimenty mali za cieľ určiť stupeň oxidácie dosiahnuteľný rôznymi postupmi. Vzorky sme pripravili v aparátúre za nízkych tlakov kyslíku značené A, ďalej v modifikovanej vstupnej komore za vysokého tlaku kyslíku značené K a žíhaním v peci na vzduchu - P. Dôvodom tohto rozsahu je overiť chovanie systémov pripraveného rôznymi postupmi a pokryť využitia od modelových experimentov, po využitie v priemysle.

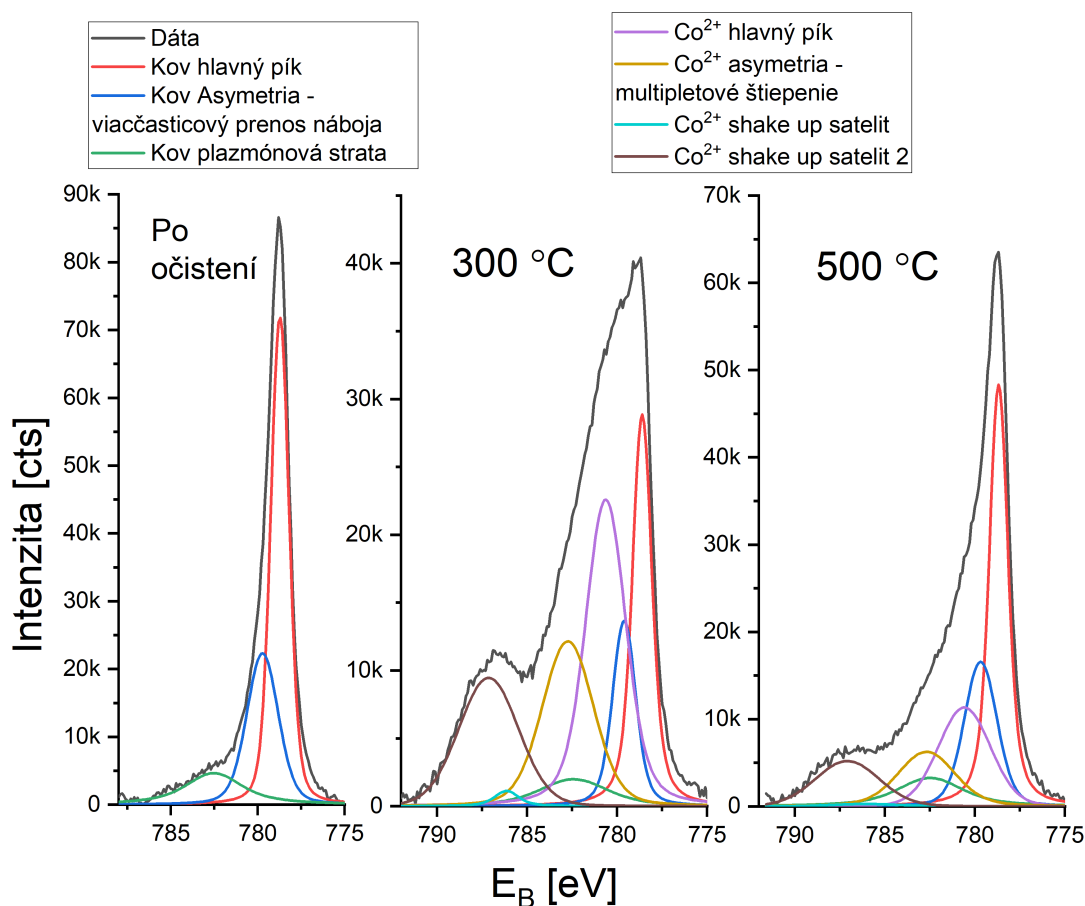
### A - OXIDÁCIA IN SITU

Pred oxidáciou v UHV sme kovovú vzorku najprv očistili bombardom a následne žíhaním na 500 stupňov, aby sa spektrum XPS javilo ako čistý kobalt. Takúto vzorku sme vystavili sérii ohrevov v kyslíku po 100 °C. Pre bezpečnosť zariadenia bol tlak kyslíku limitovaný na  $5 \cdot 10^{-7}$  torr. Pretože je vzorka priamo vystavená usmernenej molekúlárnej zväzku, dosahuje efektívny tlak na jej povrchu, podľa predchádzajúcich kalibrácií, cca  $1.5 \cdot 10^{-6}$  torr [24].

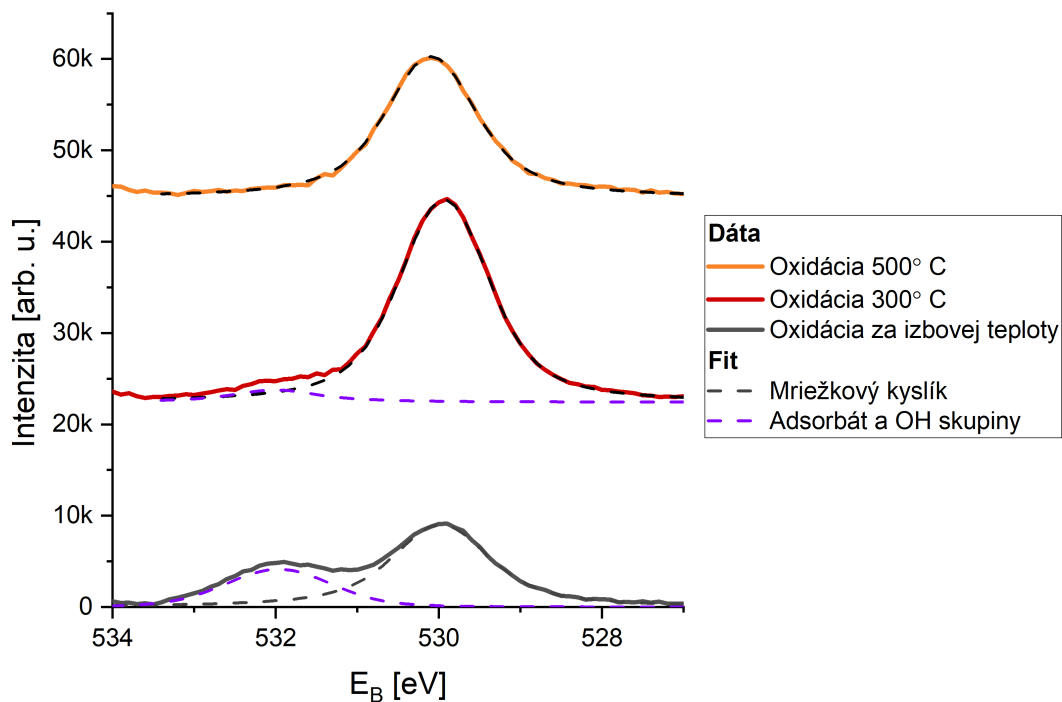
Na Obrázku 18 je vidieť intenzitu píkov Co 2p a O 1s v priebehu experimentu, ako aj spektrá pre význačné teploty. Je zjavné, že vzorka sa oxiduje iba na nižší CoO a nad teplotou 300 stupňov tento oxid napriek expozícii kyslíkom zo spektra mizne. Hrúbku vrstvy oxidu sme určili podľa útlmu kovového píku a vzťahu (2) na 1,5 nm.



Obr. 17 Plochy zložiek fitu Co 2p a O 1s po sérii žíhaní očistenej vzorky kobaltu v kyslíku in situ.



Obr. 18 Fity píku Co 2p 3/2 pre niektoré význačné teploty. Je vidieť vznik a úbytok príspevku patriaceho  $\text{Co}^{2+}$  obsiahnutého v  $\text{CoO}$ .



Obr. 19 Stav oblasti O 1s pre vybrané teploty. Rozlíšené sú príspevky z tzv. lattice oxygen tj. mriežkového kyslíka zabudovaného v oxide a kyslíka obsiahnutého v povrchových adsorbátoch alebo v podobe OH skupín.

Ďalší experiment s prípravou oxidu spočíval v naparení kobaltu na čistú kobaltovú vzorku za tlaku kyslíku  $5 \cdot 10^{-7}$  torr. Bol použitý postup z vedľajšej skupiny, ktorá pripravovala tenké vrstvy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na orientovanom irídiu [25]. Počas naparovania z MEBES po dobu 54 minút čo odpovedá zhruba 5 nm  $\text{CoO}$  bola vzorka ohriata na  $330\text{ }^\circ\text{C}$ . Následne bola žíhaná v kyslíku na teplotu  $410\text{ }^\circ\text{C}$ . Pripravená vrstva prekryla podkladový kov, ale stav vzorky odpovedal čistému  $\text{CoO}$ .

Pretože redukcia povrchu nastáva na čistej vzorke v prostredí UHV, do úvahy pripadajú dva mechanizmy jeho odchodu. Buď kyslík odchádza ako molekula smerom von, alebo sa rozpúšťa smerom dovnútra kovu. To by vysvetľovalo, prečo sa nám v týchto podmienkach nedarí pripraviť  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

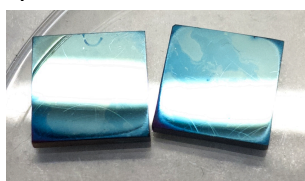
Difúziu kyslíka sme sa pokúsili overiť naparením vrstvy oxidu hrubej 8 nm, jej vyžíhaním na teplotu  $350\text{ }^\circ\text{C}$  pre aktiváciu difúzie, a následnom odprašovaní pomocou bombardu a sledovaním intenzity oxidového píku  $\text{CoO}$  pomocou XPS. Z analýzy vyplynulo, že pík prislúchajúci oxidu kobaltu, sa drží aj 40 nm pod povrchom naparenej vrstvy a jeho intenzita klesla na 80% pôvodnej hodnoty. Množstvo oxidu odhadnuté z tohto hĺbkového profilu je tak o rád väčšie ako naparených 8 nm a do merania okrem difúzie kyslíku zrejme prispievajú aj iné javy.

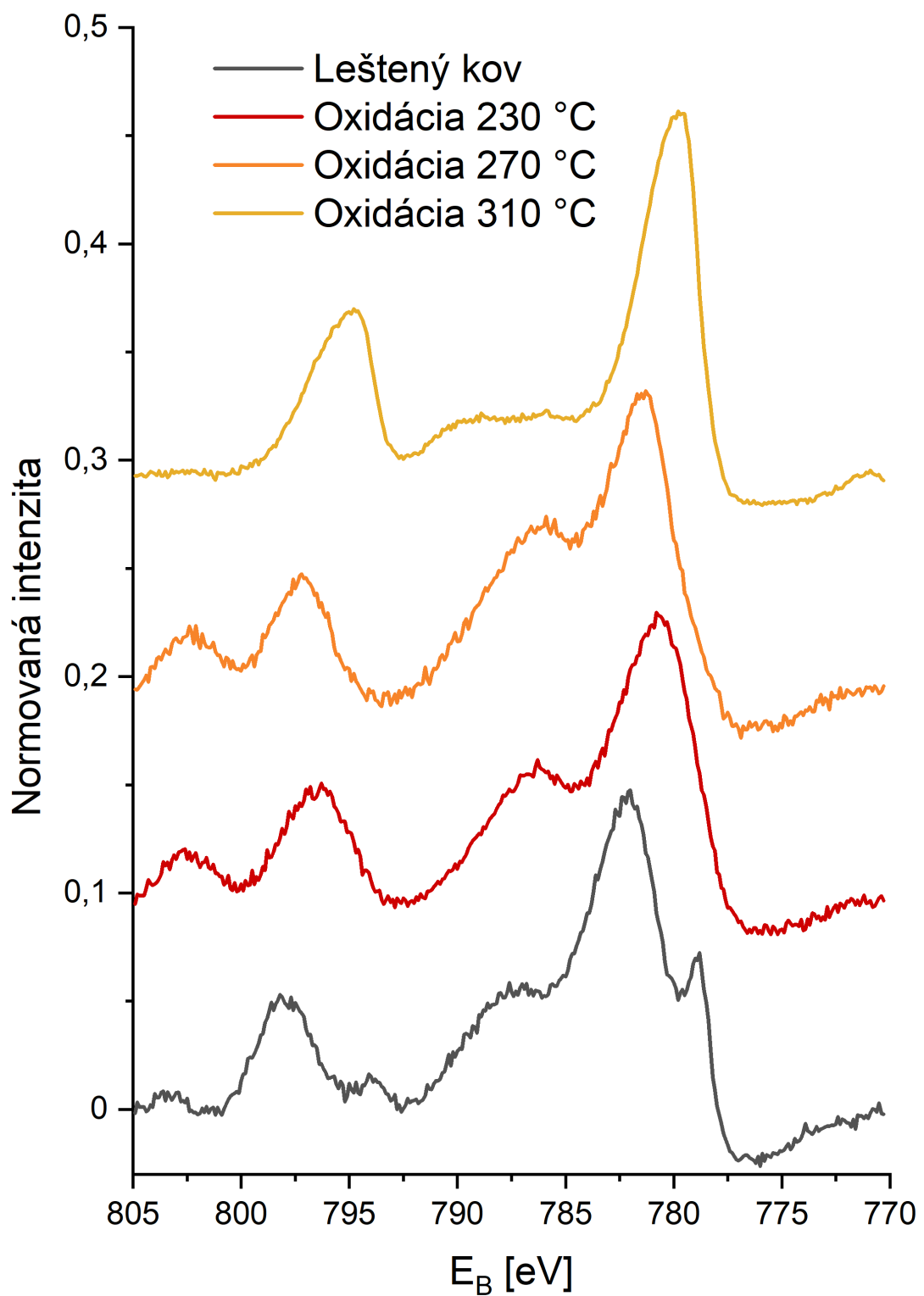
## P - OXIDÁCIA V PECI

Tri vzorky boli oxidované za atmosférických podmienok, postupne pri teplote pece 230, 270 a  $310\text{ }^\circ\text{C}$ . V prípade teploty 230 stupňov zostáva vzorka vizuálne lesklá a kovová, pri 270 sme získali žlté a tehlovočervené exempláre a v prípade teploty 310 stupňov sme dostali zmes odtieňov žltej, zelenej, modrej a sivej.

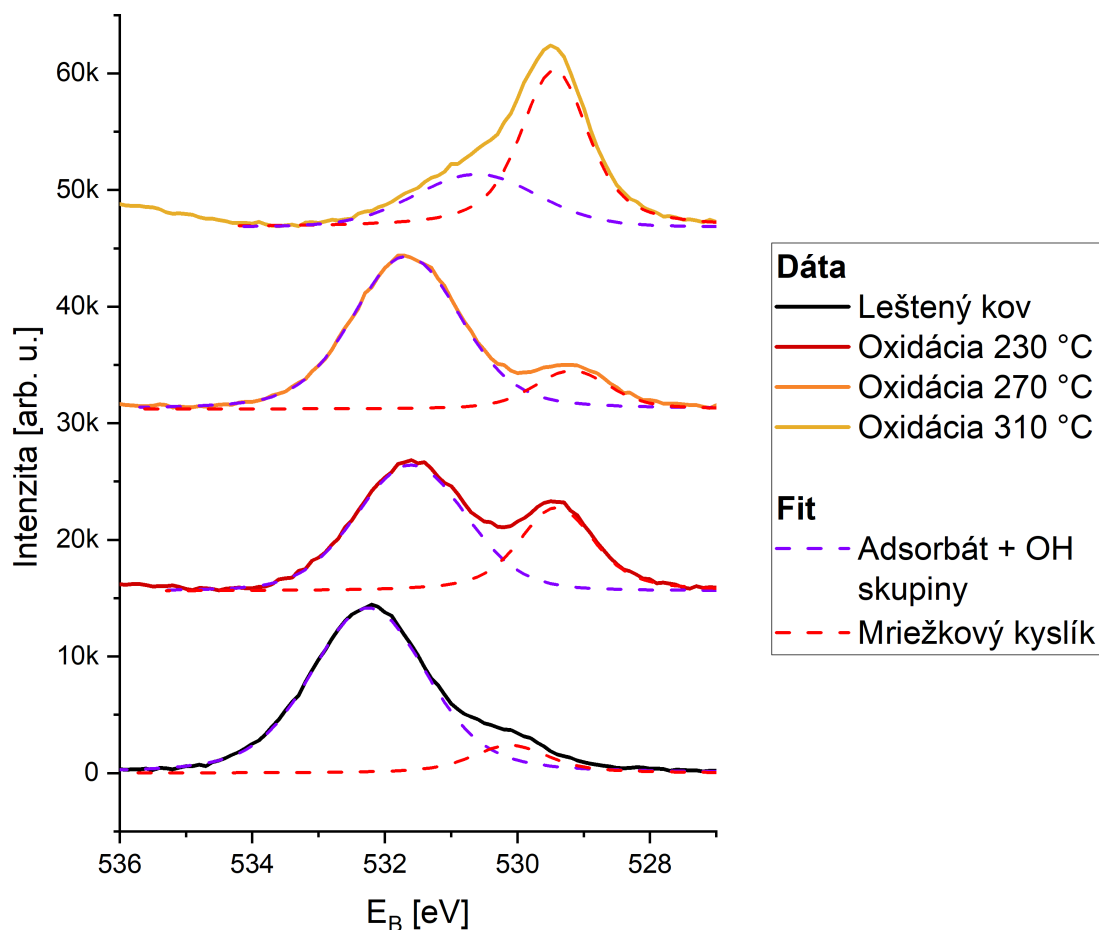


Obr. 20 **Hore** Vzorky P310 pripravené spoločne zoradené podľa polohy v peci demonštrujú farebnú rozmanitosť. **Vľavo dole** vzorky P310 ďalšej generácie. **Vpravo dole** postupne vzorka P230 a P270.

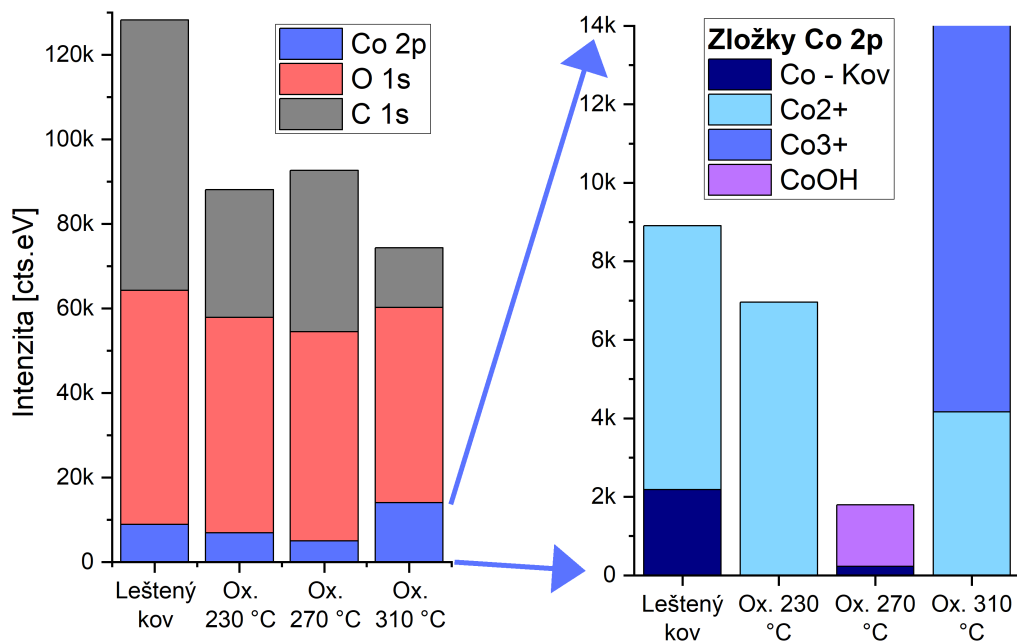




Obr. 21 Spektrá Co 2p rôzne pripravených vzoriek v peci. Spektrá sú po odčítaní pozadia a normované na jednotkovú plochu. Vzorka leštená na atmosfére vykazuje pasiváciu oxidom za izbovej teploty.



Obr. 22 Spektrá O 1s rôzne pripravených vzoriek v peci. Spektrá sú v mierke a s odčítaným pozadím.



Obr. 23 Prehľad výsledkov fitovania pripravených vzoriek. Plochy získané z fitov jednotlivých pík sú normované faktormi citlivosti. Pre kobalt sú znázornené aj jednotlivé zložky fitu



V XPS sú medzi vzorkami viditeľné výrazné rozdiely v oblasti Co 2p ako aj O 1s - Obr. 22 a 21.

Vzorky porovnávame s referenciou kovu, ktorý sme bez oxidácie iba vyleštili na atmosfére. Na nej je vidieť úzky kovový pík, ktorý je potlačený signálom oxidu, ktorý vznikol pasiváciou na atmosfére. Vzorka oxidovaná na teplotu 230 °C vykazuje široké píky typické pre čisté CoO. Vzorka oxidovaná na teplotu 270 °C vykazuje odlišný tvar, ten by odpovedal zmesi CoO a CoOH s malým príspevkom kovu. Vzorka oxidovaná pri teplote 310 °C predstavuje spektrum typické pre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Z literatúry [26] vieme že vrstvy pripraveného oxidu sú hrubé zhruba 25, 35 a 70 nm pre vzorky P230, P270 a P310. Je nutné poznamenať, že vzhľadom na stechiometriu vyššieho oxidu sú v spektre príspevky od Co<sup>2+</sup> aj Co<sup>3+</sup>. Čistému Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> odpovedá pomer zložiek 3+/2+ zhruba 1 ku 2 v závislosti od povrchovej roviny [27] (Obr. 23).

Pretože vzorky boli pripravené za atmosférických podmienok, sú kontaminované uhlíkom. Aj keď je uhlíkový pík v spektre malý, kôli malému účinnému prierezu je množstvo uhlíku po korekcii značné (Obr. 23).

## **K - OXIDÁCIA V MODIFIKOVANEJ PRECHODOVEJ KOMORE**

Znečistenie vzoriek z pece a následné experimenty na nich nás motivovali k hľadaniu nového spôsobu oxidácie v čistom prostredí za vysokého tlaku. Navrhli a zostrojili sme preto rozšírenie existujúcej aparatury (viz. s. 29 - Modifikácia prechodovej komory). Vzorky sme tak mohli oxidovať a za vysokého tlaku kyslíku - 1 torr a 150 torr a preniesť ich priamo do aparatury na experimenty. Vzorky sme najprv bombardom a ohrevom vyčistili v UHV a následne preniesli do komory na oxidáciu. Teplotu oxidácie sme po viacerých pokusoch vzorky sme zvolili na 270 °C.

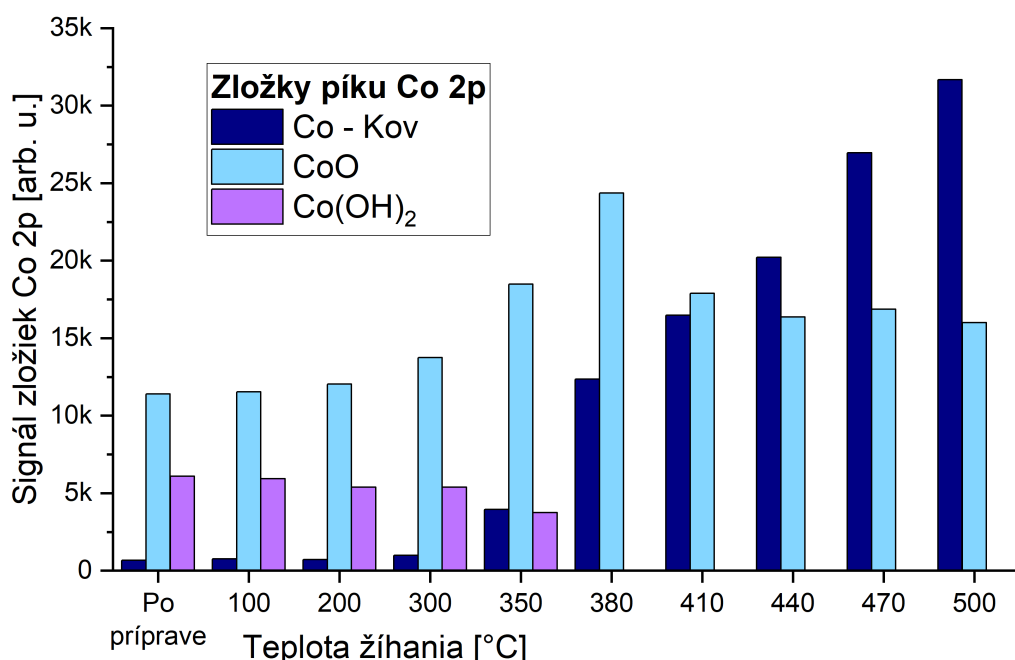
Nanešťastie vysvitlo, že vzorka pripravená touto metódou má obdobné spektrum XPS ako vzorka pripravená na atmosfére pri teplote pece 310 °C. Miera znečistenia uhlíkom je v prípade oxidácie na atmosférický tlak kyslíku obdobná a pri použití nižšieho tlaku 1 torr polovičná oproti oxidácii v peci. Vzorka sa však líši svojou povrchovou štruktúrou viz. s. 48 kap. moro flógia vzoriek.

## TEPELNÁ STABILITA ZMESNÉHO OXIDU

Pripravené vzorky oxidu kobaltu sme podrobili rozkladovým experimentom. Vzorky sme vystavili sérii ohrevov po dobu 10 minút v podmienkach UHV na progresívne vyššie teploty. Následne sme po každom ohreve zosnímali XPS spektrum, z ktorého vyvodíme chemické zmeny, ktoré pri ohreve nastali.

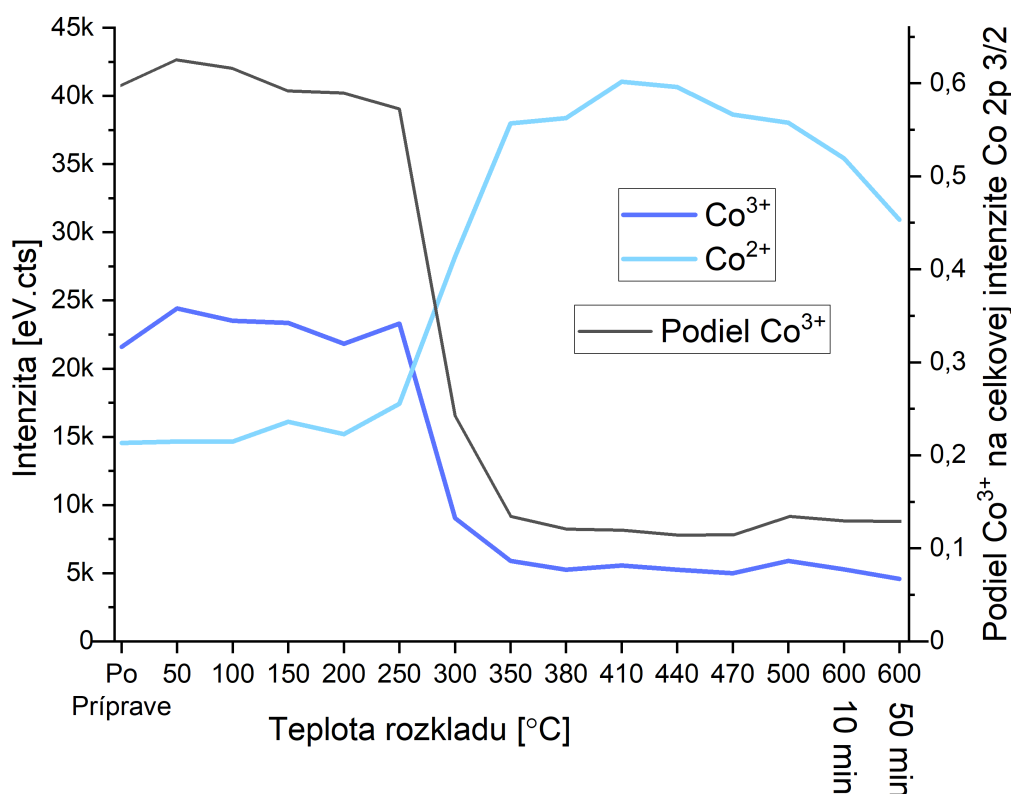
Tento experiment je dôležitý, aby sme zistili akým podmienkam môžeme vzorku vystaviť bez nezvratnej zmeny jej stavu a vlastností. Zaujímajú nás hlavne podiely rôznych stavov kobaltu ktoré určíme fitovaním píku Co 2p<sub>3/2</sub>. V menšej miere aj stav píku O 1s a C 1s. Rozkladu sme podrobili vzorky P270, P310 a A250. Následne sme experiment zopakovali pre vzorky A250 a P310, ktoré sme pomocou MEBES opatрили nesúvislou vrstvou (menej ako 1 mnv) oxidu céru.

V prípade vzorky P270 vidíme na začiatku situáciu zahŕňajúcu zmes CoO a Co(OH)<sub>2</sub>, ale aj malý príspevok kovu. Pri raste teploty zrejme z povrchu odchádza voda a zostáva vrstva CoO, ktorá následne redukuje na kov.

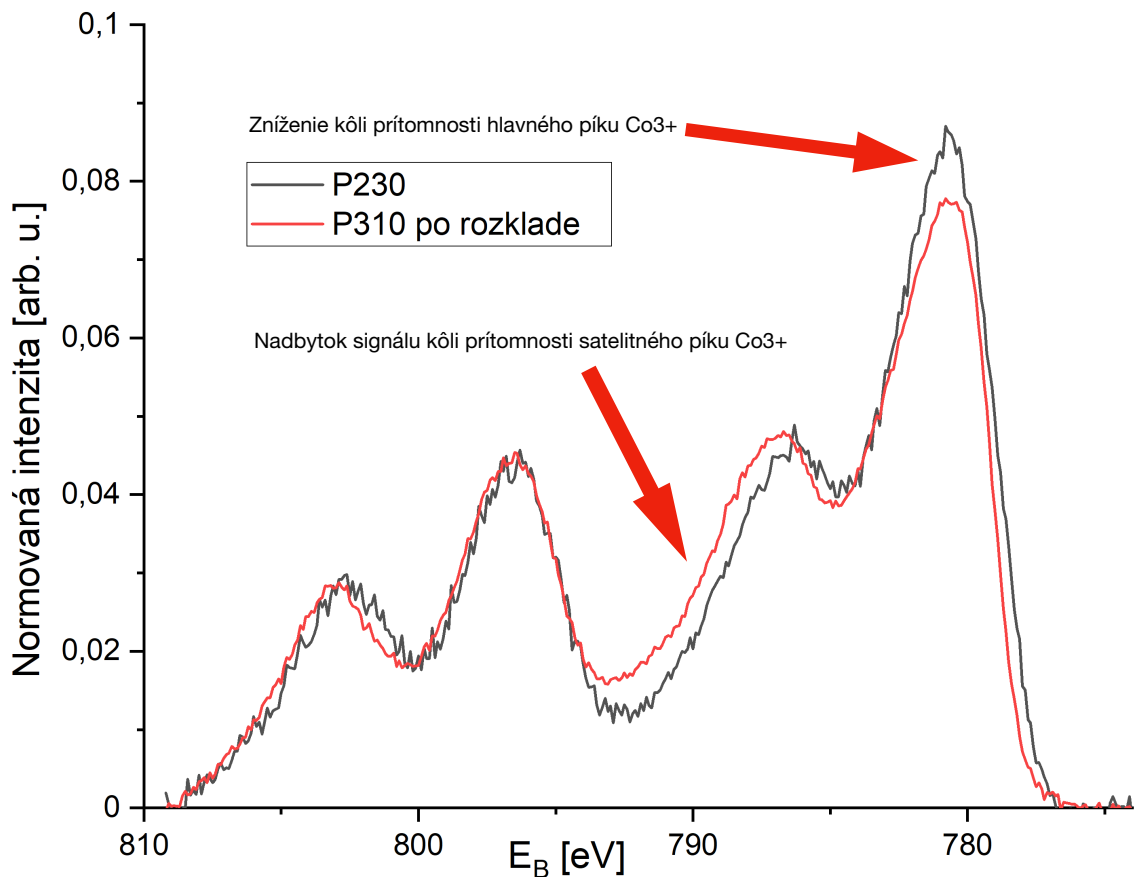


Obr. 24 Graf zmien jednotlivých zložiek píku Co 2p 3/2 pri postupnom ohreve pre vzorku P270

Vzorka P310 je pre nás najdôležitejší prípad vysokooxidovaného kobaltu, ktorý by sme chceli použiť v ďalších experimentoch. Pri tepelnom žíhaní v UHV sú zmeny sprvu pozvoľné, s veľkým skokom na prakticky čisté CoO, pre teplotu ohrevu nad 300 °C. Aj pri vysokých teplotách a dlhých ohrevoch povrch nejaví známky kovu. Znamená to, že vrstva oxidu je v tomto prípade podstatne hrubšia ako pri P270 a rozkladu pri teplote 600 °C podlieha len pomaly, čo sa prejaví ako pomalý pokles intenzity. Aj pri tomto stave povrch zjavne javí slabý signál prislúchajúci iónu Co<sup>3+</sup> (Obr. 26). Vzhľadom na charakter fitu, ide o horný odhad signálu Co<sup>3+</sup> (odstránením zložiek Co<sup>3+</sup> sa presnosť fitu výrazne nezhorší). Pre vizualizáciu si môžeme porovnať spektrum z rozloženej vzorky P310 so vzorkou P230 ktorú považujeme za čisté CoO (Obr. 26). Porovnanie naznačuje, že aj po rozklade vzorka P310 obsahuje zvyšky Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



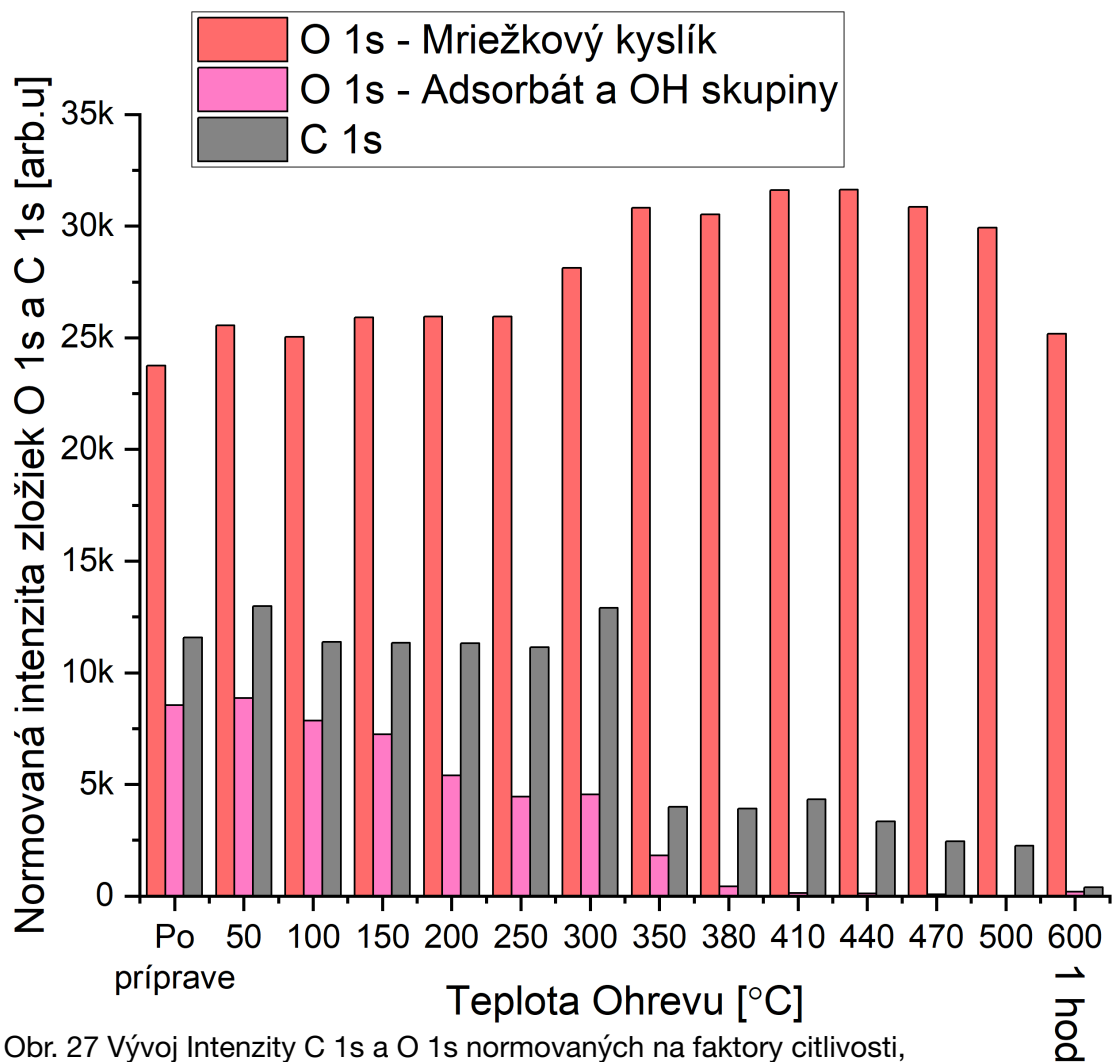
Obr. 25 Graf tepelného rozkladu pripravenej vzorky Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



Obr. 26 Porovnanie plošne normovaných spektier vzoriek P230 (CoO) oproti vzorke P310 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) žihanej na 600°C. Sú vyznačené rozdiely ktoré odpovedajú prítomnosti malého množstva Co<sup>3+</sup>

Problémom oproti experimentom in situ je nový mechanizmus redukcie povrchu spôsobeným uhlíkom, ktorý počas ohrevu odchádza v podobe CO alebo CO<sub>2</sub> a povrch tak o kyslík ochudobňuje. Vzhľadom k charakteru prípravy (na vzduchu v peci), sa dá očakávať, že uhlík je zastúpený aj v objeme vzorky viz. diskusia.

Na Obr. 27 je ale vidieť, že uhlík v blízkosti povrchu výrazne ubudne po dosiahnutí teploty 350 stupňov. Táto zmena nastane až po rozložení vyššieho oxidu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. To naznačuje, že sa uhlík na redukcii povrchovej vrstvy snímanej XPS nepodielal. Je tiež možné, že odchod uhlíka z povrchu je katalyzovaný vzniknutým CoO. Zvyšný uhlík je pomerne odolný a úplne odchádza až pri dlhšom ohreve na 600 stupňov. Jeho väzbová energia cca 288 eV odpovedá uhlíku v skupine C=O.



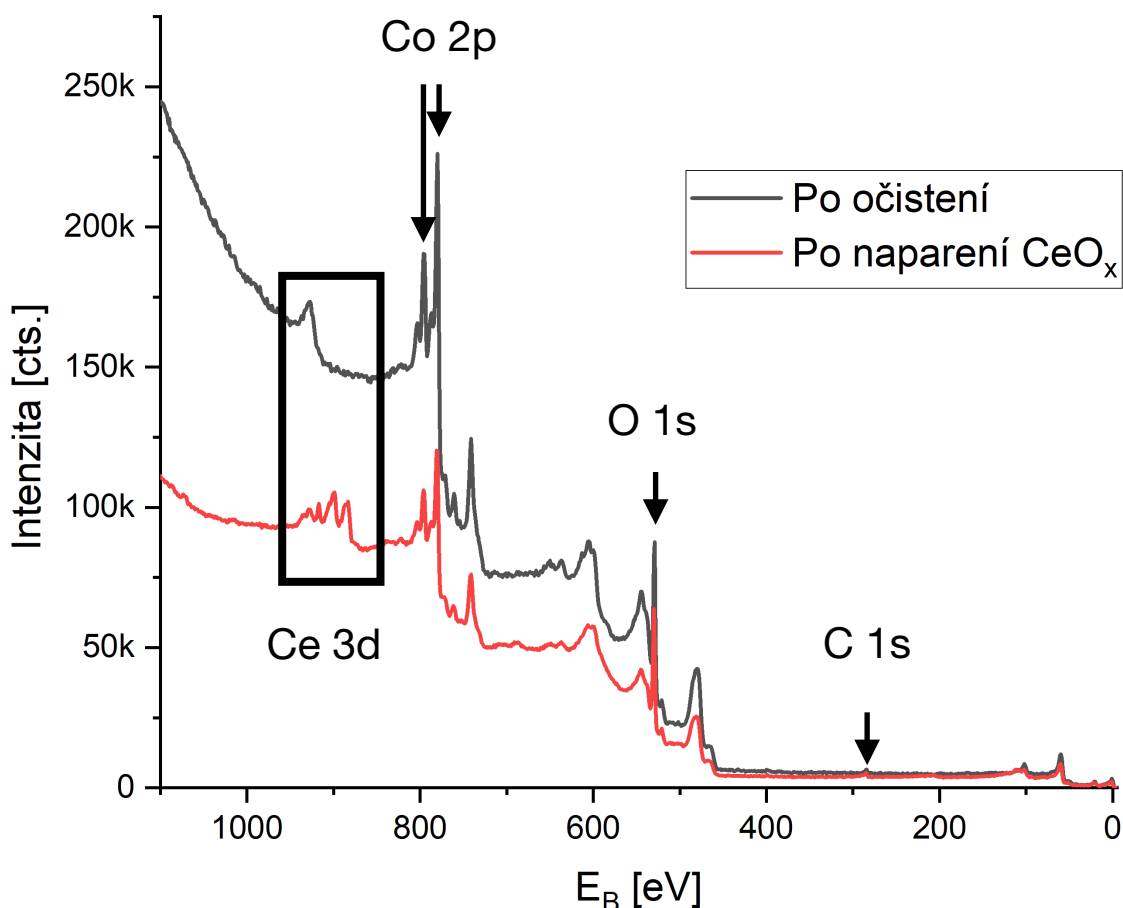
Obr. 27 Vývoj Intenzity C 1s a O 1s normovaných na faktory citlivosti, pri žíhaní vzorky P310 vo vákuu

Z fitov je tiež vidieť rozdielne chovanie rôznych zložiek kyslíku. Kým pík prislúchajúci adsorbátu na energii 532 eV vymizne, pík kyslíku viazaného v oxide dokonca mierne narastie. To je možné vysvetliť očistením povrchu od uhlíku, ktorý signál tlmí. Na záver intenzita klesá rovnako ako intenzita oxidu, pravdepodobne kôli morfológickým zmenám pri týchto teplotách.

Pre potreby naparenia tenkej vrstvy céru neboli vzorky z pece dostatočne čisté. Niekoľkokrát sme sa pokúšali vzorky  $\text{Co}_3\text{O}_4$  očistiť. Chceme zabrániť rozkladu pripravenej vrstvy, a z meraní rozkladu vieme, že je čistenie vhodné vykonať pri teplote 300 stupňov a menej. Najlepší výsledok sme dosiahli s jednou špeciálnou vzorkou P310, ktorú sme žíhali na teplotu 270

stupňov v kyslíku po dobu 90 minút. Výsledkom bolo zníženie intenzity uhlíku na tretinu, ale aj neúplná redukcia povrchu (s. 43 Obr. 29 stĺpec 1).

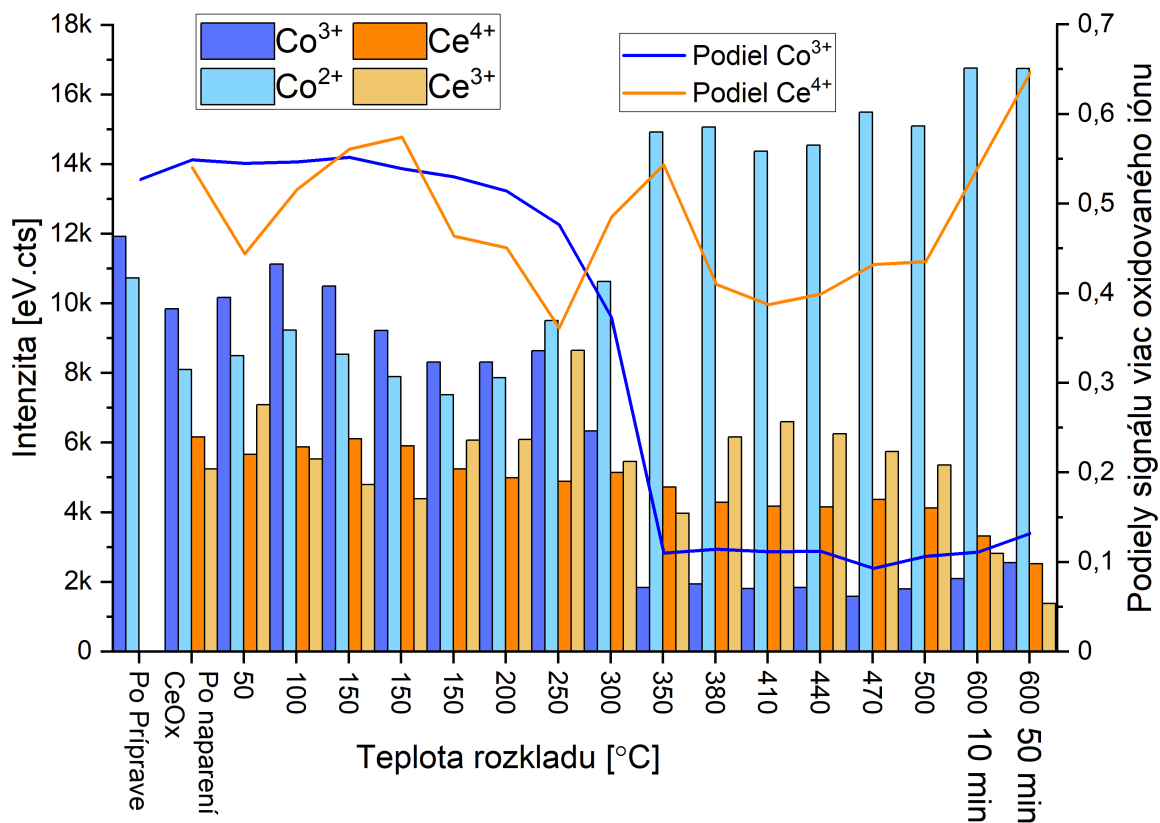
Po tejto procedúre sme vzorku považovali za dostatočne čistú a pomocou MEBES sme na ňu naparili tenkú vrstvu céru. Naparenie prebehlo za zvýšenej teploty 250 °C a v atmosfére kyslíku s tlakom  $5 \cdot 10^{-7}$  torr. Cieľom bolo



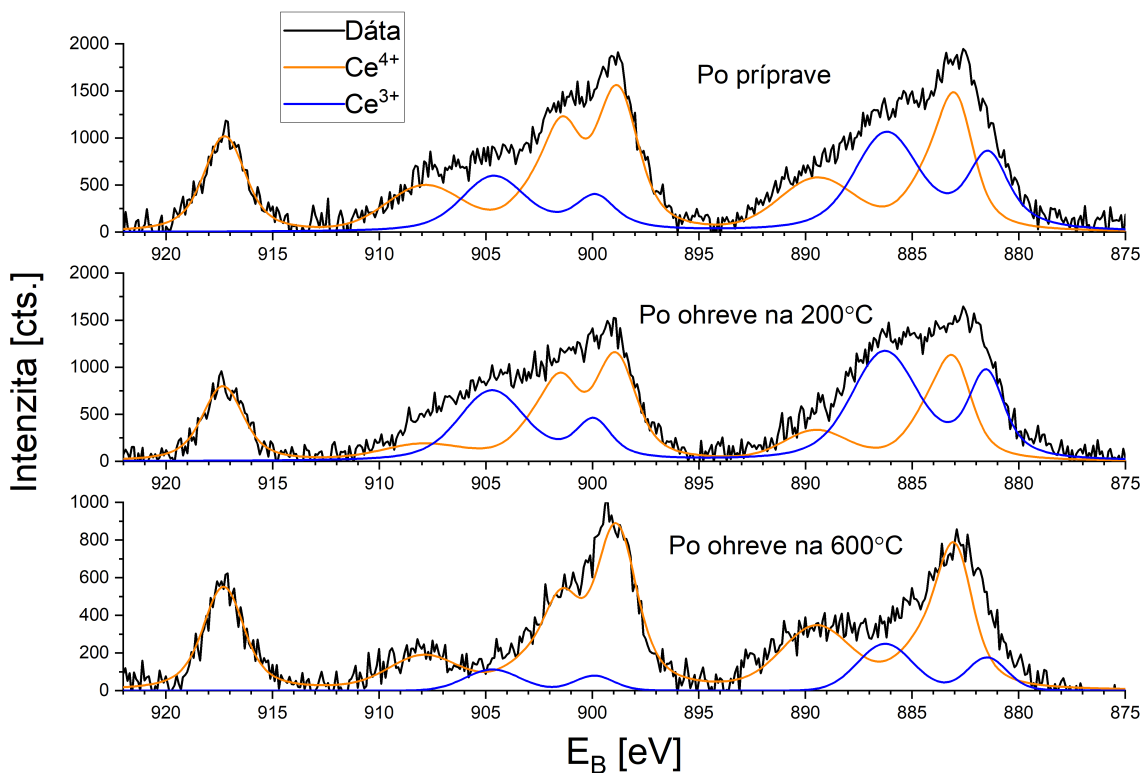
Obr. 28 Porovnanie širokého fotoelektrónového spektra vzorky  $\text{Co}_3\text{O}_4$  po očistení a po naparení tenkej vrstvy céru. Sú vyznačené významné píky vrátane C 1s ktorý predstavuje znečistenie vzorky

odsiahnuť čo najvyšší oxidačný stav pripravenej vrstvy. Z XPS je vidieť, že došlo aj k miernej dooxidácii podkladového kobaltu (Obr. 29 stĺpec 1 a 2). Naparený cér nieje, ani plne oxidovaný, ani redukovaný. Hrúbku naparenej vrstvy céru sme odhadli z útlmu kobaltového píku a vzťahu (2) na približne 2,5Å.

Zopakovali sme predchádzajúci test tepelnej stability a sledovali oxidačný stav vzorky. Na Obr. 29 je vidieť že rozklad kobaltu prebieha obdobne ako pri vzorke bez céru. Je ale vidieť výrazný rozdiel pri teplote 300 °C (25%  $\text{Co}^{3+}$  oproti 15%) a o niečo vyšší horný odhad koncentrácie  $\text{Co}^{3+}$  pre najvyššie teploty (10-12% oproti 8%).



Obr. 29 Tepelný rozklad vzorky  $\text{CeO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$ .



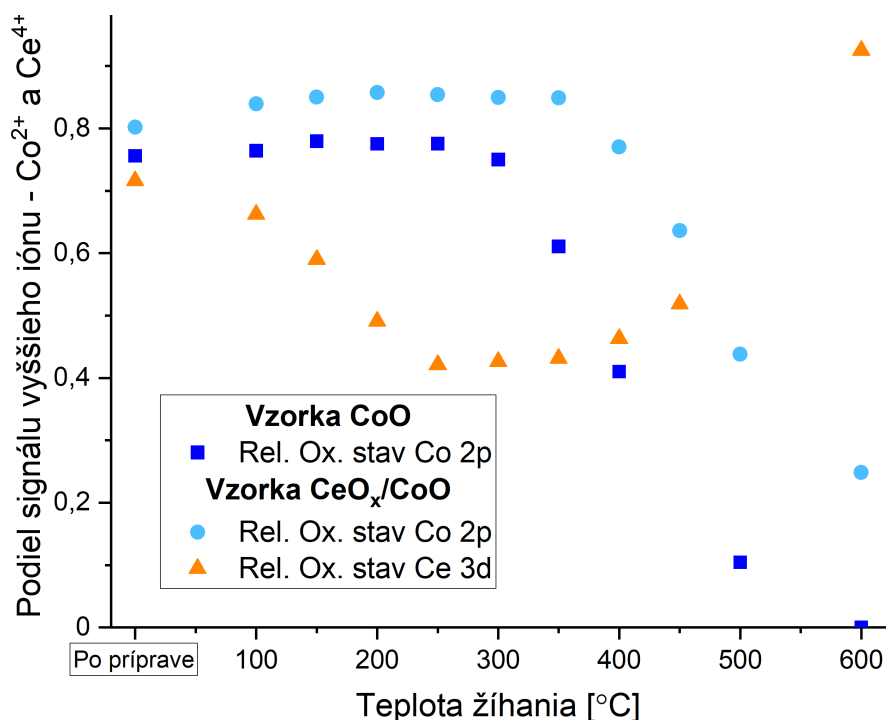
Obr. 30 Vybrané fity céru pre niektoré význačné teploty

Na druhej strane chovanie céru je komplexné, dochádza k viacerým redukciám, oxidáciám a nakoniec výraznému poklesu intenzity pravdepodobne spôsobenej rozpúšťaním céru v kobalte pri najvyššej teplote. Chovanie céru bližšie rozoberám v diskusii.

Vzorku P310 CeO<sub>x</sub>/CoOx vyredukovanú vyžíhaním na 600 stupňov sme sa pokúsili opätovne dooxidovať, vyžíhaním v kyslíku na 250 stupňov v tlaku 5.10<sup>-7</sup> torr. Kobalt na vystavenie nízkym tlakom kyslíku nereagoval, ale podarilo sa doceliť oxidáciu a celkové zvýšenie intenzity píkov céru.

Ďalším prípadom, ktorý sme sa rozhodli overiť je vzorka A250 pripravená in situ v aparátúre. Teplotu prípravy 250°C sme zvolili ako kompromis podľa pokusov s oxidáciou in situ, kde bola vzorka najviac oxidovaná pri teplotách 200 °C a 300 °C. Výhodou je prakticky modelová čistota vzorky a tým pádom záruka že dochádza k interakcii medzi kovmi do ktorej nezasahuje uhlík.

Vzorky vyčistené žíhaním a bombardom sme vystavili kyslíku na 10 minút v tlaku kyslíku 5.10<sup>-7</sup> torr a teplote 250 stupňov. Zo zosnímaných spektier sme určili hrúbku vrstvy CoO na 1,5 nm. Ďalšiu vzorku sme opatrili tenkou vrstvou oxidu céru pomocu MEBES za teploty 250 °C a tlaku kyslíku 5.10<sup>-7</sup> torr. Hrúbku vrstvy odhadujeme na 2Å. Spektrum XPS céru vykazuje vysoký stupeň oxidácie céru. To je v kontraste s pomerom Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> zhruba 1:1 v intenzite XPS dosiahnutej rovnakým postupom pri naparení na vzorku P310.



Obr. 31 Rozkladový experiment vzoriek CoO a CeO<sub>x</sub>/CoO pripravených in situ. Cér a kobalt pre zmesnú vzorku sú vynesené samostatne.



Vzorku s cérom aj bez céru sme vystavili rovnakému rozkladovému experimentu - Obr. 31.

Z obrázku je vidieť, že prídanie céru stabilitu oxidu výrazne zlepšil a rozklad sa oneskoril o viac ako 100 °C čo je pre využitie v praxi podstatné. Oxid céru na povrchu sa výrazne redukuje už pri nízkych teplotách. Obdobne ako pri vzorke z pece sa cér začína spätne oxidovať pri teplotách kedy kobalt začína redukovať. Týmto zmenám sa ďalej venujem v diskusii.

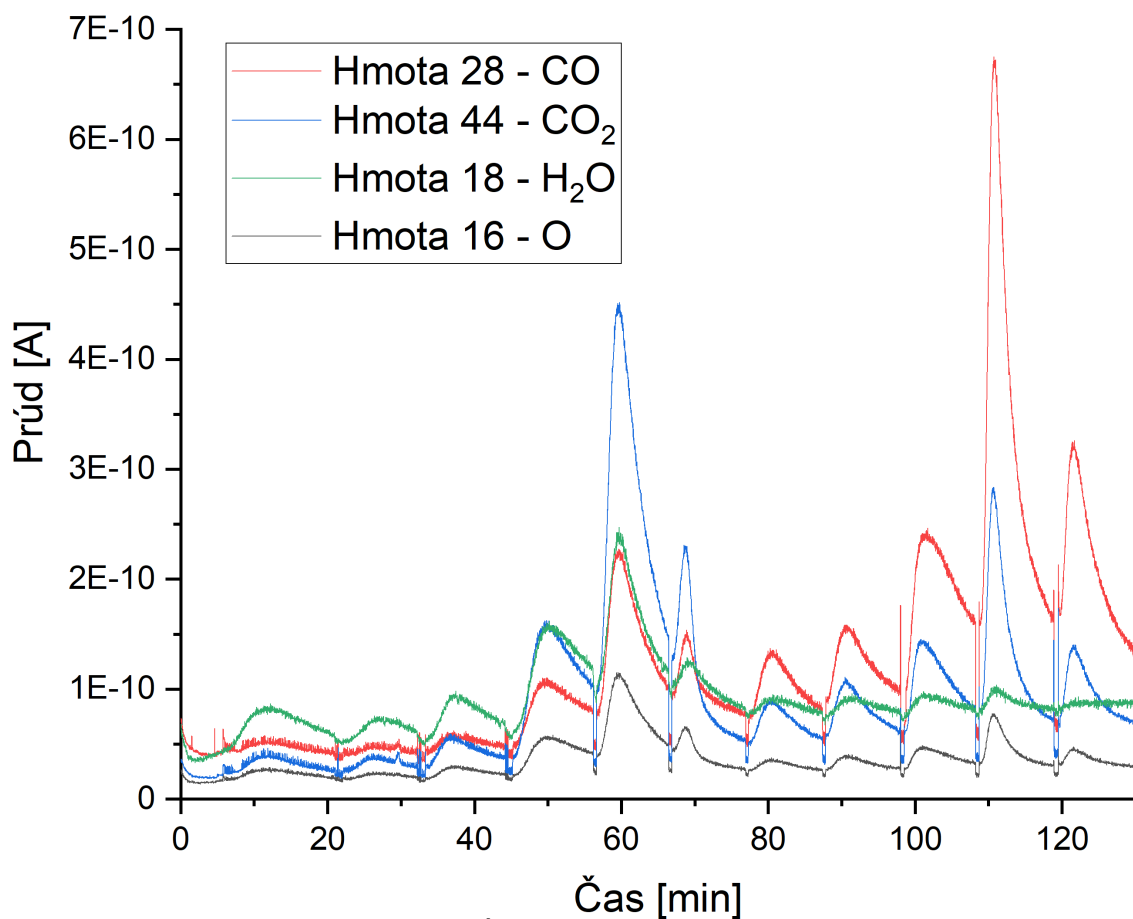
Na rozdiel od vzorky z pece sa nám podarilo vzorku pripravenú in situ s oxidom céru aj bez neho plne reoxidovať do stavu ako pred experimentom a to v podmienkach molekulárnych tlakov kyslíku a teplote 250 C.

Na záver sme rozkladový experiment zopakovali pre vzorku  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , pripravenú v komore - K270. Tá sa pri vystavení teplote v UHV chovala obdobne ako vzorka P310 (s. 39 Obr. 25). Vzorky sme preto chceli porovnať aj iným spôsobom. Rozkladový experiment sme zopakovali od teploty 100 °C do 600°C v kroku po 50°C a sledovali sme množstvo desorbovaných nečistôt pomocou QMS.

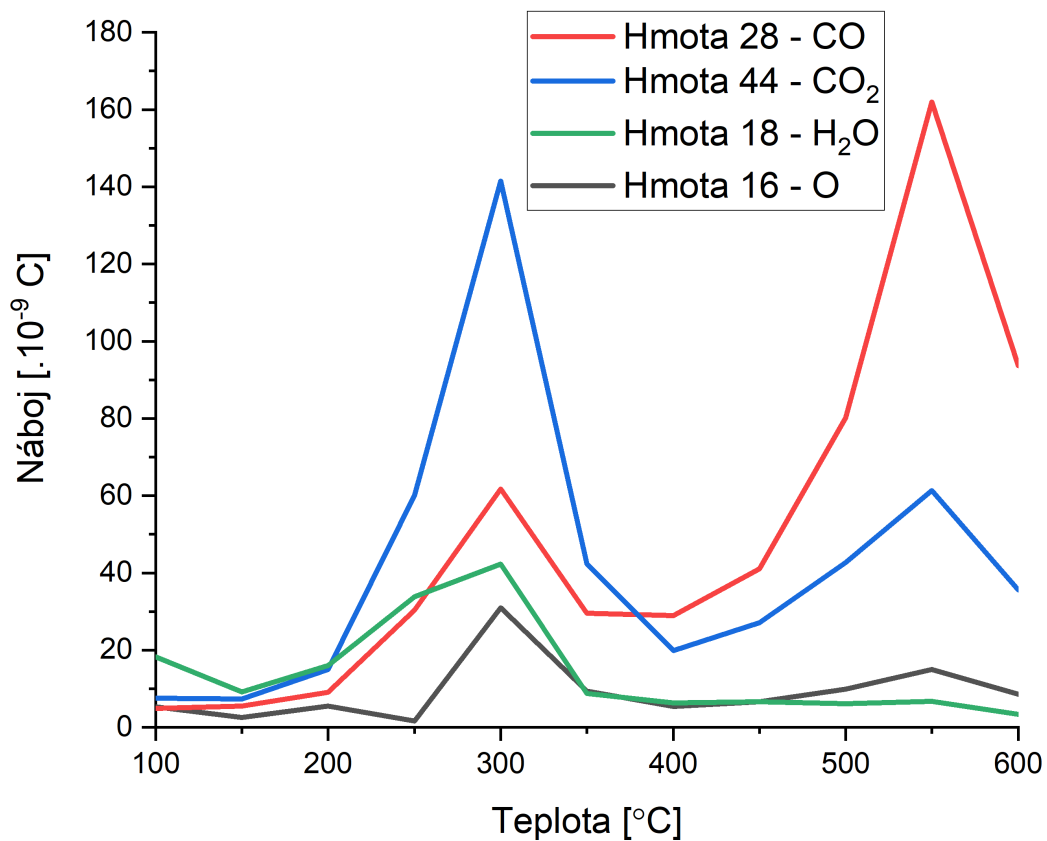
Z merania QMS na sme pre každý teplotný stupeň, ktorý trval cca 10 minút odčítali pozadie dané zafírovou referenciou (viditeľné ako prepady intenzity medzi jednotlivými krokmi teploty) a signál za každý krok teploty zintegrovali. Následne som integrálny signál korigoval na ionizačné pravdepodobnosti podľa vzťahu (5): a prepočítal sa na množstvo molekúl. Podľa starších kalibrácií na aparátúre odpovedá náboju 1 nC  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  molekúl CO. Pre referenciu množstvo  $10^{15}$  molekúl zhruba odpovedá pokrytiu modelovo hladkého 1 cm<sup>2</sup> veľkého povrchu jednou monovrstvou molekúl plynu. Výsledkom je Obr. 33.

Z odmeraných dát je vidieť, že pre teplotu 300 °C nastáva masívna desorpcia uhlíka a vody. Toto maximum zrejme súvisí so skokovým rozkladom hrubej vrstvy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (s. 39 Obr. 25). Obdobne dochádza k ďalšej masívnej desorpcii pre teplotu 550°C. Toto nastáva s odchodom zvyšného uhlíka z povrchu vzorky viditeľného v predchádzajúcich meraniach XPS (s. 41 Obr. 27).

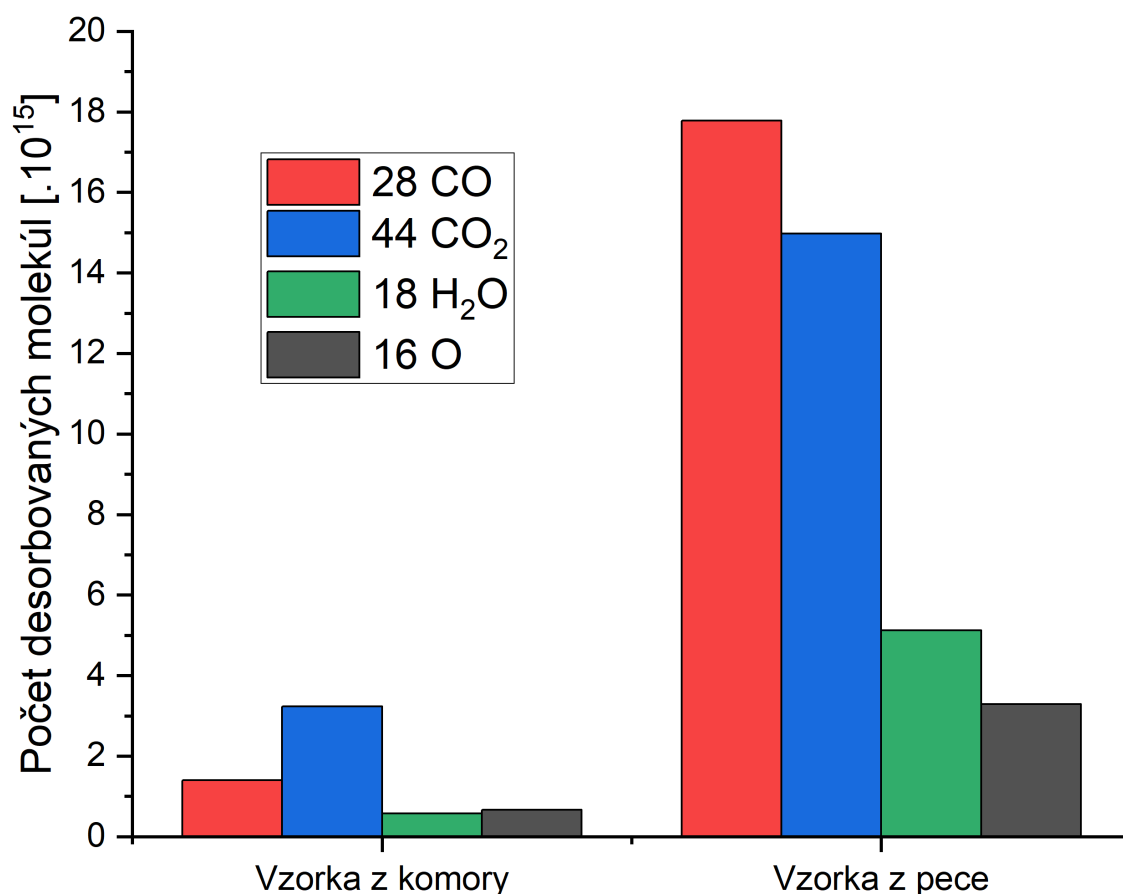
Množstvo desorbovaných nečistôt je na vzorke z atmosféry také veľké, že prakticky neumožňuje meranie adsorpčných experimentov.



Obr. 32 **Hore** QMS spektrum tepelného rozkladu pre vzorku P310. Teplota rastie od 100 do 600 stupňov v krokoch po 50. Každý krok teploty sa prejaví ako desorpčný pík. **Dole** Integrál jednotlivých desorpčných píkov pre merané hmoty a každý krok teploty normalizovaný na ionizačnú pravdepodobnosť.



Vzorka K270 bola po pokusoch o oxidáciu CO na nej rovnako podrobená meraniu produktov termálneho rozkladu. Spektrum podľa očakávania neprejavuje výrazný nárast pre teploty do 300 °C, ale ostáva prakticky nulové až do teploty 550 °C, kedy nastane desorpcia ktorej charakter je výrazne rozdielny oproti predchádzajúcej vzorke - píky sú necharakteristicky široké, dosiahnutie maxima trvá cca 10 minút a viditeľne pozostávajú z viacerých zložiek. Celkové množstvo nečistôt zo vzorky (Obr. 33) pripravenej v komore je nižšie ako pri vzorke pripravenej na atmosfére aj keby sme porovnali iba píky na teplote 550 °C. Aj keď sa vzorka z komory chová v XPS a pri tepelných rozkladoch identicky ako vzorka z pece, tento experiment naznačuje, že je podstatne čistejšia, čo sa týka množstva nečistôt. Odhadu množstva nečistôt sa venujem v diskusii.

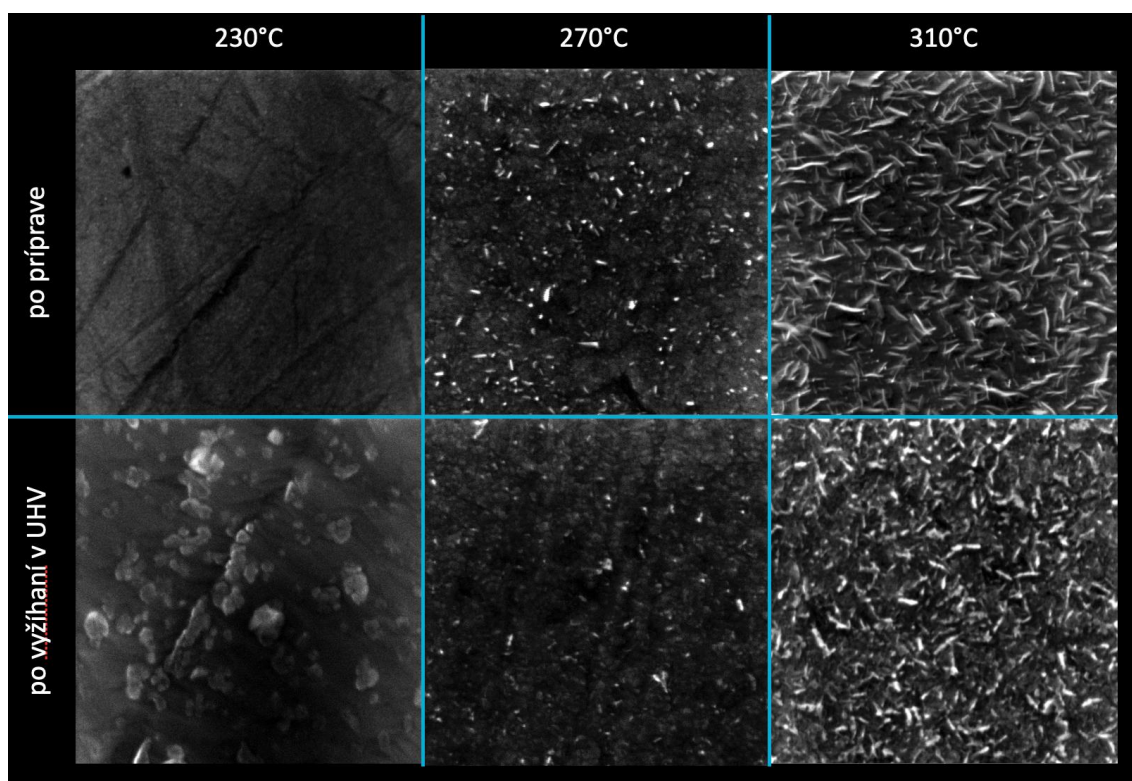


Obr. 33 Porovnanie množstva desorpčných produktov pri rozklade vzorky z pece a z novej vstupnej komory.

## MORFOLÓGIA POVRCHU

Rôzne pripravené vzorky boli ďalej charakterizované pomocou SEM. Snímky vzoriek pre nás zhotovil doc. Karel Mašek, za čo mu vyjadrujem vďaka. Po získaní mikrografu boli vzorky umiestnené do vákuovej aparatúry a žíhané v UHV po dobu jednej hodiny na teplotu 600 °C. Následne boli opätovne zoskenované pomocou SEM a boli medzi sebou porovnané rôzne vzorky z pece.

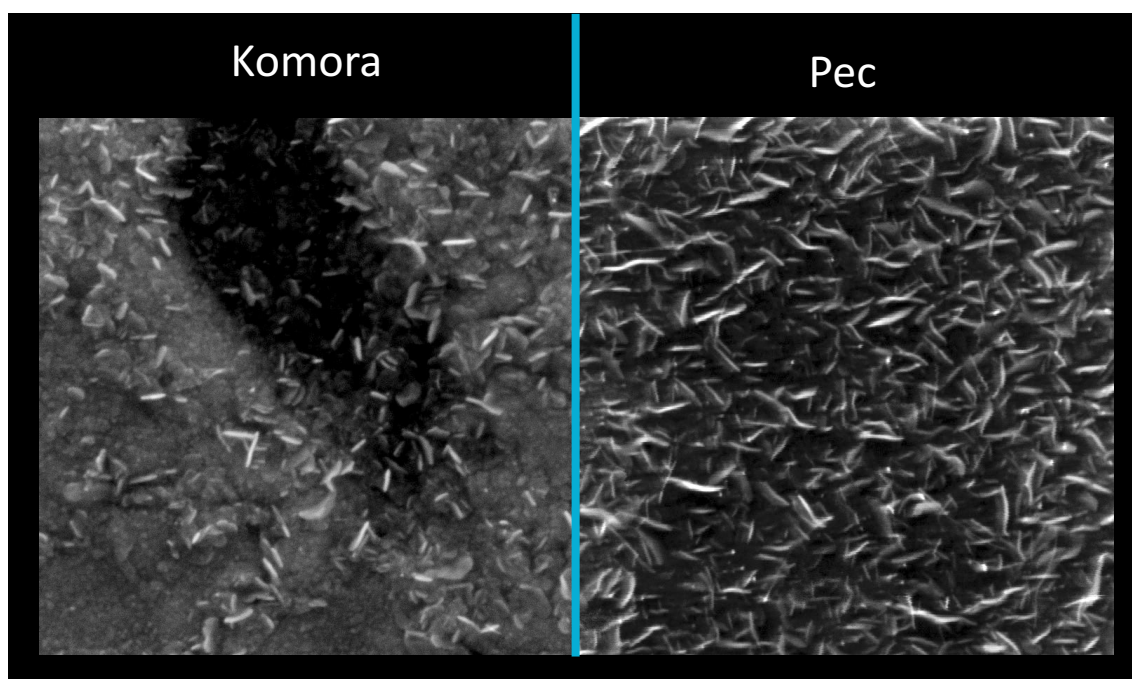
Na Obr. 34 je vidieť drasticky rozdielna štruktúra povrchu vzoriek. Zatiaľ čo povrch vzorky P230 a P270 je pomerne plochý, vzorka P310 je mimoriadne členitá a na pohľad pripomína trávnik. Štruktúra pozostáva z tenkých, ale vysokých lupeňov tzv. nanowalls. Ich rozmer je zhruba 15 nm na šírku a 180 nm na dĺžku. Ide o zistenie ktoré je zaujímavé z pohľadu heterogénnej katalýzy. Okrem toho, že táto štruktúra zväčšuje povrch vzorky, vysoké steny týchto štruktúr sú ukončené rovinou (112), ktorá obsahuje väčší podiel reaktívnych  $\text{Co}^{3+}$  iónov [24].



Obr. 34 Porovnanie povrchu vzoriek v SEM v zobrazení sekundárnymi elektrónmi. pripravených v peči a po ich vyžíhaní vo vákuu. Energia elektrónov je 15 keV a zorné pole má veľkosť 1,7  $\mu\text{m}$ .

Po vyžíhaní je vidieť kvalitatívne zmeny povrchu - P230 sa nemení v spektre XPS, ale na povrchu je vidieť hrubnutie a vznik zrnitých štruktúr. Vzorka P270 vykazuje po príprave potenciálne zárodoky budúcich lupeňov. Ich počet a veľkosť po vyžíhaní klesne, bez výrazného hrubnutia povrchu. Členitá štruktúra na vzorke P310 sa zmení najvýraznejšie. Jemná lupeňovitá štruktúra sa rozpadá a zostávajú po nej len zbytky, pričom vieme, že stav kobaltu prešiel z  $\text{Co}^{3+}$  na  $\text{Co}^{2+}$ . Neskoršie experimenty potvrdili, že táto štruktúrna zmena nastáva už pri nižších teplotách cca 300 °C, v korešpondencii s dramatickou redukciou povrchu (s. 39 Obr. 25).

Vznik jemných lupeňovitých štruktúr je údajne katalyzovaný prítomnosťou vody [22]. Túto tézu môžeme overiť porovnaním povrchu vzorky z pece - P310 a komory - K270, pretože v druhom prípade by mala byť koncentrácia vody vo vkladacej komore pri príprave podstatne menšia ako na atmosfére ä.



Obr. 35 Porovnanie povrchu vzoriek pripravených v peci a vkladacej komore v SEM pri zobrazení sekundárnymi elektrónmi. Povrch sa v XPS javí ako  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Je vidieť rozdiel v rozložení nano lupeňov na povrchu. Energia elektrónov je 15 keV a zorné pole má veľkosť 1,7  $\mu\text{m}$ .

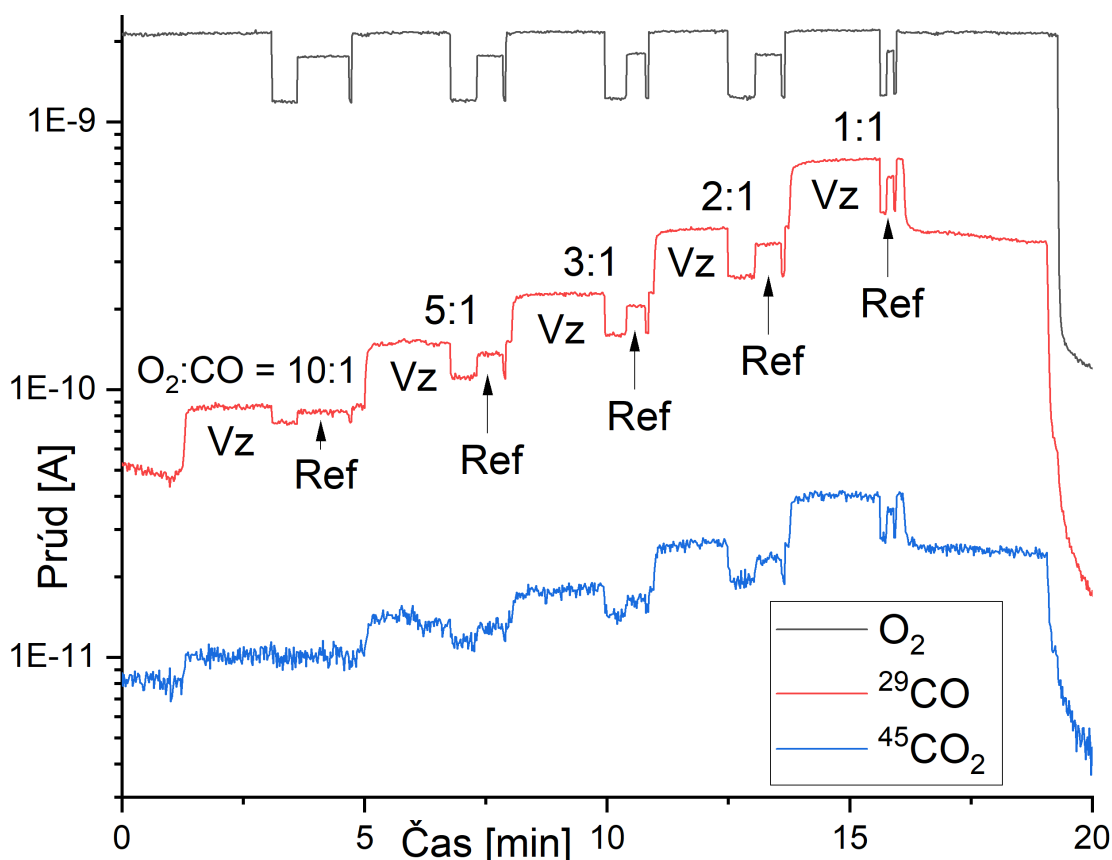
Na obrázku 35 je vidieť, že počet lupeňov je výrazne nižší a odhaľuje sa rovný povrch pod nimi. Oproti tomu XPS vykazuje prakticky zhodný stav kobaltu -  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Vzorky sa teda líšia morfológicky nie chemicky.

## Chemická reaktivita pripraveného povrchu

Z pohľadu chemických reakcií nás zaujíma oxidácia CO na povrchu  $\text{CeO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$  a oxidácia metanolu na povrchu  $\text{CeO}_x/\text{CoO}$ .

Prvú z možností volíme kôli dobrým predispozíciám tohto povrchu [9][10] [28][29], preto že CO je modelová molekula ktorá sa používa na charakterizáciu vlastností povrchov, a nakoniec jednoduchosť vykonania a interpretácie danej reakcie. Na druhej strane vieme, že pripravené vzorky sú znečistené uhlíkom takže ich chovanie sa môže líšiť od ideálnych čistých oxidov.

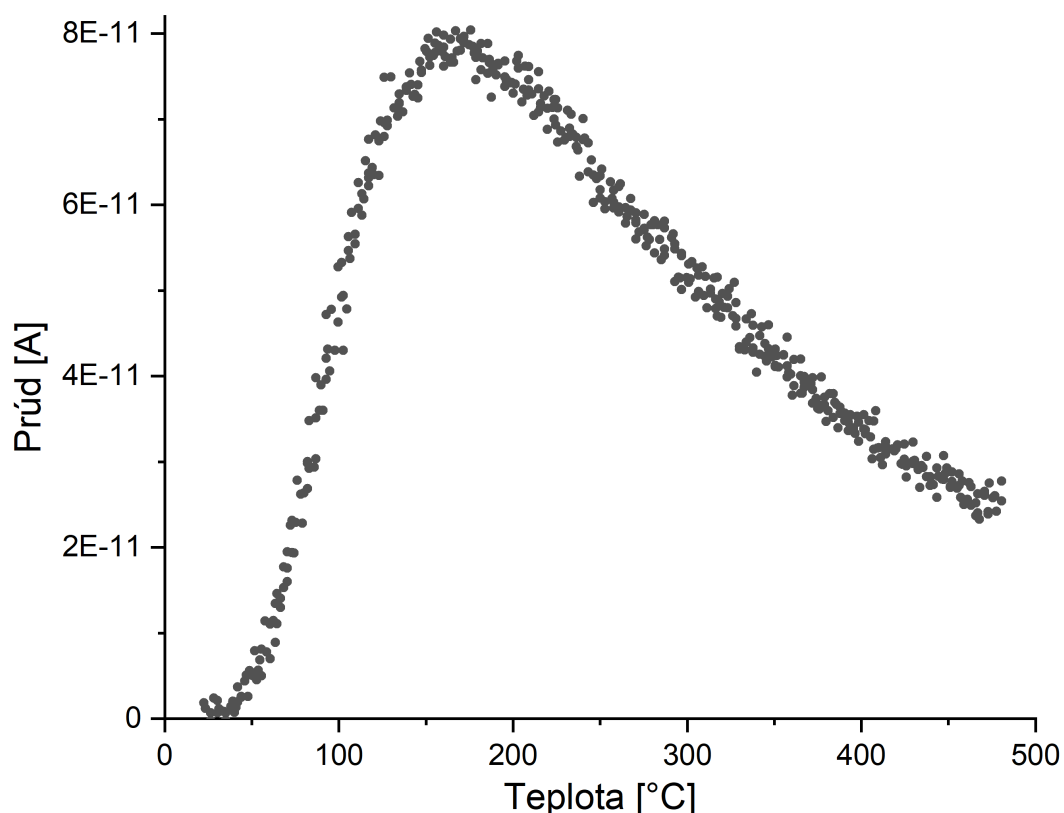
Vzorku sme za rôznych teplôt vystavili rôznym pomerom  $\text{O}_2:\text{CO} = 10:1$  5:1 3:1 2:1 a 1:1 pričom sme držali pevný tlak  $\text{O}_2$  a to  $3 \cdot 10^{-8}$  torr. Rastúce množstvo CO sme volili kôli možnosti redukcii povrchu pri prebtku CO. Pretože sa v aparátúre nachádza veľké pozadia bežného CO s hmotou 28, použili sme v týchto experimentoch izotopicky značený variant s hmotou 29. Výsledok experimentu vidieť ako QMS na Obr. 36.



Obr. 36 QMS spektrum experimentu s oxidáciou CO na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sú vyznačené rôzne reakčné pomery kyslíka a oxidu uhoľnatého. Rovnako sú odlišené oblasti kedy je molekulárnym zväzkom vystavená vzorka kobaltu a zafírová referencia

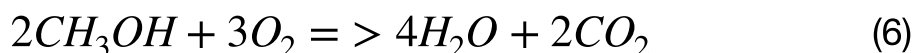
Komplikáciou v analýze merania je, že zatiaľ čo zaírová referencia je na fixnom držiaku s tenkou stenou bez ohrevu, vzorka kobaltu je na masívnejšom držiaku a samotná vzorka je pomerne hrubá. Pretože výmena terčov pre molekulárne zväzky je zabezpečená otočením karuselu o fixný uhol vzorka kobaltu je vždy o niečo bližšie k vstupu do kvadrupólu, čo má za následok zdanlivý nárast intenzity pre všetky hmoty, ktorý je možné zameniť za chemickú reakciu. Po analýze dát vyplynulo že pomer tohto nárastu je vždy rovnaký a prípadná chemická reakcia je intenzitou na úrovni šumu hmoty 45.

Vzorka neprejavovala známky reakcie ani za vyšších teplôt ktoré spôsobili rozpad vrstvy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Po tomto rozpade sme sa rozhodli odmerať schopnosť vzorky adsorbovať reaktanty. Vzorku sme vystavili postupne 100L  $\text{CO}$  a  $\text{O}_2$  a následne ju ohriali v teplotnom cykle do  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Kyslík sa ako desorpčný pík neprejavil,  $\text{CO}$  hmoty 29 ale opakovane vytvoril termodesorpčný pík s maximom na zhruba  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (Obr. 37). Podľa vzťahu 2 toto odpovedá desorpčnej energii  $1,16\text{ eV}$ . K tomu sme zaznamenali nárast hmoty 45. Tento nárast ale presne kopíruje zmeny hmoty 29 záverom teda je že opäť nejde o chemickú reakciu na povrchu vzorky ale oxidáciu časti desorbovaného  $\text{CO}$  na katóde spektrometra.



Obr. 37 TDS z tepelne rozloženej vzorky  $\text{CeO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$  po expozícii 100L  $\text{CO}$  29.

V prípade systému založených na čistých vzorkách CoO pripravených v aparátúre, nás zaujíma oxidácia metanolu ktorú dokumentuje napr. [8][30]. Metanol s hmotou 32 amu je za izbovej teploty kvapalina a manipulácia s ním je podstatne zložitejšia ako pri CO. Kvapalinu je potrebné pred experimentom vymraziť a odplyniť od rozpustených plynov. Aparatúru je potreba napúšťať cez ventil spojený s voľnou hladinou kvapaliny. Ustáľovanie tlakov v aparátúre je zásadne pomalšie ako pri CO. Metanol je totiž polárna molekula a adsorbuje v hrubých vrstvách na všetkých povrchoch v aparátúre a ustálenie tlaku trvá niekoľko minút, kým pri CO je prakticky okamžité. Metanol sa oproti CO ľahko disociuje. V spektre sa preto výrazne neprejavuje hmota 32, ale hlavne 29 (formaldehyd), 31, 28 (CO), 18 (voda) 16 (metán) a 2 (vodík). Množstvo metanolu sme charakterizovali z intenzity hmoty 29 ktorá podľa meraní z našej skupiny predstavuje zhruba 60% celkovej intenzity všetkých úlomkov metanolu. Navyše pri napúšťaní metanolu cez nerezové zariadenie dochádza k jeho čiastočnému rozkladu na stenách potrubia na spomínané fragmenty. V spektre tak vzniká prebytok vody a CO.

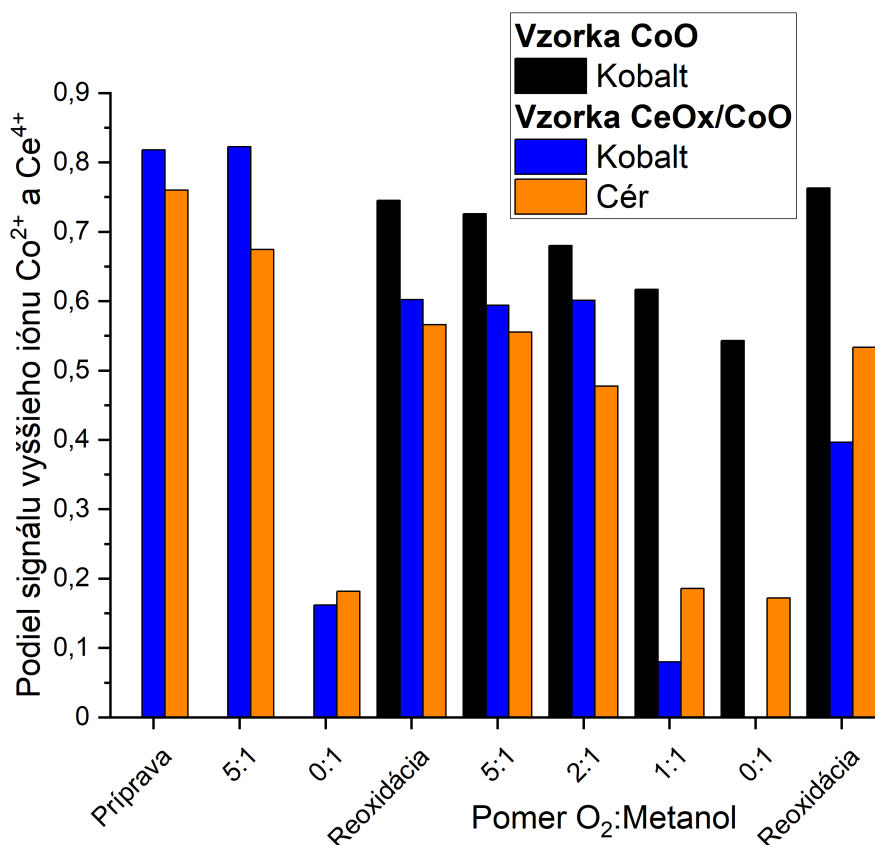


Nás zaujímajú hlavne hmoty 44 a 18 - výsledkom úplnej oxidácie metanolu sú molekula CO<sub>2</sub> a dve molekuly vody podľa rovnice (6). Rovnako nás zaujímajú hmoty 28 a 2 čo predstavuje rozpad metanolu na CO a vodík podľa rovnice (7). Metanol môže pri reformácii vytvárať množstvo ďalších molekúl ako formaldehyd, metán a dimetyléter.

Experiment sme vykonali na čistej vzorke CoO a na vzorke CoO, na ktorú sme napařili 2Å CeO<sub>x</sub>. Vyskúšali sme rôzne pomery O<sub>2</sub> k metanolu a to 5:1 2:1 1:1 a 0:1. Množstvo metanolu sme určili pomocou intenzity hmoty 29, ktorú sme nastavovali na 5.10<sup>-10</sup> Ampér, podľa merania QMS, čo zodpovedá prúdu molekúl zhruba 2,5.10<sup>13</sup> molekúl za sekundu a k tomu pridávame proporcionálne väčšie molekulárne prúdy kyslíku.

Vzorky sme ohrievali na progresívne vyššie teploty, v teplotnom cykle do 300 °C s rýchlosťou 10°C/min a následne sme odmerali XPS, pretože nás zaujímali aj zmeny oxidačného stavu povrchu, vzhľadom na to, že metanol pôsobí ako redukčné činidlo a predpokladáme, že vzorka bude pri experimentoch redukovať.



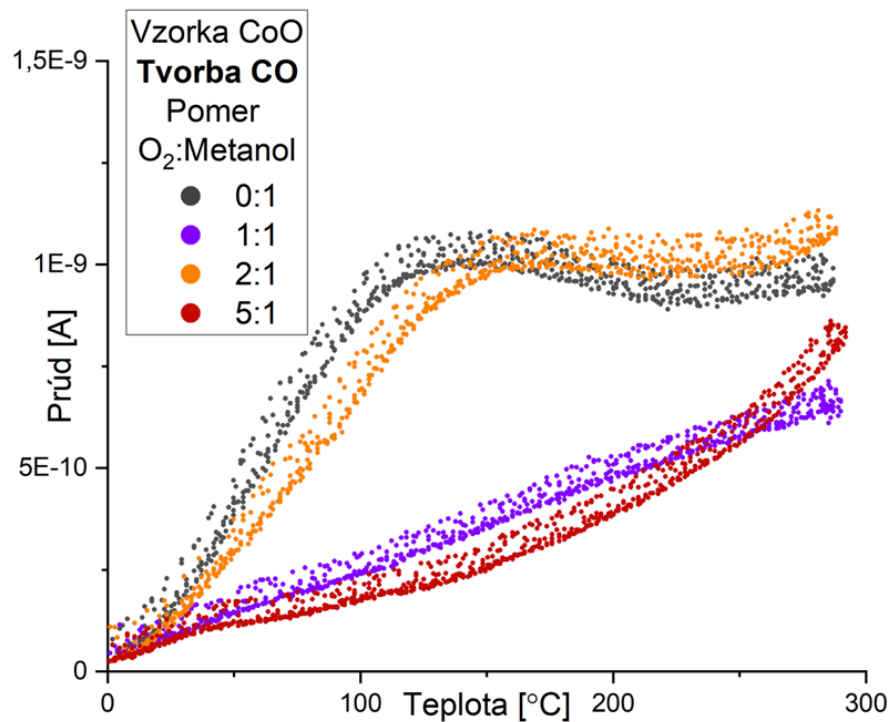


Obr. 38 Analýza nameraných XPS po oxidácii metanolu na vzorkách CoO. Je vidieť dramatické zmeny stavu vzorky v priebehu experimentov.

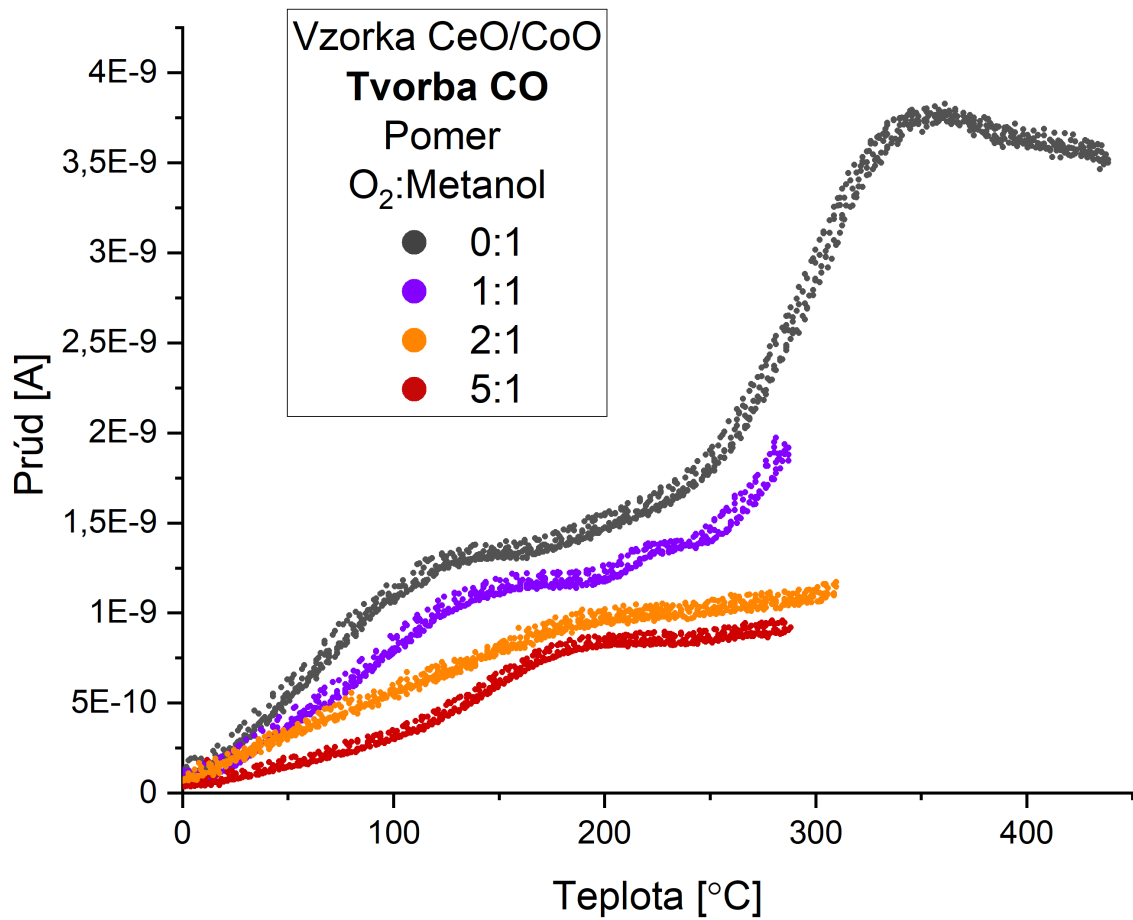
Na Obr. 38 vidíme zaujímavý trend. Vzorka CoO pri reakciách pomaly redukuje a po reakciách sa veľmi ochotne vráti do pôvodného stavu. Naproti tomu vzorka opatrená nespojitou vrstvou céru sa ochotone redukuje na kovovú vrstvu, čo je viditeľné ako prepad intenzit oxidu pri pomere 1:1 na 0:1. Nielen to, ale takto vzniknutý kov in situ nevieme dooxidovať do pôvodného stavu. Po zopakovaní experimentu je redukcia ešte o niečo výraznejšia a dooxidácia kobaltu menej efektívna.

Tento trend je v kontraste s odmeranými dátami pri rozklade CoO vo vákuu (s. 44 Obr. 31), kedy oxid céru pôsobil stabilizačne a oxid kobaltu redukoval menej. Návrhu vysvetlenia sa venujem v diskusii.

O samotných reakciách možno povedať, že sa v nich nachádza vysoké pozadie hmoty 29 a 18 od metanolu, ktoré sa pri ohreve do 300 stupňov výrazne nemení. Prítomnosť pozadia vody môže ľahko prekryť prípadný vznik alebo rozklad vody na povrchu vzorky. Výrazne počas experimentu pribúda hmoty 28 - CO, 44 - CO<sub>2</sub> a 2 - H<sub>2</sub>. Množstvo ďalších možných produktov do hmoty 50 sa v spektre neprejavili.



Obr. 39 Produkované CO pri oxidácii metanolu na vzorke CoO.

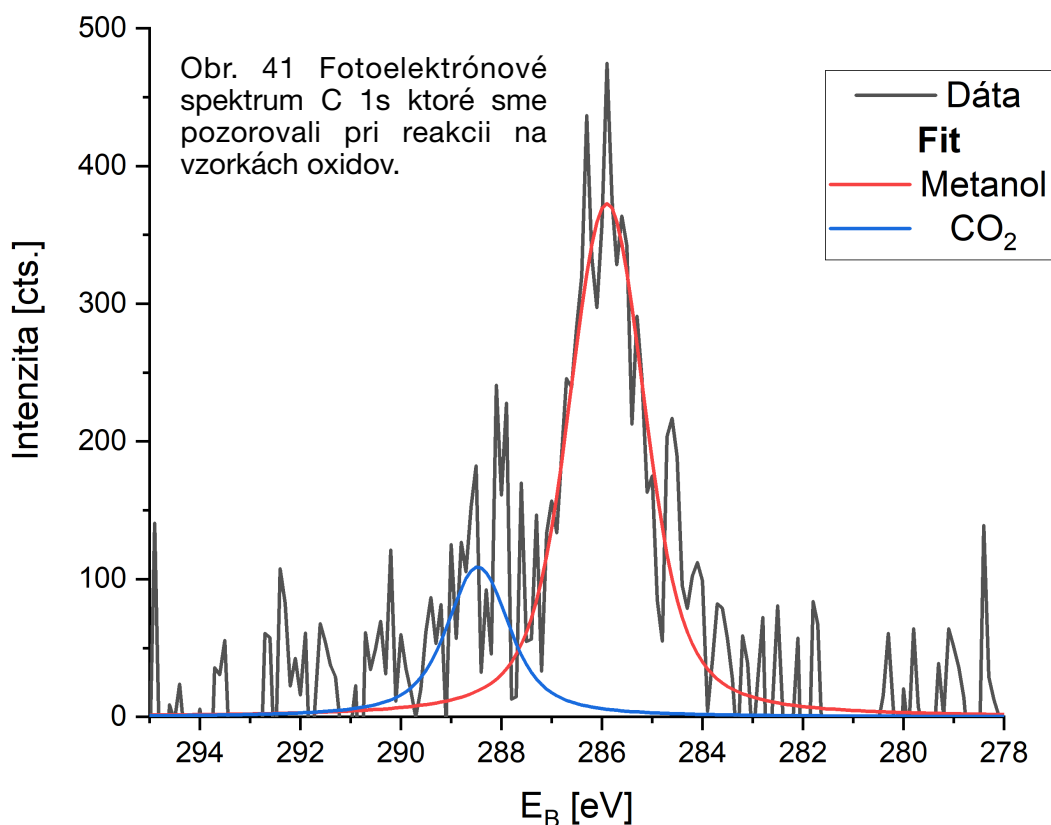


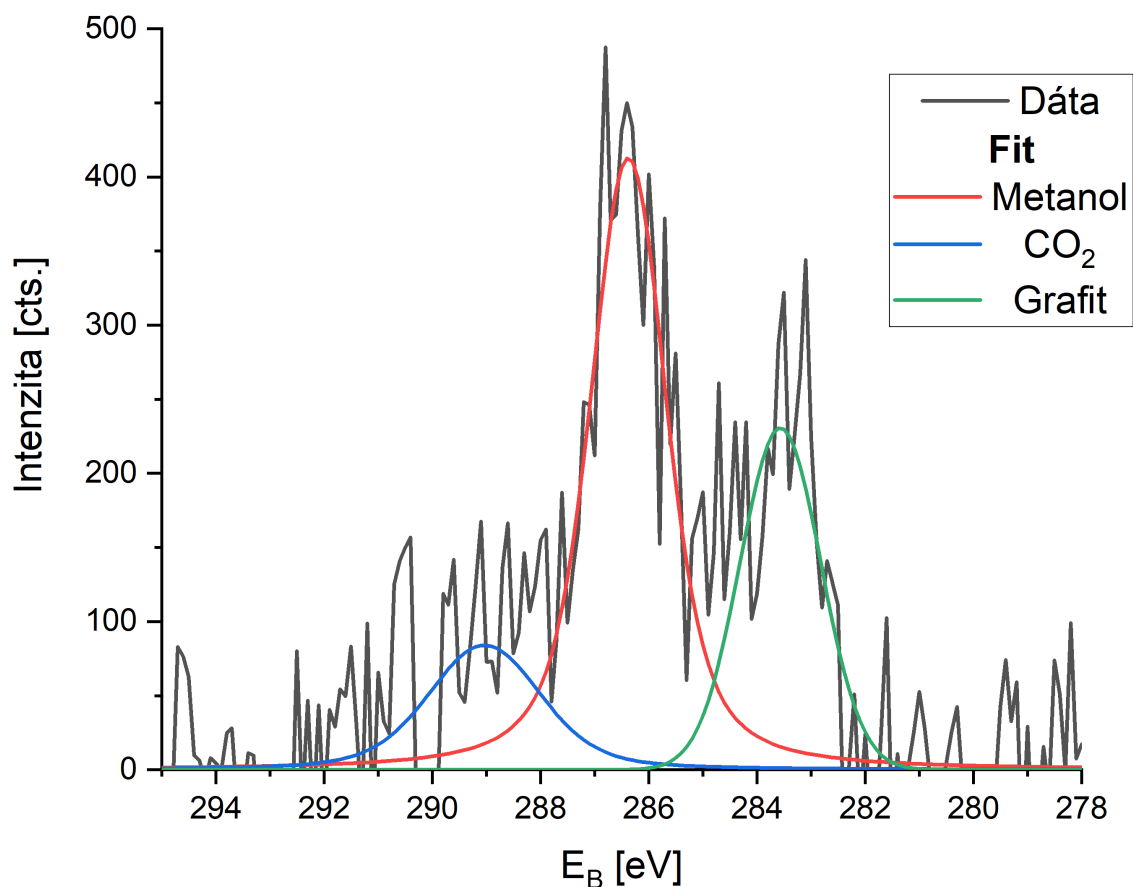
Obr. 40 Produkované CO pri oxidácii metanolu na vzorke CeO<sub>x</sub>/CoO.

V prípade emisií CO je vidieť veľké rozdiely medzi jednotlivými koncentráciami. Na vzorke CoO vzniká výrazne viac CO pri pomeroch 2:1 a 0:1 ako pri ostatných dvoch. Podľa nášho názoru vysvetlenie spočíva v adsorpcii vody na povrchu vzorky počas prestávky medzi experimentami. Prvý reakčný cyklus daný deň je týmto potlačený. Je tak vidieť rozdiel medzi prvým (pomer 5:1 a 1:1) a druhým (2:1 a 0:1) cyklom meraným v jeden deň. Preto považujeme aktivovanú sériu cyklov za smerodatuú.

Porovnaním rôznych vzoriek je vidieť, že TDS sa líši pre vzorku s cérom pre teploty 200°C, pri pomere 1:1 a menej, kedy dôjde k zlomu a rýchlemu rastu reaktivity. Na základe spektier XPS predpokladáme, že v tomto bode dochádza k redukcii a reakcia prebieha ďalej na povrchu ktorý obsahuje kovový kobalt. Pretože vieme, že vzorka je po cykle 1:1 redukovaná, posledný cyklus pri pomere 0:1 sme nechali prebiehať do teploty až 450 °C (Obr. 40).

Počas reakcií sme v spektre XPS sledovali znečistenie uhlíkom, toto znečistenie bolo typicky veľmi malé a úplne odišlo pri každej reoxidácii (Obr. 41). V prípade vzorky s oxidom céru, je však po jej redukcii vidieť zaujímavá zmena charakteru píku C1s. Po vystavení pomeru kyslíku k metanolu 1:1 a menej dôjde k rozštiepeniu píku na tri zložky. Tie odpovedajú CO<sub>2</sub>, skupine C-O z metanolu a grafitickému uhlíku - Obr. 42.

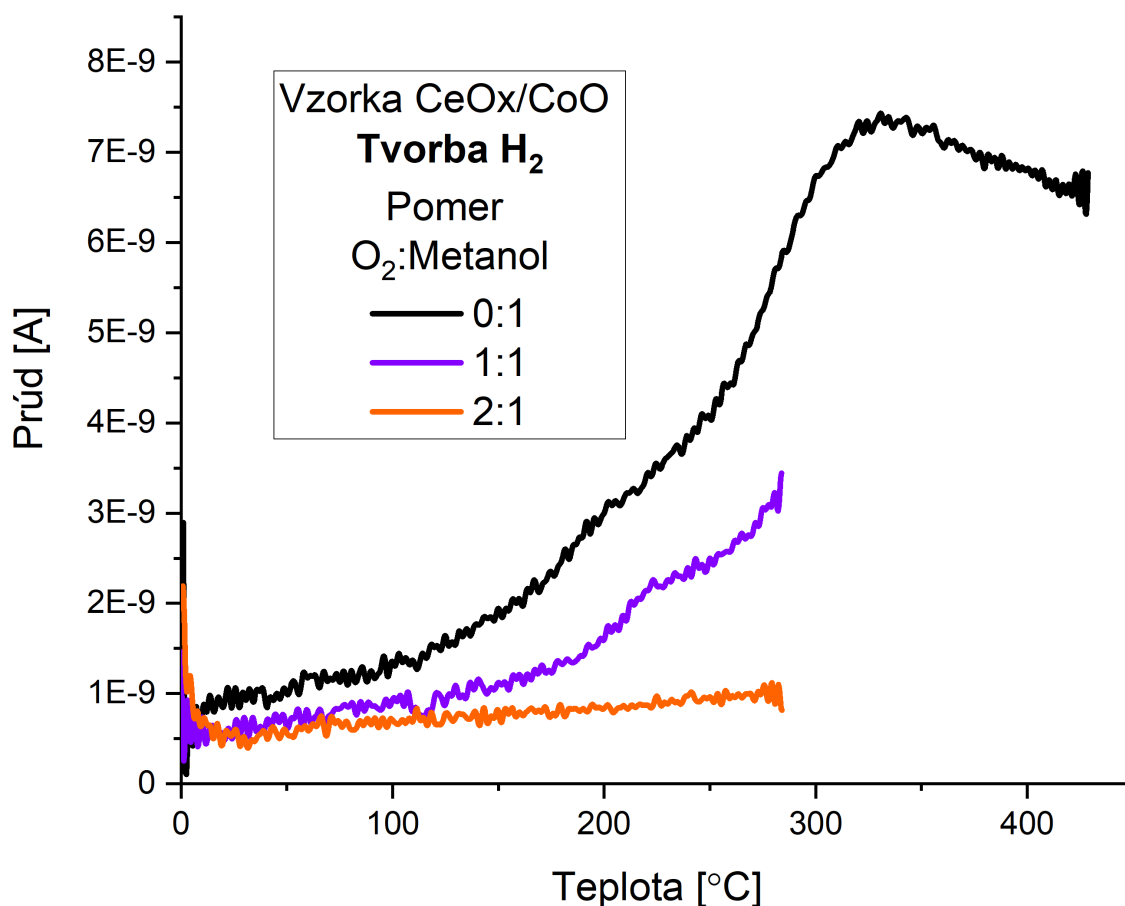




Obr. 42 Fotoelektrónové spektrum C 1s ktoré sme pozorovali pri reakcii na vzorkách ktoré redukovali na kovové CO. Okrem píku metanolu vidíme aj pík prislúchajúci CO<sub>2</sub> a elementárnemu uhlíku.

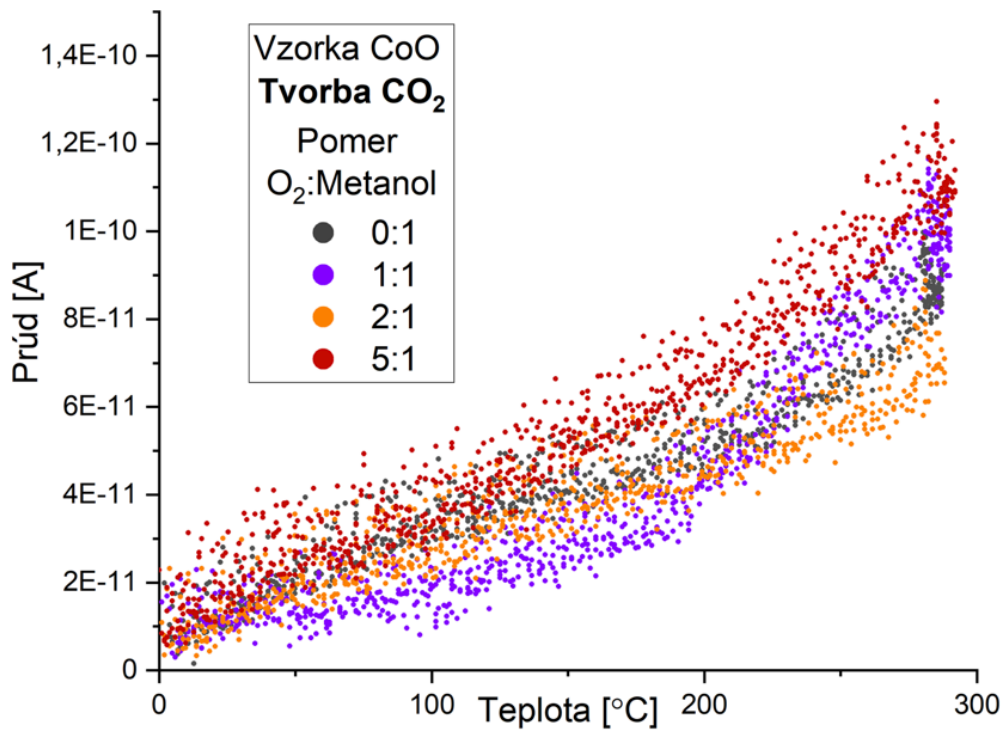
Ďalším výrazným produktom experimentu je vodík. Pre vzorku CoO je jeho tvorba malá a zodpovedá zhruba produkcii na vzorkce CeO<sub>x</sub>/CoO pri pomere 2:1.

Obdobne ako pri CO dochádza k zlomu pri pomere 1:1 a následnému rýchlemu rastu. Veľké množstvo vznikajúceho CO a H<sub>2</sub> odpovedá rozkladu metanolu na jeho jednotlivé zložky - dve molekuly H<sub>2</sub> a molekulu CO. Rast produktu pokračuje pre pomer 0:1, až do teploty 350 stupňov, následne s ďalším ohrevom klesá. V maxime krivky odpovedá množstvo vodíka rozkladu prakticky všetkého dopadajúceho metanolu.

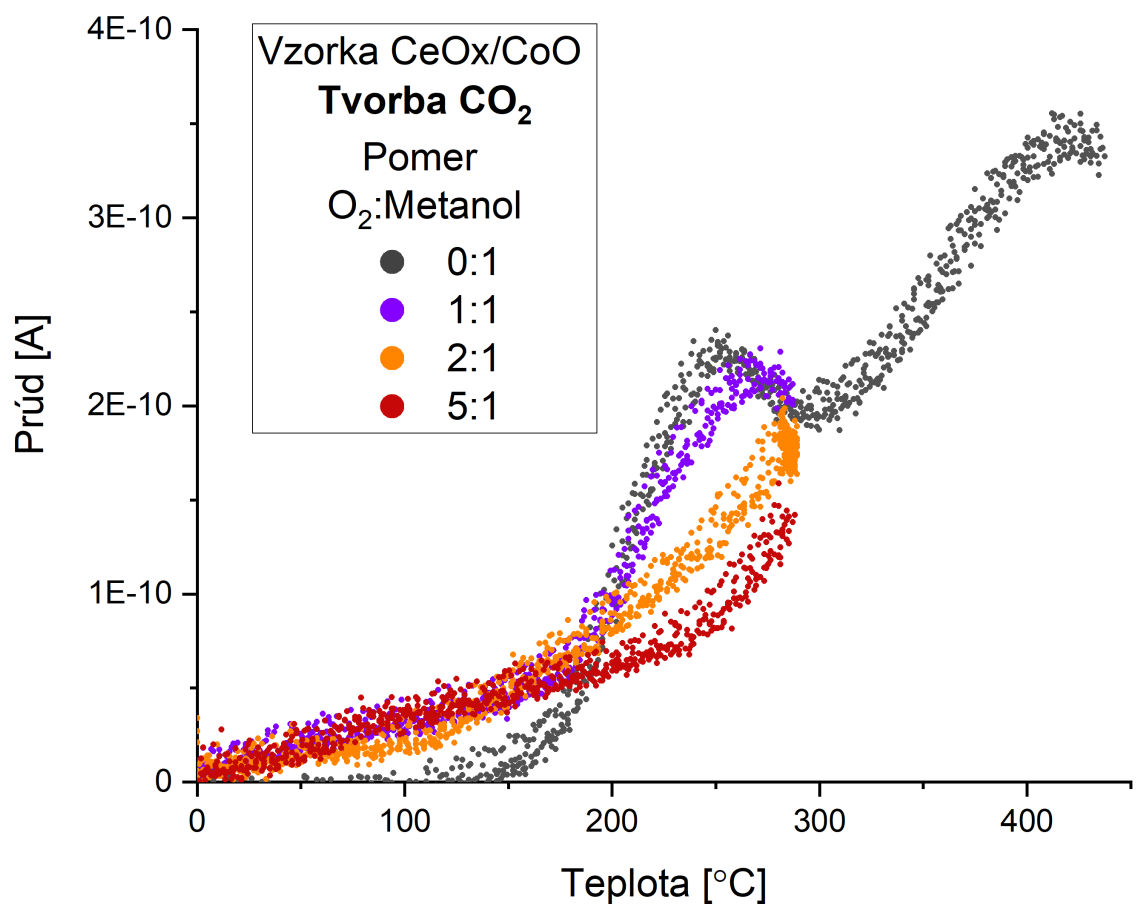


Obr. 43 QMS produkcie vodíku pre rôzne reakčné pomery na vzorke s cérom. Šum dát bol vyhladený dolnofrekvenčným filtrom. Pre pomer 5:1 je priebeh rovnaký ako pre 2:1. Vzorka bez céru vykazuje pre všetky pomery priebeh ako oranžová krivka.

Posledným produktom ktorý nás zaujal bolo CO<sub>2</sub>. Na Obr. 44 je vidieť že pre vzorku CoO je reakcia obdobná pre všetky koncentrácie. Vzorka obohatená s cérom je výrazne odlišná - Obr. 45. Pri vysokom podieli kyslíku sa chová obdobne ako zložka CoO, s mierne vyššou reaktivitou, pri pomere 1:1 ale opäť dochádza k zmene a rýchlejšiemu rastu. Z dát XPS vieme že vzorka je po cykle 2:1 oxidovaná a v priebehu cyklu 1:1 redukuje. Do cyklu 0:1 už vstupuje ako prevažne kovová. V prípade pomeru 0:1 je produkcia CO<sub>2</sub> do 200 °C nižšia ako pre všetky predchádzajúce cykly čo naznačuje, že za nízkych teplôt je pre produkciu CO<sub>2</sub> výhodnejší povrch s CoO. Ďalšie zvýšenie teploty odhaľuje netriviálny priebeh s dvojicou píkav na 250 a 400 stupňoch, čo naznačuje ďalšiu zmenu reakčného režimu.



Obr. 44 Tvorba CO<sub>2</sub> na vzorke CoO pre rôzne reakčné pomery. Je vidieť že charakter reakcie sa s množstvom kyslíka výrazne nemení.



Obr. 45 Tvorba CO<sub>2</sub> na vzorke CeO<sub>x</sub>/CoO pre rôzne reakčné pomery. Je vidieť výrazne vyššia produktivita oproti vzorke bez céru

## 5. Diskusia

### K desorpčným produktom vzoriek pri tepelnom rozklade

V spektre vzoriek z pece je vidieť výrazný podiel uhlíku. Pretože oxid na vzorkách rástol po celý čas na vzduchu ktorý obsahuje uhlík, predpokladáme, že je uhlík zastúpený nielen na povrchu, ale aj v objeme vzniknutého oxidu. Z meraní QMS pri rozklade nám vyšlo, že plyny ktoré odídu zo vzorky pripravenej v peci nesú ekvivalent  $33 \cdot 10^{15}$  a pre vzorku z komory  $4,6 \cdot 10^{15}$  atómov uhlíku.

Pre vzorku z pece je podľa [24] vrstva oxidu hrubá  $\sim 70$  nm. Pre plochu vzorky  $1 \text{ cm}^2$  tomu odpovedá  $\sim 210 \cdot 10^{15}$  atómov. Je teda vidieť, že množstvo uhlíku ktoré sa pri raste vrstvy zabudovalo do oxidu môže byť až 10%. Merania XPS nám dávajú informáciu, že množstvo uhlíku je pri príprave z pece premenlivé a jeho množstvo odhadujeme na 4 až  $10 \text{ \AA}$  ( $0,5-1,5 \cdot 10^{15}$  molekúl). To predstavuje len malú časť celkového uhlíku pre vzorku z pece, ale podstatnú časť pre vzorku pripravenú vo vkladacej komore. Ak je množstvo uhlíku v objeme vzorky podobne variabilné, vysvetľuje to prečo máme problémy s očistením vzoriek. Napríklad pre dvojicu spoločne pripravených vzoriek sa nám podarilo očistiť len jednu z nich. Druhá vzorka pripravená očisteniu za rovnakých podmienok odolávala. Objemový uhlík sa pri rozklade oxidu zrejme dostáva na povrch a očisteniu vzorky dlhodobo bráni.

Množstvo uhlíku ktoré odchádza zo vzorky nieje dosť veľké aby vysvetlilo redukciu celej vrstvy oxidu.

Na rozkladové emisie, ktoré sme odmerali sa možno pozerat' dvomi spôsobmi - buď na porovnanie rozdielne pripravovaných vzoriek, alebo ako na porovnanie rovnakej vzorky, pred a po chemickej reakcii, na teplote  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Je možné že pri dlhodobom ohreve ( $\sim 1\text{h}$ ) a vystavení plynom došlo k odchodu všetkých adsorbátov, ktoré by normálne desorbovali pri vyšších teplotách do, alebo inej zmene charakteru vzorky z prípravnej komory.

Meranie desorpčných produktov zahŕňa aj veľký podiel hmoty 16. Môže ísť o metán alebo atomárny kyslík. V prípade metánu môže ísť o reakciu uhlíku zo vzorky s vodíkovou atmosférou v aparátúre. Atomárny kyslík môže vzniknúť reakciou na katóde spektrometra, pozorované množstvá sú však väčšie. Desorpcia atomárneho kyslíku priamo z povrchu vzorky je nepravdepodobný vzhľadom na jeho vysokú reaktivitu.

## **K rozdielnym farbám vzoriek pripravených v Peci**

Rozdiely vo farbe vzoriek  $\text{Co}_3\text{O}_4$  môžu byť dôsledkom rôzneho rastu nano-útvarov na ich povrchu. Ich hustota a orientácia môže spôsobiť preferenčný odraz určitých vlnových dĺžok svetla. Vzorky ale pri náklone voči zdroju svetla svoju farbu nemenia. Rôzne módy rastu týchto štruktúr môžu byť podmienené hrou medzi koncentraciami uhlíku a vody z atmosféry. Rovnako je ťažké posúdiť farebné rozdiely vzorky po príprave a po jej vybraní z aparatury, vzhľadom na to, že nemám presný spôsob porovania farieb. Zo skúsenosti môžem povedať, že farby vzoriek sa po experimentoch výrazne nemenili tj. nezávisia na štruktúre lupeňov ani spektre XPS.

## **K stabilite oxidov**

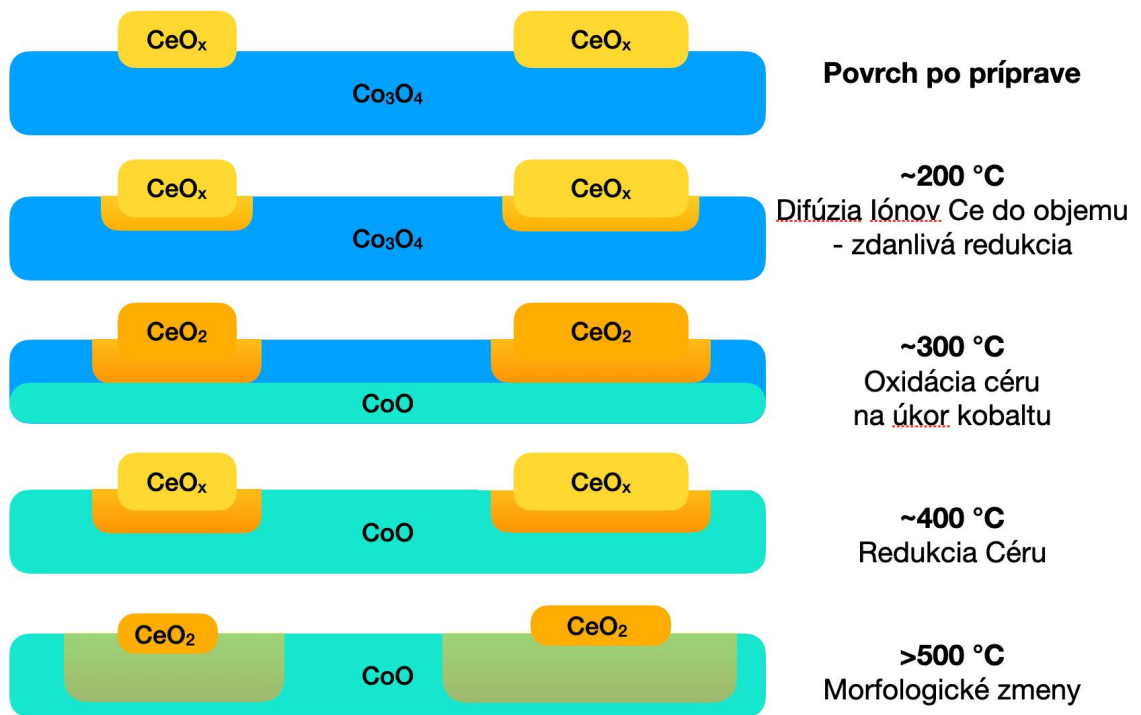
V peci sa nám nepodarilo pripraviť čistú vzorku  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Zostatkový uhlík môže ľahko blokovať prípadné reakčné pozície a jeho odstránenie ohrevom by vyšší oxid rozložilo. To sme si potvrdili experimentom a nami pripravená vzorka neragovala.

V ďalších experimentoch by bolo zaujímavé vyskúšať reaktivitu na vzorke  $\text{Co}_3\text{O}_4$  očistenej ohrevom na vysokú teplotu v UHV. V XPS je možné fitovaním nájsť malý podiel  $\text{Co}^{3+}$  aj po týchto rozkladoch. Je možné že zostatkový signál je povrchový a po očistení vzorky by mohol byť katalyticky aktívny.

Pri rozkladových experimentoch je zaujímavé chovanie stavu Céru. Očividne vykazuje istú väzbu na redukciu kobaltu kedy má cér tendenciu oxidovať. V prípade vzorky  $\text{CoO}$  je tento trend miernejší. Cér sa rovnako oxiduje pri vystavním vysokým teplotám pričom zdroj kyslíku môže byť z časti podkladový materiál. Čiastočne možno prírastok zložky  $\text{Ce}^{4+}$  vysvetliť poklesom intenzity Cérového píku. Je možné že tento pokles intenzity výsledky fitu dodatočne skresľuje.

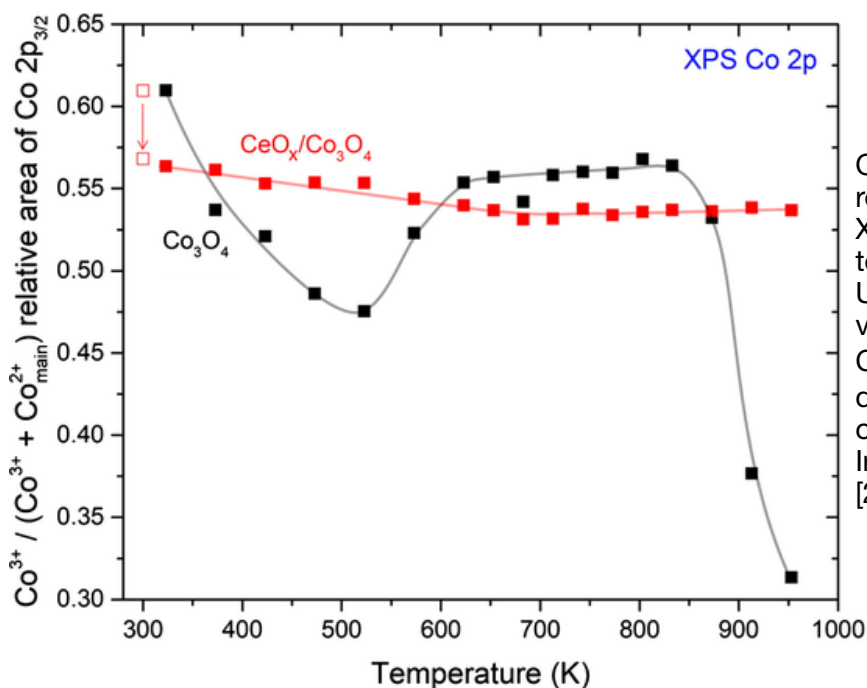
Podľa literatúry [25] je tento priebeh dôsledkom trojice javov. Po naparení a zahriatí majú ióny  $\text{Ce}^{3+}$  tendenciu sa zabudovať do podkladu, následne sa oxidujú na úkor rozpadajúceho sa oxidu kobaltu. Ďalší pokles intenzity odpovedá pravej redukcii oxidu céru. Následnú oxidácia je vasvetlená morfológickými zmenami (Obr. 46)





Obr. 46 Schéma povrchu vzorky k vysvetleniu oscilácie oxidačného stavu pri termálnom rozklade v UHV.

Čo je však dôsledkom rozdielneho chovania rozkladu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oproti  $\text{CoO}$  kde cér vykazuje stabilizačný efekt? Efekt difúzie kyslíku do objemu vzorky môže vysvetľovať prečo nespojitá vrstva céru nemá významný efekt. Rovnako môže byť problém uhlík z objemu, ktorý predstavuje mechanizmus redukcie na ktorý cér nemusí vplývať. Na modelových tenkých vrstvách  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na irídiu je stabilita oxidu výrazne vyššia (rozklad nastáva pre teplotu  $\sim 600\text{ °C}$  oproti  $\sim 300\text{ °C}$  u našej vzorky) a cér tu má silný stabilizačný vplyv - Obr. 47.



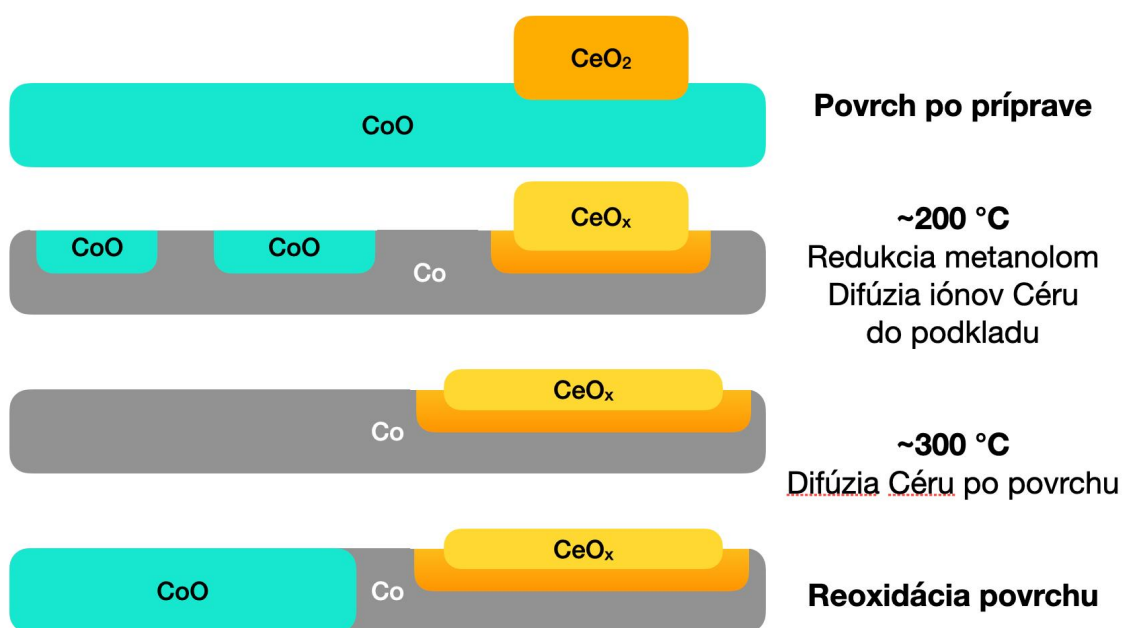
Obr. 47 Vývoj relatívneho signálu XPS Co 3+ s teplotou žihania v UHV. Ide o tenkú vrstvu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) a  $\text{CeO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$ (111) deponované na orientované irídium Ir(100). Prebrané z [25]

Pre oxid  $\text{CoO}$  je zaujímavé že pri čistom tepelnom rozklade v UHV pôsobí stabilizačne (Obr. 40). Pri vystavení kyslíku a metanolu do pomeru 2:1 si svoj oxidačný stav drží lepšie ako čisté  $\text{CoO}$  ktoré mierne redukuje. Pre pomer 1:1 a pre čistý metanol dochádza k redukcii takmer na čistý kov. Navyše vzorku po redukcii nevieme späťne oxidovať a jej ochota oxidovať klesla po druhej sérii experimentov s metanolom. To je v kontraste s čistým  $\text{CoO}$  ktoré redukuje len veľmi pozvoľne a nieje problém ho opakovane dooxidovať.

Zabudovanie iónov  $\text{Ce}^{3+}$  do  $\text{CoO}$  môže pôsobiť stabilizačne, na druhej strane redukcia céru môže cez túto interakciu urýchliť redukcii kobaltu.

Pretože cér sa reoxiduje ochotne, vysvetlením tohto javu môže byť rozliatie céru po povrchu vzorky keď je podklad kovový a vytvorenie súvislej tenkej vrstvy ktorá sa chová ako difúzna bariéra ktorá bráni dooxidácii kobaltu. Pretože na vzorku bolo naparených len  $2,5\text{\AA}$  oxidu céru a navyše predpokladáme, že na povrchu tvorí kôpky oxidu. Nemal by teda zakrývať veľkú časť povrchu. Na oxidáciu kobaltu musí ale dôjsť k disociácii kyslíku a je možné že atómy céru sa na povrchu kobaltu rozmiestnia tak že tejto disociácii bránia. Aj malé množstvo céru tak môže brániť oxidácii veľkej časti povrchu.

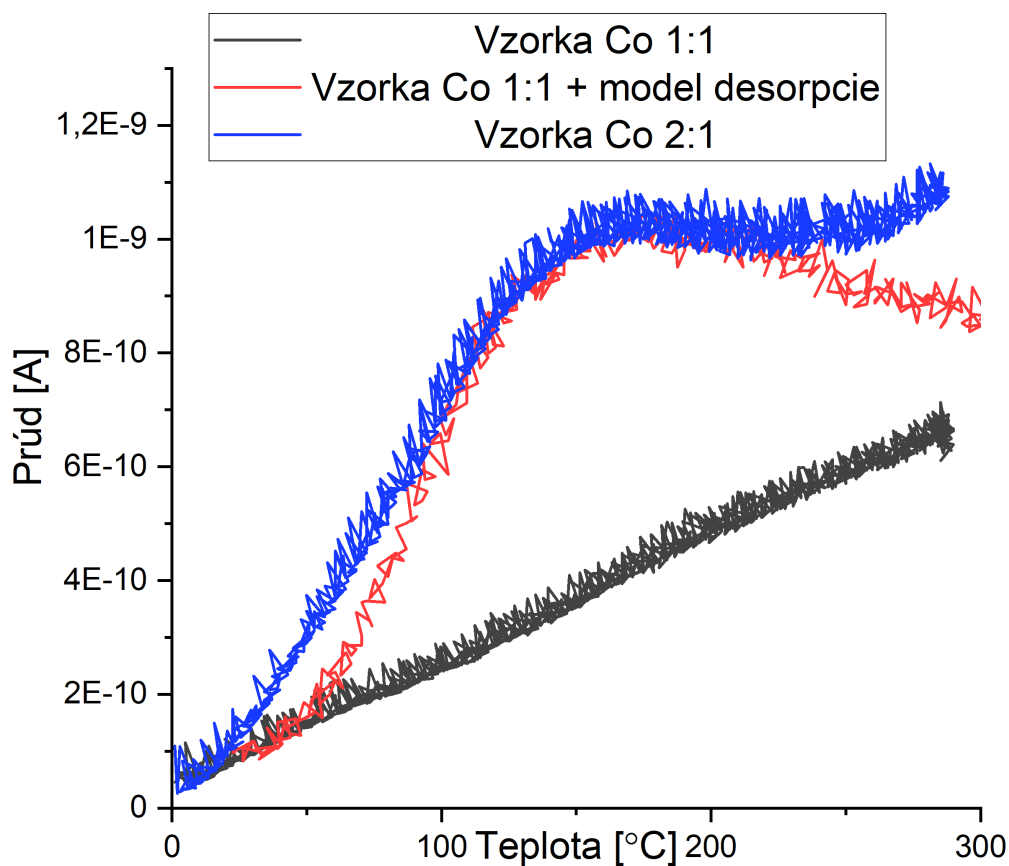
Na druhej strane v prípade že by cér vzlínal po kovovom povrchu a vytváral stále tenšiu vrstvu by sa toto prejavilo ako nárast cérového píku v XPS, čo sme nepozorovali. Naopak cér mal v XPS tendenciu ubúdať.



Obr. 48 schéma k vysvetleniu nevratnosti redukcie vzorky  $\text{CoO}$  s naparenou vrstvou céru. Cér po redukcii vzorky disunduje po povrchu kovu a vytvára tenkú vrstvu oxidu ktorá podklad pasivuje.

## K chemickej reaktivite vzoriek CoO

V prípade hmoty 28, odpovedajúcej CO, vidíme nekonzistentnosť v množstve jej produkcie. Dáta z niektorých experimentoch predstavovali rovnú čiaru, ďalšie rástli prudšie, a ustálili sa pre teploty zhruba 200°C a nakoniec niektoré vykazovali exponenciálny rast (s. Obr. 41). Myslíme si, že rozdiel medzi týmito reakčnými režimami je možné vysvetliť tým, že rýchlosť reakcie je limitovaná desorpciou vzniknutého CO zo vzorky. Lineárnou kombináciou krivky pre pomer 1:1 (s. 54 Obr. 39) a desorpcie (s. 51 Obr. 37) vieme získať krivku, ktorej tvar je podobný druhému pozorovateľnému režimu reakcie pre pomery 2:1 a 0:1 (Obr. 49). Množstvo ktoré sme museli prirátat' odpovedá asi  $10^{14}$  molekúl CO.



Obr. 49 Porovnanie dvoch režimov vývoja CO. Režim pre pomer 2:1 je podobný krivke ktorá vznikne keď ku krivke 1:1 prirátame model desorpčnej krivky ktorý sme vytvorili na základe meraní na Obr. 37

Hmota 44 - CO<sub>2</sub> je zaujímavá, pretože nieje vidieť výrazný pokles množstva CO<sub>2</sub> s klesajúcim množstvom kyslíka. CO<sub>2</sub> tak vzniká aj keď na vzorku dopadá iba metanol a to v množstve odpovedajúcom zhruba 10% vzniknutého CO pri najvyšších teplotách. To je problém pretože molekula metanolu so sebou dostatok kyslíka nenesie. Z malej časti toto možno vysvetliť depozíciou uhlíka na povrchu vzorky ktorý je vidieť na s. 0 Obr. 43. Ďalšie vysvetlenie je reformácia prítomnej vody na vodík a kyslík, ktorý čiastočne oxiduje CO.

## 6. Záver

Tému našej práce sme preskúmali komplexne a do hĺbky. Začali sme rôznymi spôsobmi prípravy vzoriek - v peci a priamo v UHV aparátúre. Navrhli sme a zostavili aj vylepšenie pôvodnej aparátúry, ktoré umožňovalo oxidáciu vzoriek, za vysokých tlakov kyslíka. Pripravené vzorky sme skúmali pomocou SEM a XPS, aby sme určili ich morfológiu a povrchové zloženie.

Pripravené vzorky Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vykazovali členitú povrchovú štruktúru, zaujímavú z pohľadu katalytických aplikácií. Otestovali sme tepelnú stabilitu vzoriek CoO a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> v podmienkach UHV. Následne sme na vzorky naporili tenkú vrstvu oxidu céru a zistili sme, že pri tepelnom rozklade oxid céru vykazuje zložitú interakciu s povrchom vzorky a zároveň výrazne zlepšuje tepelnú stabilitu CoO, pripraveného in situ.

Pomocou metódy QMS sme skúmali produkty týchto tepelných dekompozícií. Prišli sme na to že vzorky oxidu z atmosféry obsahujú množstvo zabudovaného uhlíka a vody. Najintenzívnejšia desorpcie nastali pre 300 a 550 °C v zhode s chemickými zmenami pozorovanými v XPS.

Vzorky sme použili ako katalyzátor v modelovej chemickej reakcii v režime molekulárnych zväzkov. V prípade vzorky CoO sme oxidovali metanol a na povrchu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sme experimentovali s oxidáciou CO na CO<sub>2</sub>.

Záverom experimentu je, že vzorka CoO čiastočne oxiduje metanol na CO, CO<sub>2</sub> a vodu. Z charakteru tvorby CO vyvodzujeme, že rýchlosť reakcie je pravdepodobne limitovaná desorpciou CO z povrchu. Vzorka je pri expozíciách metanolom stabilná a vrstva oxidu sa stenšuje len minimálne. Expozíciou molekulárnemu zväzku kyslíku sa vzorka očistí a vráti do stavu pred experimentom.

Pridanie tenkej vrstvy oxidu céru chovanie vzorky zásadne mení. Vrstva oxidu na vzorke ochotnejšie redukuje na kov, pričom táto zmena je do istej miery nevratná - vzorku sa nám nepodarilo dooxidovať do pôvodného stavu. Z dát QMS vyplýva vyššia reaktivita vzorky - v reakcii s nedostatkom kyslíka, a nad 200°C vzniká veľké množstvo CO a vodíka ktoré odpovedá úplnému rozkladu metanolu. Rovnako je výrazný prírastok CO<sub>2</sub> oproti vzorke bez céru.

Vykonané experimenty nám ukázali, že oxid kobaltu v kombinácii s oxidom céru predstavuje katalytický substrát vhodný pre reakcie s metanolom, a to z dôvodu širokej škály prebiehajúcich reakcii, ktoré možno ladiť stechiometriou reaktantov, oxidačným stavom vzorky a teplotou.

## Zoznam Skratiek

- amu** Atómová hmotnostná jednotka  
(**a**tomic **m**ass **u**nit)
- MB** Molekulárne zväzky  
(**M**olecular **B**eams)
- MEBES** Mikroelektrónový vyparovací zdroj  
(**M**icro **E**lectron **B**eam **E**vaporation **S**ource)
- QMS** Kvadrupólová hmotnostná spektroskopia  
(**Q**uadrupol **M**ass **S**pectroscopy)
- TDS** Termodesorpčná spektroskopia  
(**T**hermo **D**esorption **S**pectroscopy)
- UHV** Ultra vysoké vákuum  
(**U**ltra **H**igh **V**acuum)
- XPS** Rentgenová fotoelektrónová spektroskopia  
(**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy)

## Referencie

[1] Smernica európskej komisie 91/441/EEC z 26 júna 1991

[2] Tovt A. et al.

Ultimate dispersion of metallic and ionic platinum on ceria  
*J. Mater. Chem. A*, 7 (21): 13019–13028, **2019**.

[3] The equivalent value  $2.5 \times 10^1$  mg/kg appears on p. 14–17 in David R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th edition. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, **2008**.

[4] Lu Wang et al.

Greening Amonia toward the solar amonia refinery  
Perspective Vol. 2, Issue 6, p.1055-1074, **2018**

[5] [https://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/cobalt/cobalt\\_t8.html](https://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/cobalt/cobalt_t8.html)

Citované 1.5.2022

[6] <https://www.energy.gov/eere/vehicles/articles/reducing-reliance-cobalt-lithium-ion-batteries>

Citované 1.5.2022

[7] Xiaowei Xie and Wenjie Shen

Control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance, *Nanoscale* 1, p. 50-60, **2009**

- [8] S. Zafeiratos et al.  
Methanol oxidation over model cobalt catalysts: Influence of the cobalt oxidation state on the reactivity  
Journal of Catalysis 269, p. 309-317, **2010**
- [9] Sébastien Royer and Daniel Duprez  
Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides,  
ChemCatChem 3, p. 24 – 65, **2011**
- [10] Jonas Jansson et al.  
On the Catalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Low-Temperature CO Oxidation  
Journal of Catalysis 211, p. 387–397, **2002**
- [11] Marc Moselage, Jie Li et Lutz Ackermann  
Cobalt-Catalyzed C–H Activation  
ACS Catal. 6, p. 498–525, **2016**
- [12] Magdalena Greluk et al.  
Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalysts:  
Effect of cobalt content  
Journal of the Energy Institute 92, p. 222-238, **2019**
- [13] M.C. Biesinger et al.  
Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals,  
oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni; *Appl. Surf. Sci.* 257, p. 2717, **2011**
- [14] Moulder John et al.  
Handbook of X-Ray electron spectroscopy **1992**  
ISBN: 0-9627026-2-5
- [15] Wim L Noorduin  
Rationally designed complex, hierarchical microarchitectures  
Science 340(6134), p. 832-7 **2013**
- [16] Pfeifer Vacum Prisma Pro datasheet  
<https://www.pfeiffer-vacuum.com/filepool/file/literature/brochure-mass-spectrometer-prismapro.pdf>  
Citované 1.5.2022
- [17] P.A.Redhead  
Thermal Desorption of Gases  
Radio and Electrical Engineering Division, National Research Council, Ottawa,  
Canada **1962**
- [18] Y. Lykhach et al.  
Quantitative analysis of the oxidation state of cobalt oxides by resonant  
photoemission spectroscopy  
J. Phys. Chem. Lett. 10, p. 6129–6136, **2019**

- [19] Papparazzo E.  
Use and mis-use of xray photoemision spectroscopy Ce3d spectra of Ce2O3 and CeO2  
Journal of Physics- Condensed matter Vol. 30 Issue 34, **2018**
- [20] Tomáš Skála et al.  
Cerium oxide stoichimetry alteration via Sn deposition Influence of temperature  
Journal of electron spectroscopy and related fenomena 169 p. 20-25 **2009**
- [21] Seah & Briggs: Practical Surface analysis, **1983** John Wiley & Sons
- [22] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn  
QUASES database  
*Surface and Interface Analysis* Vol 21/165 **1993**
- [23] John Bartmess, Rosina M Georgiadis  
Empirical methods for determination of ionization gauge relative sensitivities for different gases  
Vacum Vol. 33 Num. 3 p.149-153 **1983**
- [24] Stará I, Nehasil V, Matolín V  
The influence of Particle size on CO oxidation on Pd/alumina model catalyst  
*Surface Science* Vol. 331-333, p. 173-177, **1995**
- [25] Vitalii Uvarov, Jozef Krutel, Karel Mašek, Josef Mysliveček, Viktor Johánek  
Thermal stability of cobalt oxide thin films and its enhancement by cerium oxide  
*Applied Surface Science* 593, 153430, **2022**
- [26] H.G. Tompkins, J.A. Augis  
The Oxidation of cobalt in air from room-temperature to 467 °C  
Oxid. Met. 16 (5-6), p. 355-369, **1981**
- [27] T. Yu et al.  
Controlled growth and field-emission properties of cobalt oxide nanowalls  
Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 17, p. 1595-1599, **2005**
- [28] H.F. Wang et al.  
Origin of extraordinarily high catalytic activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its morphological chemistry for CO oxidation at low temperature  
J. Catal. 296, p. 110-119, **2012**
- [29] X. Xie et al.  
Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods  
Nature 458 (7239), p. 746-749, **2009**
- [30] Marta Maria Natile and Antonella Glisenti  
Study of Surface Reactivity of Cobalt Oxides: Interaction with Methanol  
*Chem. Mater.* 14, p. 3090-3099, **2002**