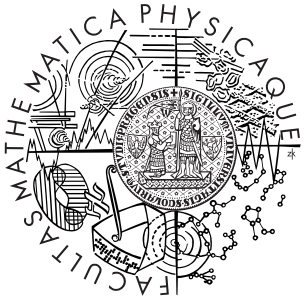
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Marie Aulická

Příprava a charakterizace epitaxních vrstev CeO_2

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc.

Studijní program: Obecná fyzika (FOF)

2010

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucí své bakalářské práce RNDr. Kateřině Veltruské, CSc. za její pomoc při měření, za její ochotu naučit mě pracovat s aparaturou a v programu KolXPD, za její pomoc při interpretaci naměřených výsledků a hlavně za její obětavý přístup po celou dobu vzniku této práce. Dále děkuji Mgr. Miloši Cabalovi za asistenci a pomoc při měření. A v neposlední řadě děkuji své rodině za pochopení a podporu po celou dobu mého studia na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze.

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

V Praze dne 19. května 2010 Marie Aulická

Obsah

1 Úvod **5**
1.1 Stav problematiky 5
1.2 XPS spektrum ceru 7
1.3 Cíle práce 7

2 Použité experimentální techniky **8**
2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) 8
2.2 Elektronová difrakce (LEED) 10
2.3 Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS) 12

3 Experimentální zařízení **14**

4 Měření **16**
4.1 Čištění mědi 16
4.2 Příprava vrstev 20
4.3 Příprava první vrstvy oxidu ceru 20
4.4 Zahřívání první vrstvy oxidu ceru 23
4.5 Příprava druhé vrstvy oxidu ceru 29
4.6 Zahřívání druhé vrstvy oxidu ceru 33

5 Diskuze **40**
5.1 Tvorba vrstev 40
5.2 Zahřívání vrstev 41
5.3 Návrh struktury 42

6 Závěr **43**

Seznam použité literatury **44**

Název práce: Příprava a charakterizace epitaxních vrstev CeO_2
Autor: Marie Aulická
Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc.
e-mail vedoucího: Katerina.Veltruska@mff.cuni.cz

Abstrakt: V rámci této práce byly reaktivním napařováním in-situ připraveny dvě epitaxní vrstvy CeO_2 na povrchu Cu(110) s různým množstvím CeO_2.
K charakterizaci vlastností výsledných vrstev bylo použito metod rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), elektronové difrakce (LEED) a spektroskopie rozptýlených iontů (ISS). Bylo zjištěno, že vrstva s menším množstvím napařeného materiálu má ostrůvkovou strukturu a vrstva s větším množstvím je souvislá. Difraktogramy vzniklých vrstev nejlépe odpovídají struktuře roviny CeO_2(331). Souvislá vrstva má lepší teplotní stabilitu a dochází u ní k redukci při vyšších teplotách.

Klíčová slova: cer, Cu(110), XPS, LEED, ISS

Title: Preparation and characterization of CeO_2 epitaxial films
Author: Marie Aulická
Department: Department of Surface and Plasma Science
Supervisor: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc.
Supervisor's e-mail address: Katerina.Veltruska@mff.cuni.cz

Abstract: In the present work two epitaxial layers of CeO_2 with different amount of CeO_2 were prepared in - situ on surface Cu(100) by reactive evaporation. Methods of x - ray photoelectron spectroscopy (XPS), low energy electron diffraction (LEED) and ion scattering spectroscopy (ISS) were used to characterize prepared layers. It was found out, that the layer with less evaporated material grew in the form of islands and the layer with more material is coherent. Diffractograms of prepared layers responds to the structure of plane CeO2(331). Coherent layer has better temperature stability and reduction of the layer appears at higher temperature.

Keywords: cerium, Cu(110), XPS, LEED, ISS

Kapitola 1

Úvod

1.1 Stav problematiky

Vrstvy CeO_2 jsou již několik let atraktivním předmětem zkoumání. Díky svým vlastnostem mají široké uplatnění na poli elektroniky (např. při výrobě kyslíkových senzorů), optiky, metalurgie (vyšší tvárnost oceli a litiny) a při výrobě skla a keramiky (odbarvování skla) [1]. V současné době se rychle rozvíjí využití oxidu ceru v oblasti heterogenní katalýzy, např. při redukci emisí škodlivých výfukových plynů - např. oxidaci CO. Současně s tím roste i snaha lépe pochopit probíhající mechanismy na reálných systémech za pomoci modelových katalyzátorů.

Cer je vnitřně přechodný kovový prvek, který se ve sloučenině s kyslíkem vyskytuje ve dvou stabilních stechiometriích. Čtyřmocný cer (Ce^{4+}) má neobsazenou hladinu 4f, zatímco cer Ce^{3+} se vyznačuje konfigurací $4f^1$. Existence dvou stabilních fází umožňuje přechody mezi CeO_2 a Ce_2O_3. Při redukci
$2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + 0{,}5O_2$ se uvolňuje kyslík, který je dále použitelný např.
k oxidaci CO: $CO + O \rightarrow CO_2$ [2].

Katalytické chování CeO_2 se mění přidáním některých kovů či mícháním s ostatními oxidy. Např. přidáním prvků Cu, Pt, Rh či oxidu Al_2O_3 se dramaticky zlepší oxidační chování oxidu ceru vůči CO [3] a naopak bylo zjištěno, že zavedení Sr, Sc, Gd a La má vliv malý nebo žádný. Rozkladu N_2O pomáhá přidání Rh nebo Ru [4], [5] a rozkladu metanolu přídavek Pd [6].

Abychom pochopili děje probíhající v reálných katalyzátorech, je třeba studovat modelové systémy. Reálné katalyzátory jsou ve formě nanoprášků [7], které je ovšem obtížné popsat díky jejich složité morfologii. Proto se pro modelové studium používají definované vrstvy CeO_2 na kovu.

Je snaha připravit kvalitní tenké vrstvy, neboť pokud je materiál podloží vodivý, můžeme pak, na rozdíl od tlusté vrstvy, k charakterizaci vrstvy oxidu ceru používat další metody - např. tunelový mikroskop.

Kromě mědi se také často zkoumají vrstvy oxidu ceru na rutheniu, platině a rhodiu. Na Ru(0001) byla připravena vypařováním Ce v kyslíkové atmosféře
10^{-6} - 10^{-5} Pa a při teplotě substrátu 600 - 700 K vrstva $CeO_2(111)$, která byla stabilní až do teploty 1000 K [8]. Tato vrstva velmi dobře redukuje C_3H_6 a reaguje s N_2O již při teplotě 100 °C [5]. Na Pt (111) byla pro malá deponovaná množství připravena vrstva oxidu ceru s rekonstrukcí povrchu (1,4 x 1,4), která vykazovala hexagonální difrakční obrazce [9].Vrstva oxidu ceru na Rh(111) napařená při teplotě nižší než 250 °C je neuspořádaná, při následném zahřátí na teplotu

300 - 350 °C se vytvoří vrstva s rekonstrukcí povrchu (1,4 x 1,4) [10].

V naší skupině povrchů se podařilo připravit tenké vrstvy epitaxního CeO_2 na povrchu monokrystalu Cu(111). Růst vrstvy probíhal při teplotě 500 K v kyslíkové atmosféře. Výsledkem byla vysoce kvalitní vrstva CeO_2(111). Pro malá deponovaná množství docházelo k tvorbě ostrůvků s rekonstrukcí povrchu (1,5 x 1,5), které vykazují hexagonální difrakční obrazce. Souvislá vrstva (též s rekonstrukcí povrchu (1,5 x 1,5)) vznikla po nadeponování 2,5 monovrstev [11]. Vrstva CeO_2/Cu(111) vykazuje teplotní stabilitu až do teploty 970 K. Při teplotě 1070 K se vrstva CeO_2(111) mění na Ce_2O_3(0001) ztrátou povrchového kyslíku [12].

Vrstva CeO_2(111) už byla použita jako modelový katalyzátor ke studiu adsorpce metanolu [13] a také se studovala její interakce s některými prvky - např. galiem, cínem nebo zlatem [14], [15], [16].

Interakce s plyny je obecně závislá na orientaci substrátu. Nejsilnější bývá pro "hrubé" povrchy. I v případě CeO_2 byla pozorována závislost interakce s CO na orientaci povrchu. Pro povrchy (110) a (100) byla zjištěna podstatně silnější interakce ve srovnání s povrchem (111) [17]. Bylo by tedy žádoucí mít k dispozici modelové systémy CeO_2 s otevřenější strukturou než je povrch (111).

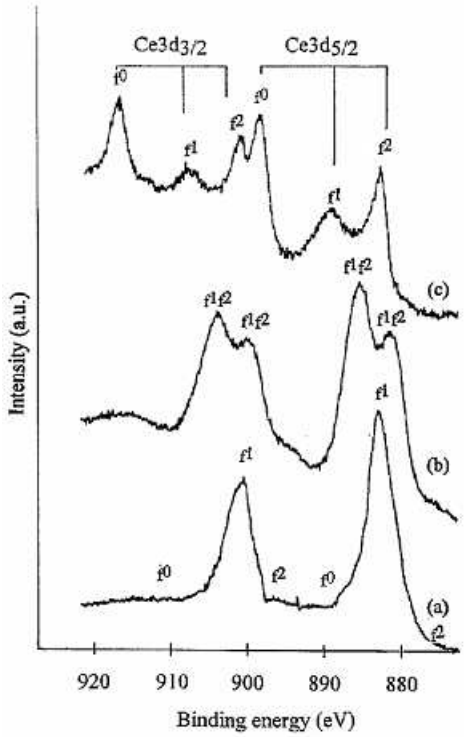
1.2 XPS spektrum ceru

Vzhledem k tomu, že je v této práci použita k charakterizaci povrchu oxidu ceru metoda XPS a oxid ceru se vyznačuje složitým tvarem spektra díky různému obsazení hladiny Ce 4f, změnách v hybridizaci daných různými oxidačními stavy a přeuspořádáním hladin po vytvoření vnitřní díry, je na místě o tomto spektru napsat pár slov.

Elektronová struktura CeO_2 je dána neobsazeným 4f stavem Ce^{4+} ($4f^0$), zatímco Ce_2O_3 má Ce^{3+} ($4f^1$) konfiguraci.

XPS spektrum 3d hladiny CeO_2 sestává ze tří spin - orbitálně rozštěpených dubletů (f^0, f^1 a f^2). Tyto dublety představují rozdílné 4f konfigurace konečného stavu fotoemise a vznikají díky hybridizaci hladiny 4f počátečního a konečného stavu. Pro Ce_2O_3 pozorujeme dva spin - orbitálně rozštěpené dublety (f^1 a f^2) s odlišnými vazebnými energiemi vzhledem k CeO_2.

Výsledné spektrum oxidu ceru pak bývá součtem jednotlivých příspěvků CeO_2 a Ce_2O_3. Porovnání spekter hladin Ce 3d pro Ce, Ce_2O_3 a CeO_2 je na *Obrázku 1.1.* [18].



Obrázek 1.1: XPS spektra hladin Ce 3d pro: a) Ce, b) Ce_2O_3, c) CeO_2

1.3 Cíle práce

Cílem této práce je seznámení se s metodami XPS, LEED a ISS, příprava epitaxních vrstev oxidu ceru na povrchu monokrystalu Cu (110) a studium struktury, chemického složení a uspořádanosti těchto vrstev v závislosti na teplotě vzorku.

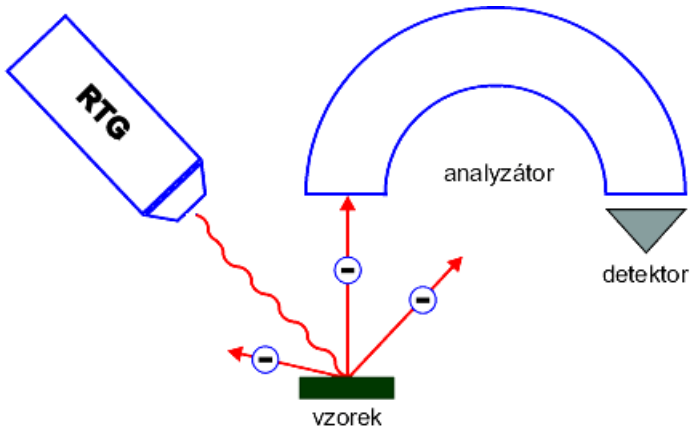
Kapitola 2

Použité experimentální techniky

2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie byla vyvinuta Kai M. Siegbahnem v roce 1961. V roce 1981 za ni dostal Nobelovu cenu za fyziku. První komerční XPS přístroje byly vyrobeny už v roce 1969 firmou Hewlett - Packard.

Při rentgenové fotoelektronové spektroskopii se povrch vzorku ozařuje rentgenovým zářením o známé energii a detektorem se měří energetické spektrum emitovaných elektronů. Schéma experimentálního uspořádání aparatury je uvedeno na *Obrázku 2.1.* [19].



Obrázek 2.1: Schématický obrázek XPS aparatury

Jakmile dopadne rentgenové záření na povrch zkoumané látky, může dojít k fotoefektu. Ten v roce 1887 objevil Heinrich Rudolf Hertz a v roce 1905 ho vysvětlil Albert Einstein. Fotoefekt vznikne, pokud energie dopadajícího záření je větší než vazebná energie, kterou má elektron v daném materiálu. Ve fotoelektronové spektroskopii využíváme vnějšího fotoefektu. Pro jev platí zákon zachování energie, který je popsán vztahem:

$$h\nu = E_k + E_b + \phi_v \tag{2.1}$$

kde $h\nu$ je energie dopadajícího záření, E_k kinetická energie elektronu po emisi, E_b vazebná(binding) energie elektronu v daném materiálu a ϕ_v výstupní práce elektronu.

Na emitovaný elektron navíc působí rozdíl potenciálu mezi vzorkem a analyzátorem, který elektron urychluje nebo brzdí. Když uvažujeme vodivý vzorek vodivě spojený s analyzátorem a vazebnou energii vztáhneme k poloze Fermiho hladiny, platí vztah:

$$h\nu = E + E_b + \phi_a \tag{2.2}$$

kde E je měřená kinetická energie, ϕ_a výstupní práce analyzátoru.

Po emisi elektronu se atom nachází v nestabilním stavu a volné místo po emitovaném elektronu se při relaxaci atomu zaplní elektronem z vyšší hladiny. Při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší je přebytečná energie buď vyzářená ve formě kvanta nebo předaná jinému elektronu v atomu. Pokud je tato energie dostatečná, elektron může z materiálu vyletět. Tomuto jevu se říká Augerův proces a vyletujícím elektronům Augerovy elektrony.

Metodou XPS se měří intenzita toku elektronů emitovaných do vakua v závislosti na jejich energii. Hodnoty vazebné energie jsou pro každý prvek charakteristické. Ve výsledném spektru tedy vidíme píky, které můžeme přiřadit jednotlivým prvkům a tak je identifikovat. Existuje velké množství atlasů, kde jsou spektra pro jednotlivé prvky uvedena - např. [20].

V měřených spektrech se také vyskytují píky, které odpovídají Augerovým přechodům v atomech - tzv. Augerovy píky a také píky, kterým se říká satelity a které jsou způsobeny nemonochromatičností zdroje záření (mění se v závislosti na materiálu zdroje záření) a v neposlední řadě jsou tu také píky ztrátové, které mají souvislost se ztrátovými procesy v materiálu.

Intenzita píků závisí na intenzitě dopadajícího rentgenového záření, koncentraci atomů ve zkoumaném materiálu, pravděpodobnosti fotoemise do směru analyzátoru, pravděpodobnosti, že elektron opustí pevnou látku aniž by ztratil energii, na transmisní funkci analyzátoru a dalších aspektech. Je zřejmé, že je kvantitativní analýza značně složitá.

Základní představu o hloubkovém rozložení prvku ve studovaném vzorku můžeme také získat na základě úhlového rozlišení XPS spekter, neboť změnou úhlu, pod kterým detekujeme elektrony, měníme informační hloubku.

Jako zdroj primárního záření se používá rentgenová lampa s hliníkovou nebo hořčíkovou anodou. U hliníku se využívá přechodu K_α o energii 1486,6 eV a u hořčíku přechodu K_α o energii 1253,6 eV.

Metoda XPS umožňuje výpočet tloušťky nadeponované vrstvy. Pokud uvažujeme spojitou vrstvu, platí vztah - viz. [21] :

$$d = \lambda \cos\alpha \ln \frac{I_0}{I} \tag{2.3}$$

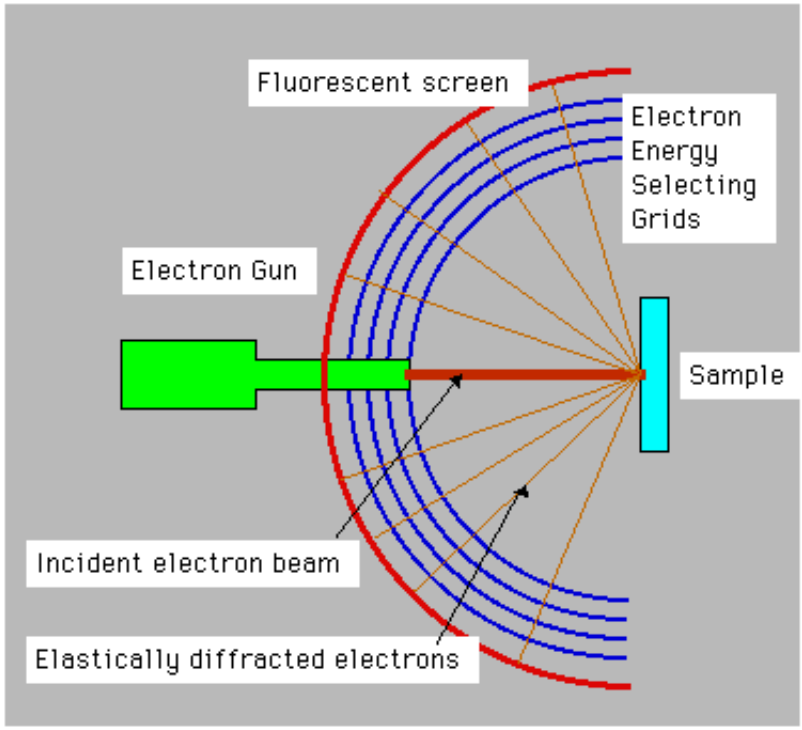
kde d je tloušťka nadeponované vrstvy v Å, λ je střední volná dráha vystupujících elektronů v nadeponované vrstvě, α je úhel mezi normálou k povrchu a směrem, pod kterým se měří vyletující elektrony, I_0 je plocha píku podloží ve spektru měřeném před nadeponováním vrstvy, I je plocha píku podloží ve spektru měřeném po nadeponováním vrstvy.

Povrchová citlivost metody XPS je 1 - 3 nm.

2.2 Elektronová difrakce (LEED)

V roce 1927 byly poprvé potvrzeny de Broglieho hypotézy o vlnové povaze částic. Clinton Davisson a Lester Germer pozorovali difrakční obrazce při ostřelování monokrystalického niklu nízkoenergetickými elektrony. Ačkoli byla metoda LEED objevena již v roce 1927, nebyla až do 60. let 20. století příliš populární, neboť do té doby nebyla k dispozici vhodná vakuová technika. Teprve v 60. letech se povedlo dosáhnout ultra vysokého vakua a došlo tak k rozvoji této metody.

Schéma experimentálního uspořádání aparatury je uvedeno na *Obrázku 2.2.* [22].



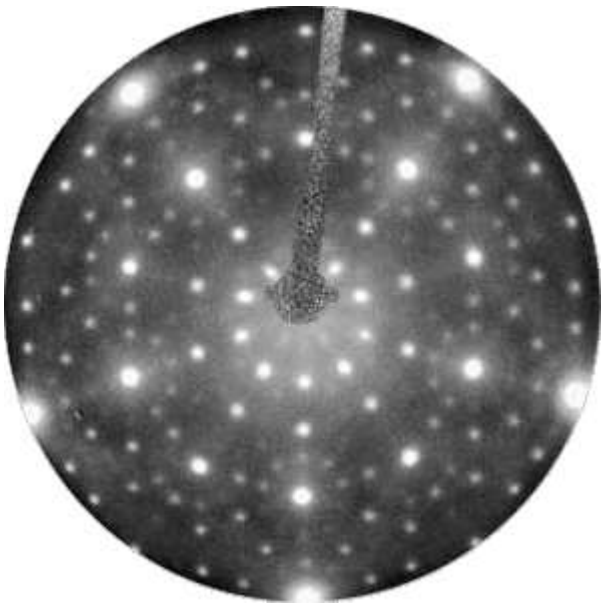
Obrázek 2.2: Schématický obrázek LEED aparatury

Svazek elektronů dopadá na zkoumaný objekt s energií několik desítek až stovek eV. Tyto elektrony, které dopadají na objekt kolmo k jeho povrchu, difraktují (za předpokladu, že je objektem krystal) pod úhlem α_0, který je dán vztahem (2.4) a v obrazové rovině se pak vytvoří difraktogram. Pro úhel α_0 platí vztah:

$$\sin \alpha_0 = \frac{n\lambda}{a} \doteq \frac{n}{a}\sqrt{\frac{150}{\varphi_0}} \tag{2.4}$$

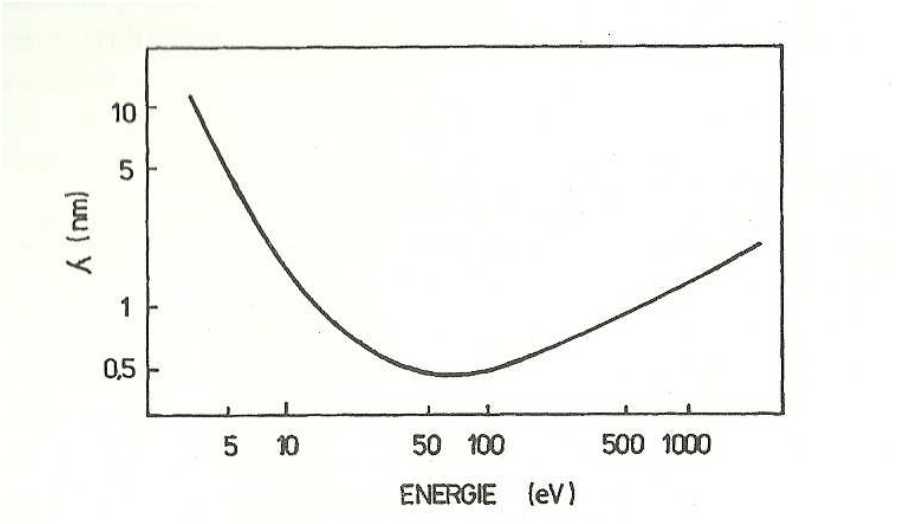
kde λ je vlnová délka elektronu, n je celé číslo, φ_0 energie elektronů v eV a a mřížková konstanta.

Ukázka difrakčního obrazce je na *Obrázku 2.3.* [23].



Obrázek 2.3: LEED obrazec povrchu Al-Pd-Mn

Tato metoda studia pevných látek přináší informace, které nelze získat jinými metodami (polohu atomových center a nikoli jejich elektronového okolí). Metoda LEED vykazuje vysokou povrchovou citlivost, která je způsobena neelastickými procesy. Experimentální výsledky ukazují silnou závislost četnosti neelastických procesů na energii, ale relativně malou závislost na materiálu. Jak tedy ukazuje *Obrázek 2.4.* [24], elasticky rozptýlené elektrony o energiích 30 - 150 eV (v této práci používané energie) nepronikají do látky hlouběji než 0,5 nm.



Obrázek 2.4: Univerzální křivka elektronové střední volné dráhy jako funkce kinetické energie elektronů

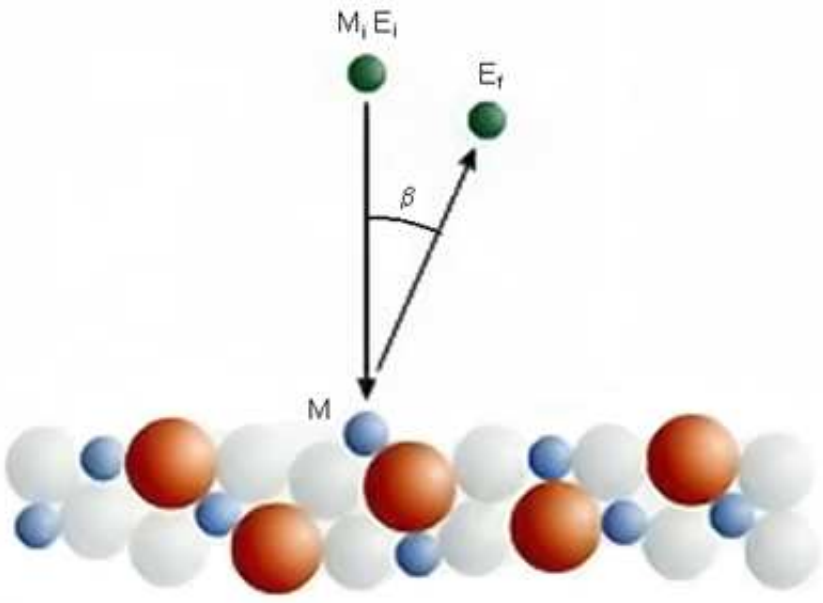
Je možné provádět několik základní typů měření - registraci celého difrakčního obrazce, měření závislosti difraktovaných svazků na energii primárních elektronů a nebo měření úhlových profilů, které lze provádět posouváním detektoru, nakláněním vzorku a nebo změnou energie primárních elektronů.

Interpretace výsledků naměřených touto metodou probíhá porovnáním s geometrickým modelem studovaného systému. Ten se upravuje tak dlouho, až se nalezne takový, který nejlépe reprodukuje soubor naměřených dat.

Více informací o této metodě lze nalézt např. v [24].

2.3 Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS)

Tato metoda je založená na měření energií rozptýlených iontů odražených na povrchu pevné látky. Schéma experimentu je uvedeno na *Obrázku 2.5.* [19].



Obrázek 2.5: Schématický obrázek ISS

Při dopadu primárního svazku iontů na pevnou látku dochází k jeho rozptylu. Pro malé energie primárních iontů je de Broglieho vlnová délka dopadajících iontů o více než řád menší než charakteristické vzdálenosti v pevné látce a můžeme tedy dopadající ionty považovat za hmotné body a problém rozptylu řešit pomocí klasické fyziky. Kdyby byla de Broglieho vlnová délka srovnatelná se vzdálenostmi v pevné látce, museli bychom na problém použít zákony kvantové mechaniky.

Pro rozptyl iontů platí vztah [19]:

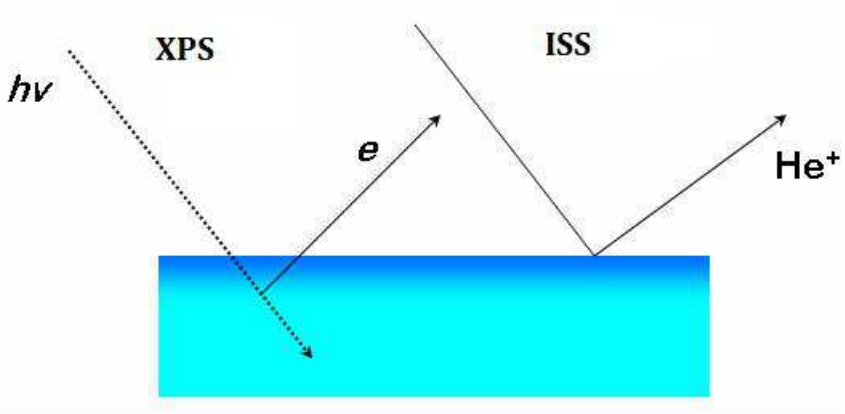
$$\frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{(M^2 - {M_i}^2(sin\Theta)^2)^{\frac{1}{2}} + M_i cos\Theta}{M + M_i}\right)^2 \tag{2.5}$$

kde E_i je energie primárního svazku iontů, E_f je energie odražených iontů, M je hmotnost částic na povrchu pevné látky, M_i je hmotnost dopadajících částic a $\Theta = 180° - \beta$, kde β je úhel mezi svazkem primárních iontů a detektorem.

Výsledkem měření je energetické spektrum rozptýlených iontů. Každému prvku v tomto spektru odpovídá charakteristický pík. Tato metoda tedy umožňuje jednoduchou kvalitativní analýzu složení vzorku. Kvantitativní analýza je ovšem obecně značně složitá.

Jako primární částice se používají ionty vzácných plynů, protože jsou chemicky inertní. Především se používá helium a argon.

ISS je v porovnání s metodou XPS silně povrchová - viz. *Obrázek 2.6.* [25], umožňuje tedy určit složení nejvrchnější vrstvy.



Obrázek 2.6: Porovnání povrchovosti metody XPS a ISS

Kapitola 3

Experimentální zařízení

Popis experimentálního zařízení je převzat z [19] a aktualizován.

Ke studiu elektronových vlastností zkoumaných systémů je zapotřebí velmi nízkého tlaku. Je třeba dosáhnout ultravysokého vakua (UHV), což je tlak 10^{-7} Pa nebo menší. Je to především proto, aby se udržoval vzorek po celou dobu experimentu čistý. Kdyby byl tlak v aparatuře horší než UHV, došlo by velmi rychle ke znečištění povrchu plyny zbytkové atmosféry.

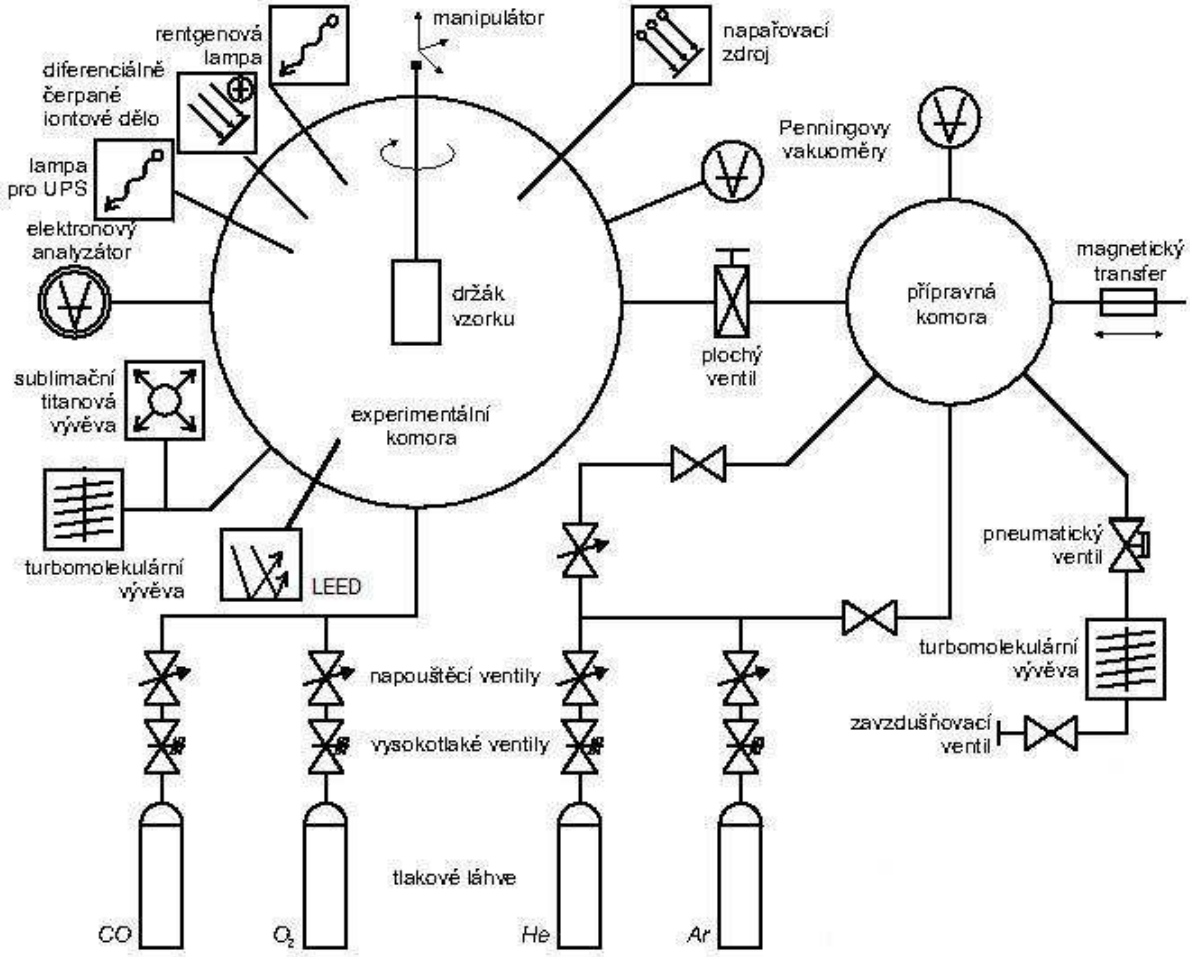
Výsledky prezentované v této práci jsem naměřila na UHV aparatuře se zabudovanými komerčními spektroskopy, která mi byla k dispozici na Katedře fyziky povrchů a plazmatu na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy.

Schéma aparatury je uvedeno na *Obrázku 3.1.* [19]. Základem aparatury je kulový recipient, který je čerpaný titanovou sublimační vývěvou a turbomolekulární vývěvou předčerpanou suchou "scroll" vývěvou. V tomto recipientu může být dosaženo tlaku nižšího než 10^{-8} Pa.

K hlavní komoře jsou zabudovány následující prvky: manipulátor umožňující XYZ posuv vzorku a jeho polární a azimutální rotaci, devítikanálový hemisférický energetický analyzátor Specs Phoibos 150, vodou chlazená rentgenová lampa s Mg/Al anodou Specs XR-50, diferenciálně čerpaná ultrafialová lampa Specs UVS 10/35, diferenciálně čerpané iontové dělo Omicron ISE 10, kvadrupolový hmotnostní spektrometr Balzers Prisma QMS 200, 2 napařovací zdroje MEBES, Penningův vakuometr Pfeiffer Vacuum IKR 270 a systém napouštění reakčních plynů.

S hlavní komorou je spojena komora přípravná. Její mezní tlak je 5×10^{-6} Pa. Komora je čerpaná turbomolekulární vývěvou a předčerpávaná suchou "scroll" vývěvou. K přípravné komoře jsou připojeny následující prvky: lineární magnetický transfer na přesun vzorku, zásobník vzorků, Penningův vakuometr Pfeiffer Vacuum.

Na manipulátoru je umístěný držák vzorku s ohřevem. Vzorek je možné ohřát až na teplotu 900 °C. Teplota se měří termočlánkem. Manipulátor je vybavený krokovými motory pro azimutální a polární rotaci řízenou počítačem.



Obrázek 3.1: UHV aparatura

Kapitola 4

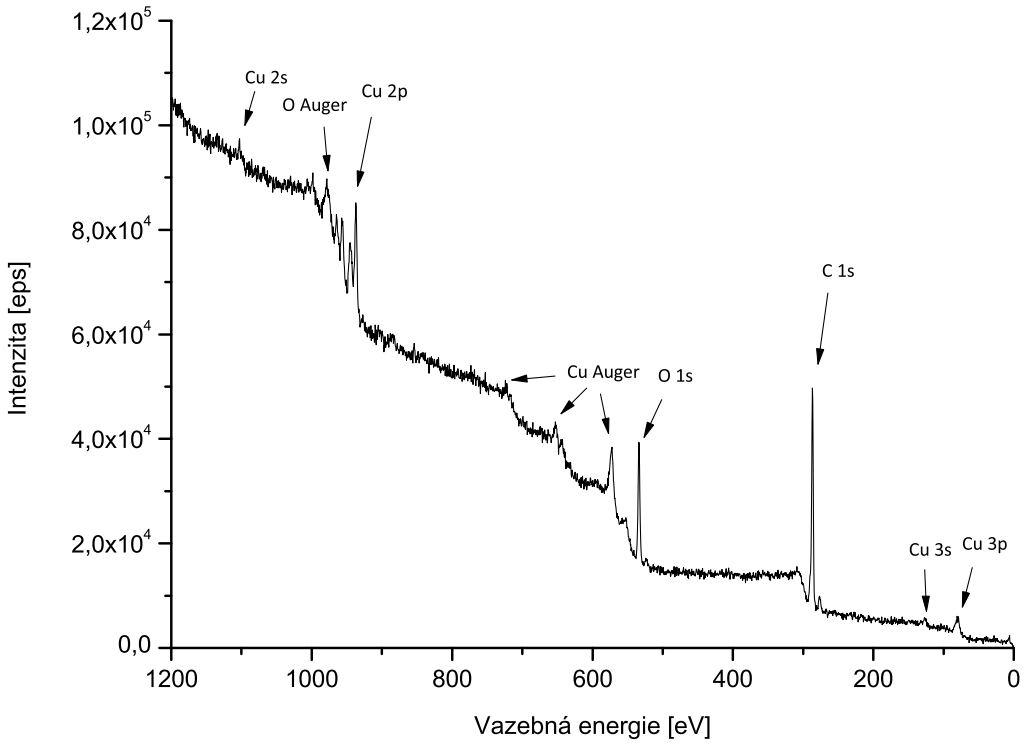
Měření

Celý experiment probíhal v ultra - vysoko vakuové aparatuře popsané v části Experimentální zařízení. Počáteční tlak v hlavní komoře aparatury byl 1,2 x 10^{-8} Pa a po celou dobu experimentu se držela jeho hodnota v řádu 10^{-8} Pa. Ke studiu povrchů byly použity metody XPS, ISS a LEED. V této práci je při měření metodou XPS použito sklonu 60^0 a 90^0 vzhledem k povrchu a hliníkové anody, neboť při použití hořčíkové by se kolem 500 eV, kde se nachází oblast kyslíkových píků, objevil Augerův pík Ce a značně tak zkomplikoval interpretaci spekter. V metodě ISS jsou jako primární částice použity ionty helia o energii 1500 eV. V metodě LEED byly používány elektrony s energií 30 - 120 eV.

4.1 Čištění mědi

Monokrystal Cu(110) používaný v tomto experimentu byl zakoupen od firmy MaTecK. Jeho průměr byl 1 cm, tloušťka 1 mm a čistota 99,999 %.

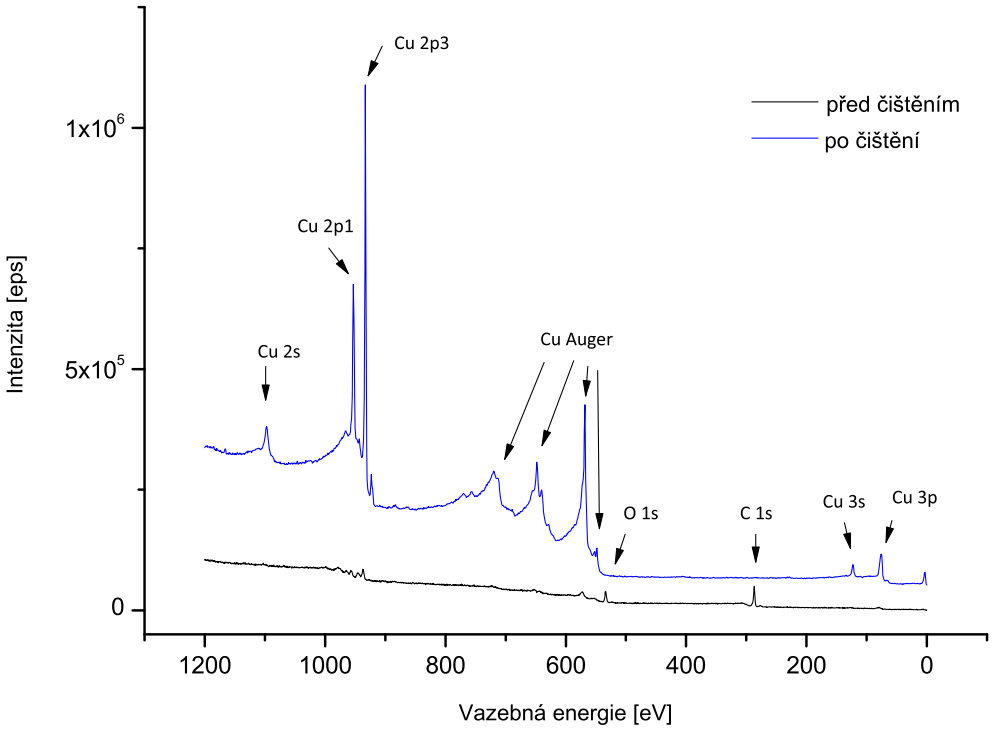
Metodou XPS byla zkoumána čistota zakoupeného monokrystalu Cu(110). Na širokém XPS spektru - viz. *Obrázek 4.1*, je vidět, že na povrchu vzorku je značné množství uhlíku a kyslíku.



Obrázek 4.1: XPS spektrum zakoupeného krystalu Cu(110) při úhlu 90^0

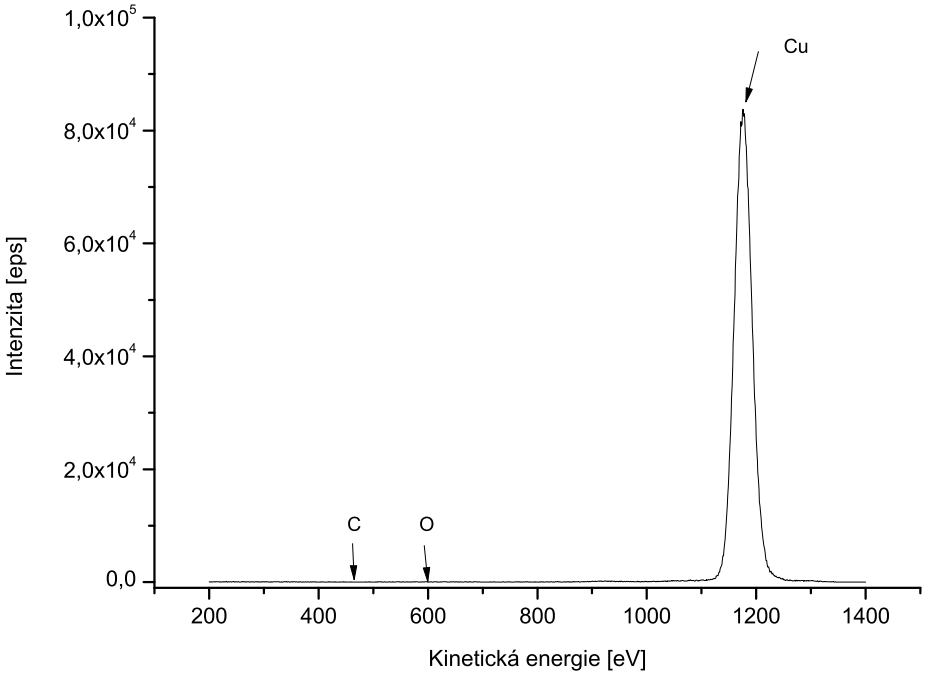
Ze vzorku je třeba nečistoty odstranit. Čištění probíhalo Ar^+ bombardem (1 keV) a ohřevem na 500 °C. Bylo provedeno několik čistících cyklů.

Široké XPS spektrum vzorku před čištěním a po čištění je uvedeno na *Obrázku 4.2*. Na obrázku můžeme vidět značný nárůst příspěvku mědi po očištění vzorku a také, že vzorek již neobsahuje příspěvky uhlíku a kyslíku.



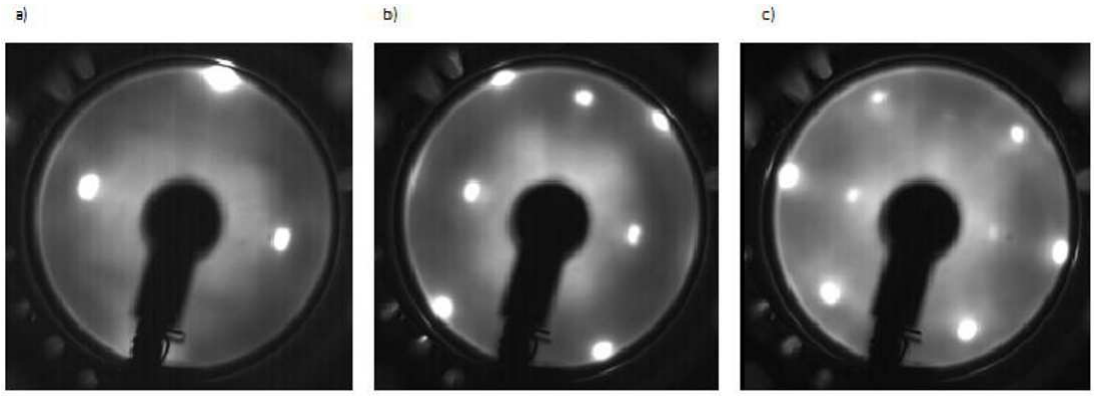
Obrázek 4.2: XPS spektrum Cu(110) při úhlu 90^0 před čištěním a po čištění

Pro vyčištěnou měď bylo změřeno ISS spektrum (E_0 = 1500 eV) - viz. *Obrázek 4.3*. Na tomto spektru je vidět, že měď je dobře vyčištěná - spektrum obsahuje jen píky mědi a vše ostatní je zanedbatelně malé.



Obrázek 4.3: ISS spektrum vyčištěné mědi

Struktura povrchu mědi byla zkoumána metodou LEED - viz. *Obrázek 4.4*. Difraktogramy odpovídají difrakci z povrchu (110). Jednotlivé body jsou ostré a dobře čitelné, což vypovídá o kvalitním uspořádání povrchu.



Obrázek 4.4: LEED obrazec čisté mědi při a) 50 eV, b) 71 eV, c) 97 eV

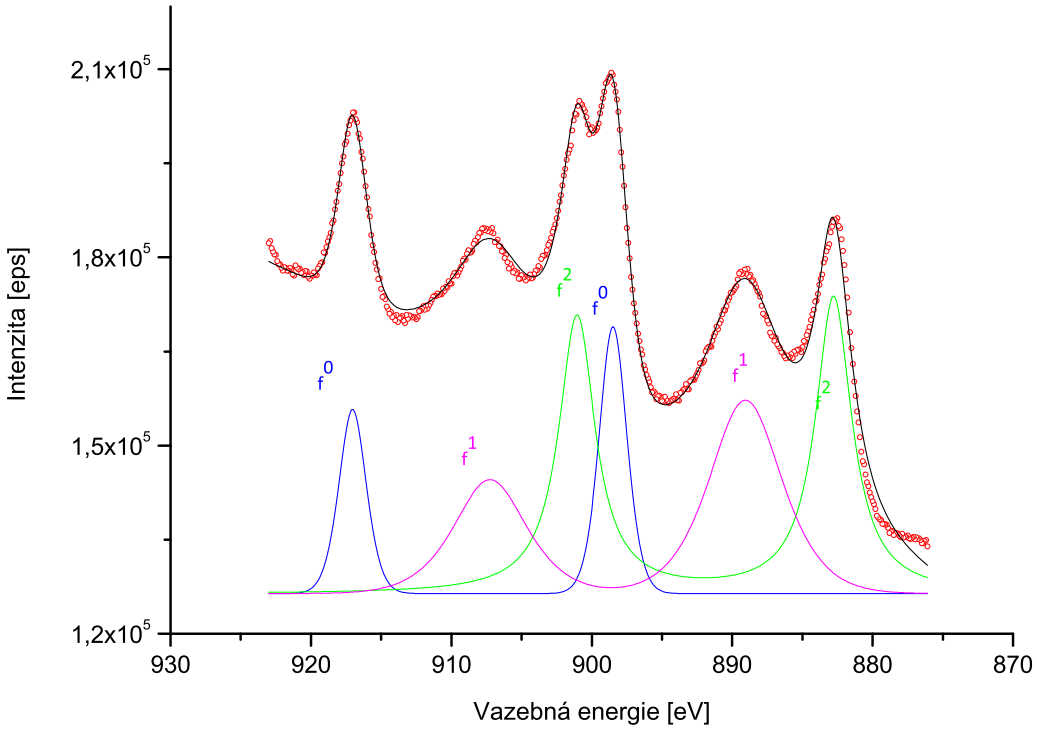
4.2 Příprava vrstev

Vrstvy oxidu ceru byly připraveny podle [11] s modifikací dle výsledků STM [26] (začátek depozice při pokojové teplotě, zbytek při zvýšené teplotě). Vypařovadlo se během depozice chovalo nestandartně. Při obvyklých parametrech se dosahovalo velmi nízkých rychlostí napařování, nejspíš důsledkem nižšího množství náplně ceru ve vypařovadle, a nedařilo se napařit dostatečně tlustou vrstvu. Celkem byly připraveny čtyři vrstvy. Druhá a třetí vrstva se velmi podobaly první, proto nebyly blíže zkoumány ani zpracovávány.

4.3 Příprava první vrstvy oxidu ceru

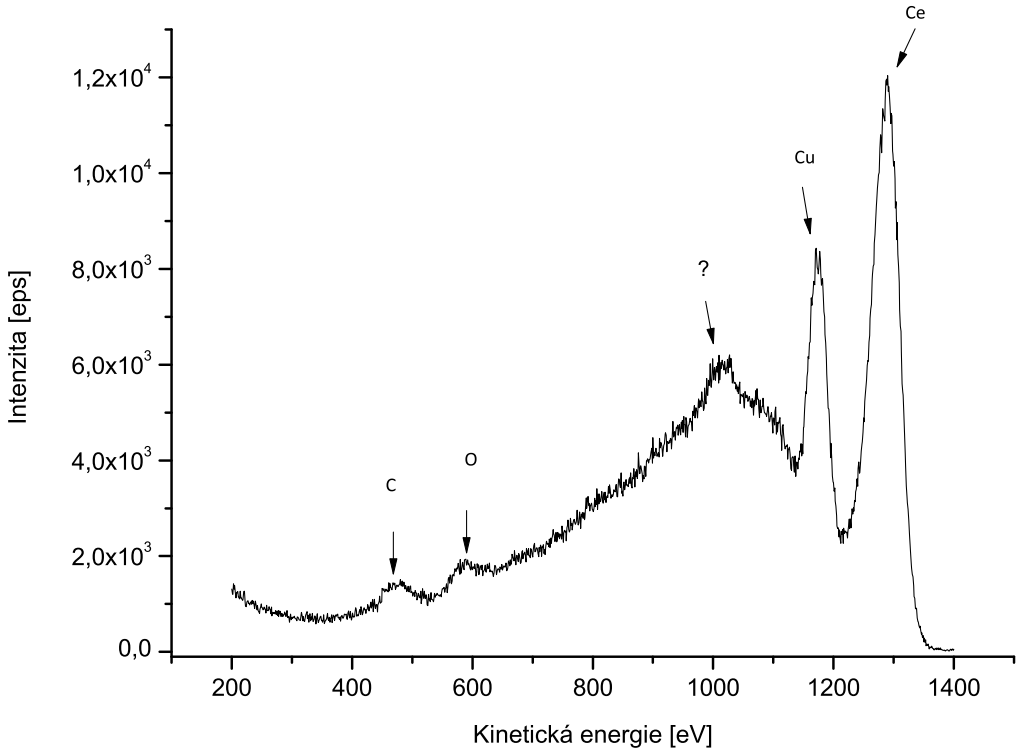
Před samotným napařováním ceru bylo cerové napařovadlo 30 minut odplyňováno při emisním proudu 18,4 mA. První vrstva oxidu ceru vznikla napařováním ceru v kyslíkové atmosféře o tlaku p = 10^{-5} Pa, při emisním proudu I_m = 18,4 mA. Deponování probíhalo 15 minut při pokojové teplotě a dalších 45 minut při teplotě 300 °C. Poté se vzorek nechal v kyslíkové atmosféře vychladnout.

XPS spektrum Ce 3d vzniklé vrstvy uvádím na *Obrázku 4.5*. Byly pozorovány tři dublety odpovídající stechiometrickému CeO_2 (f^0, f^1 a f^2) s energiemi 917, 907, 901, 899, 889 a 883 eV, které odpovídají publikovaným hodnotám [18] a [11]. Dublety $f^{1\prime}$ a $f^{2\prime}$ odpovídající Ce_2O_3 nebyly pozorovány.



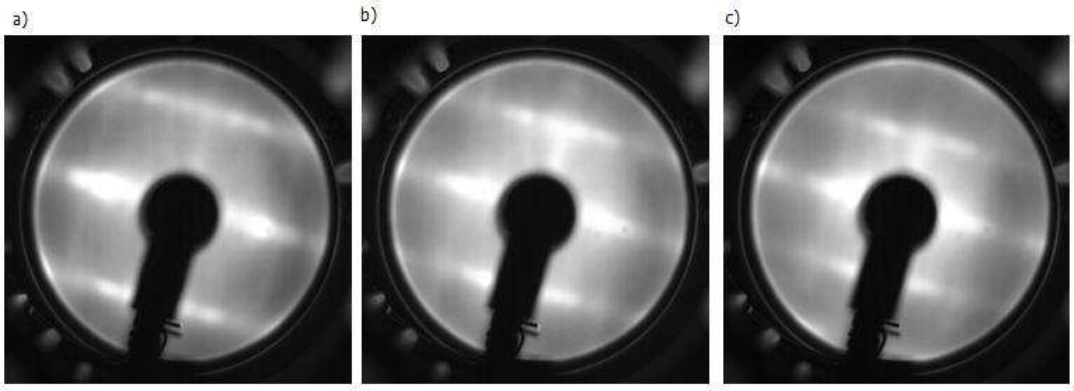
Obrázek 4.5: XPS spektrum Ce 3d první vrstvy při 60°

ISS spektrum napařené vrstvy je uvedeno na *Obrázku 4.6*. Na změřeném ISS spektru je vidět mimo píků ceru a kyslíku také pík mědi, což znamená, že vzniklá vrstva není dokonale spojitá a pravděpodobně dochází k tvorbě ostrůvků CeO_2. Také je vidět, že poměr příspěvku ceru a kyslíku neodpovídá stechiometrickému poměru těchto prvků, což je dáno různým účinným průřezem. Je také vidět, že došlo k nárůstu píku uhlíku. To je dáno tím, že vrstva ceru je značně reaktivní, a proto na sebe váže atomy uhlíku ze zbytkové atmosféry a také ty, které byly adsorbované na napařovadle a během jeho zahřátí se uvolnily do zbytkové atmosféry. Struktura mezi 650 a 1150 eV je zřejmě složena z příspěvků několika prvků. Je však obtížné je na základě takto nerozlišeného spektra jednoznačně interpretovat. Mohlo by se jednat o prvky, které byly v minulosti v aparatuře použity, adsorbovány na napařovadle a následně při zahřátí napařovadla uvolněny do zbytkové atmosféry (např. F, Na, Cl a Ca).



Obrázek 4.6: ISS spektrum první vrstvy

LEED obrazce vzniklé vrstvy jsou uvedeny na *Obrázku 4.7*. Při porovnání s *Obrázkem 4.4* vidíme, že došlo ke vzniku linií a nových difrakčních bodů, což odpovídá tvorbě nové vrstvy. Na vzniklé vrstvě už je náznak rekonstrukce, jednotlivé body na difraktogramu však nejsou natolik ostré, aby se dala přesně určit struktura vrstvy. Na difraktogramu při 71 eV jsou vidět body podloží, což ukazuje na nesouvislost vzniklé vrstvy.



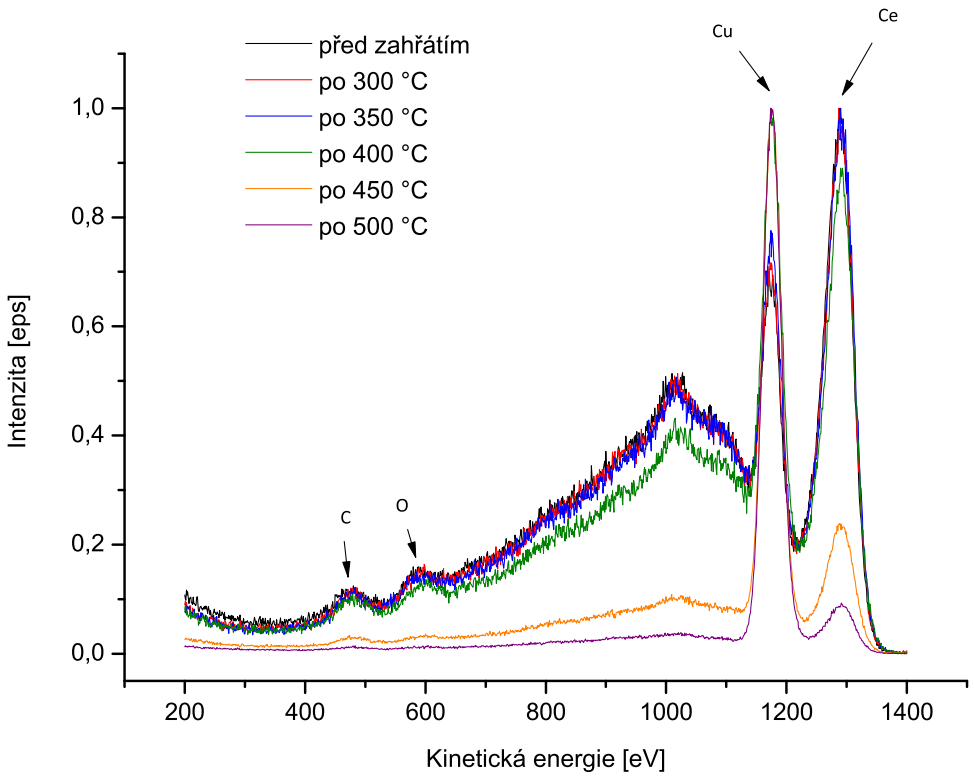
Obrázek 4.7: LEED obrazec první vrstvy při a) 50 eV, b) 71 eV, c) 97 eV

Za pomoci vztahu (2.3) můžeme spočítat tloušťku, která odpovídá vzniklé vrstvě. Pro oxid ceru je $\lambda = 11{,}18$ Å, měření probíhalo při $\alpha = 0°$, v programu KolXPD bylo z naměřeného spektra čisté mědi a spektra po nadeponování první vrstvy určeno $I_0 = 1{,}8976 \times 10^6$ r.j. (relativních jednotek) a
$I = 9{,}9027 \times 10^5$ r.j. Odpovídající tloušťka je tedy $\mathbf{d = 7{,}27}$ **Å**.

4.4 Zahřívání první vrstvy oxidu ceru

Vzorek byl postupně zahříván na teploty 300, 350, 400, 450 a 500 °C. Každý ohřev trval 5 minut.

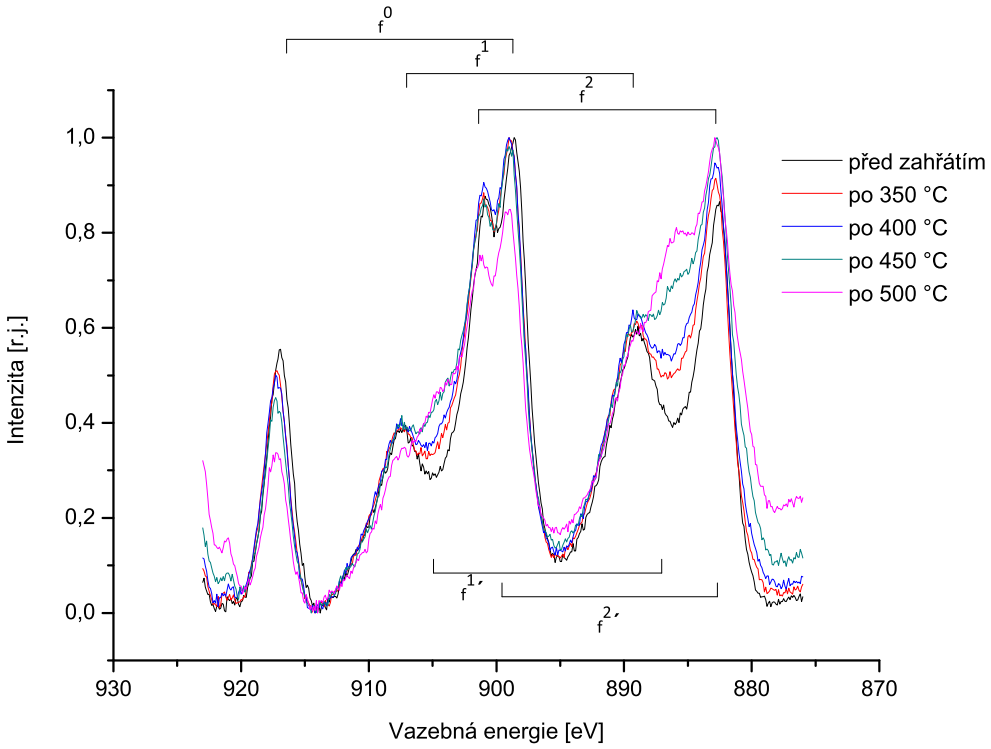
Ze spekter ISS uvedených na *Obrázku 4.8* je vidět, že při ohřevu na teplotu 300 °C nedocházelo k žádných změnám povrchu, což bylo očekáváno, protože při této teplotě byla vrstva připravena. Od teploty 350 °C dochází postupně ke zmenšování signálu z ceru a nárůstu signálu z mědi, což odpovídá tvorbě ostrůvkových struktur CeO_x na povrchu Cu. Od 450 °C je tato změna ještě výraznější. Při teplotách 450 a 500 °C také dochází ke znatelnému poklesu píků uhlíku, kyslíku a všech naadsorbovaných nečistot.



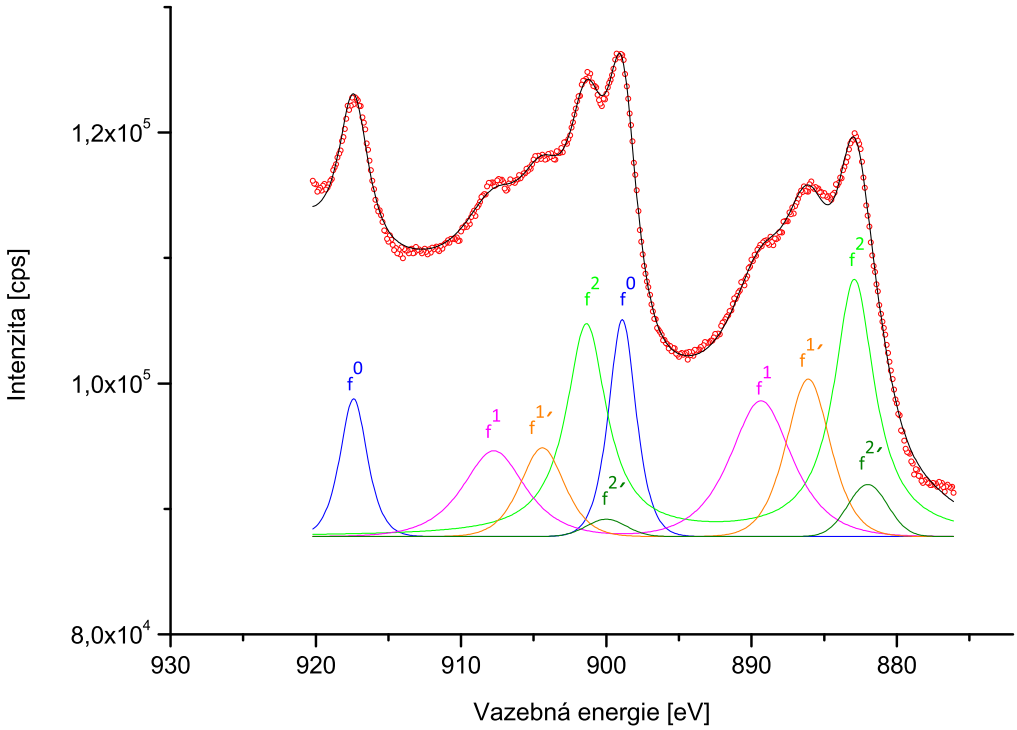
Obrázek 4.8: ISS spektrum první vrstvy před zahřátím a po zahřátí na 300, 350, 400, 450 a 500 °C

Na *Obrázku 4.9* je vidět, jak se měnilo XPS spektrum Ce 3d hladiny nadeponované vrstvy během zahřívání (spektra jsou normovaná). Spektrum po zahřátí na 300 °C se nijak nelišilo od spektra před zahřátím, proto ho na obrázku neuvádím. Jak ukazuje obrázek, docházelo již při teplotě 350 °C k mírné redukci CeO_2 na Ce_2O_3, která se projevuje poklesem dubletů odpovídajícím Ce^{4+} (f^0, f^1 a f^2) a nárůstem dubletů, které odpovídají Ce^{3+} ($f^{1\prime}$ a $f^{2\prime}$). Při vyšších teplotách dochází k ještě výraznější redukci.

Na *Obrázku 4.10* je vidět detailně XPS spektrum Ce 3d hladiny vzorku po zahřátí na teplotu 500 °C. Při porovnání s *Obrázkem 4.5* vidíme, že došlo k výrazné redukci CeO_2 na Ce_2O_3, která je pozorovatelná zejména nárůstem dubletu $f^{1\prime}$ a poklesem dubletů f^0 a f^1.

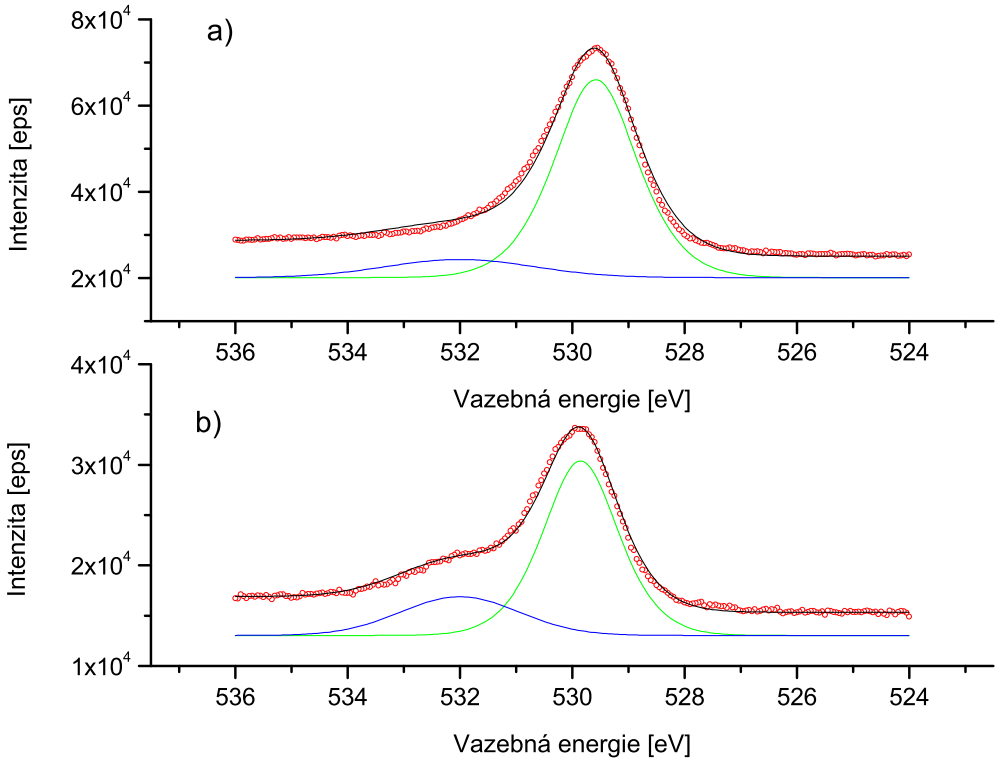


Obrázek 4.9: XPS spektrum Ce 3d hladiny první vrstvy při úhlu 60° před zahřátím a po zahřátí na 350, 400, 450 a 500 °C



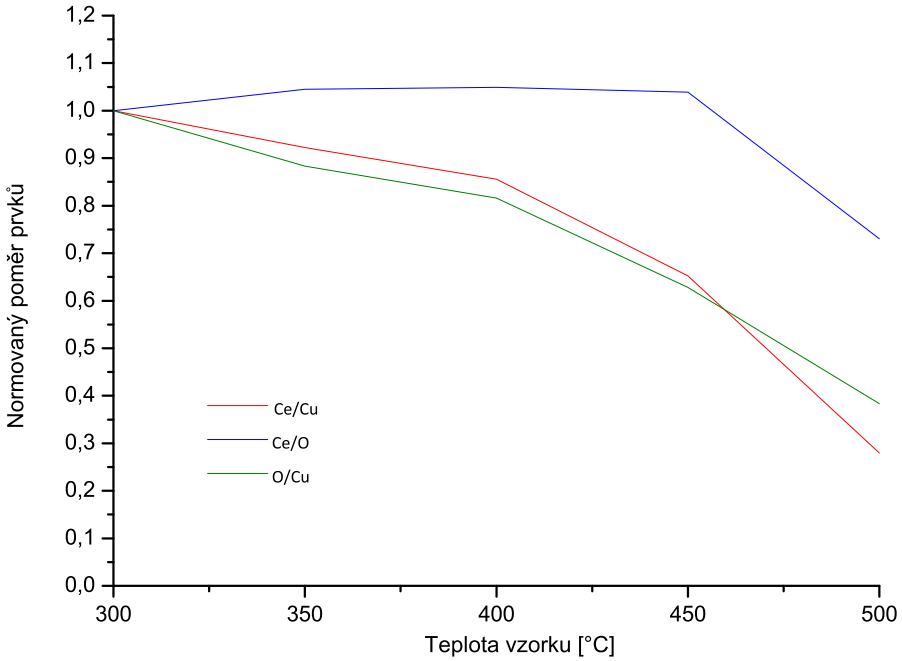
Obrázek 4.10: XPS spektrum Ce 3d hladiny první vrstvy při úhlu 60° po zahřátí na 500 °C

Při ohřevu se také měnil tvar XPS spektra O 1s. Při zvyšování teploty se postupně příspěvek kyslíku z CeO_2 (529,9 eV) zmenšoval a současně s tím se zvětšoval příspěvek kyslíku z Ce_2O_3 (531,6 eV), což odpovídá redukci. Změřené hodnoty energií píků jsou větší než hodnoty uvedené v [16] - 529,4 a 531,2 eV, což je dáno nabíjením vzorku. Na *Obrázku 4.11* je vidět, jak se změnil poměr píků kyslíku z CeO_2 (zelená čára) a Ce_2O_3 (modrá čára) při zahřátí na 500°C.



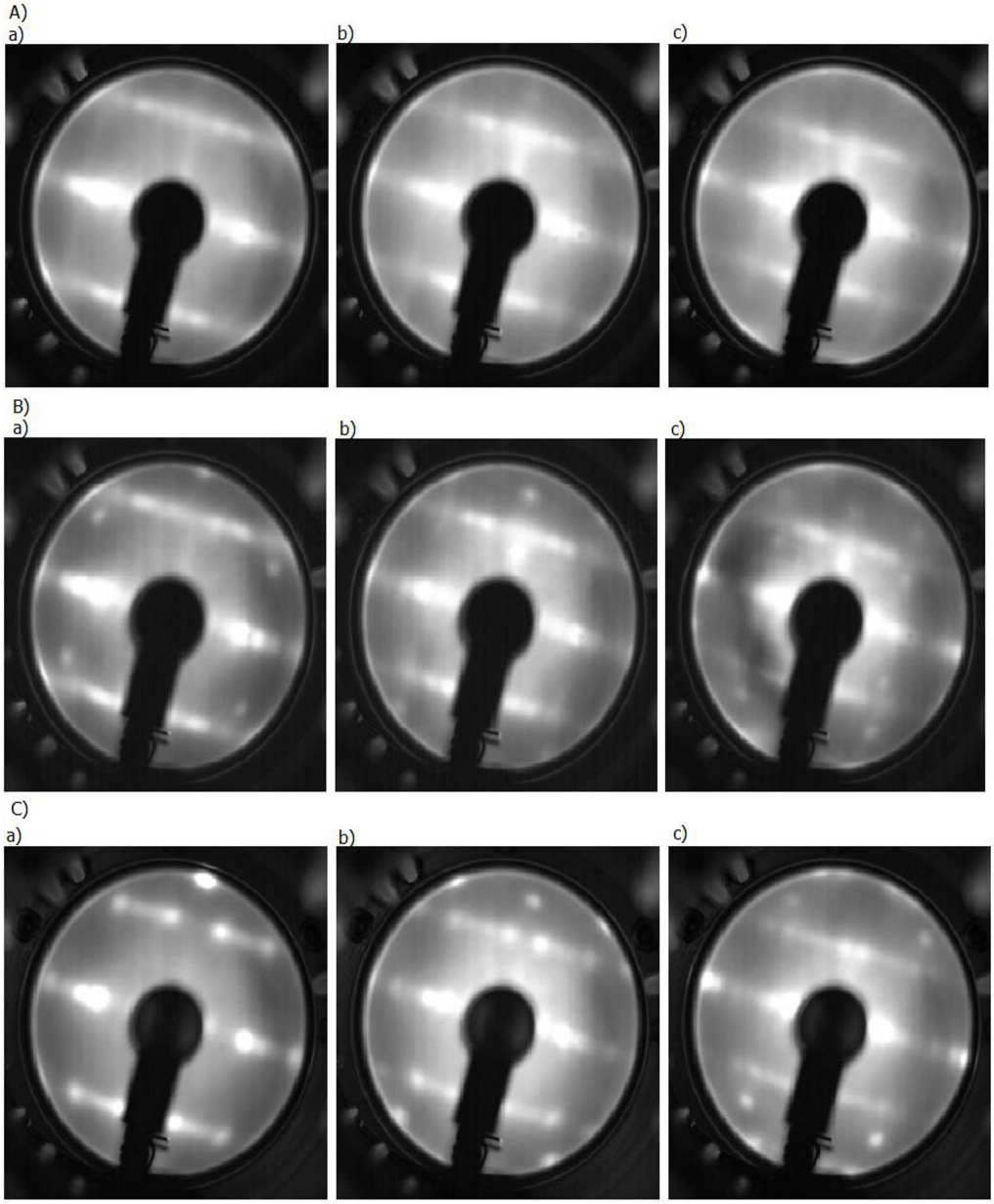
Obrázek 4.11: XPS spektrum O 1s hladiny první vrstvy při úhlu 60° a) před zahřátím b) po zahřátí na 500 °C

Z ploch píků XPS spekter prvků Ce, Cu a O měřených při úhlu 60° byly vypočteny poměry Ce/Cu, Ce/O a O/Cu v závislosti na teplotě vzorku. Jejich grafické zpracování je uvedeno na *Obrázku 4.12*. Vzhledem k tomu, že vrstva oxidu ceru byla připravována při teplotě 300 °C, je poměr prvků před zahřátím vzorku a po jeho zahřátí na 300 °C identický, proto uvádím na obrázku pouze hodnoty při 300 °C. Hodnoty jsou normované, poměr prvků před zahřátím beru roven jedné. Na obrázku vidíme, že již při zahřátí na teplotu vyšší než 300 °C dochází ke zmenšování poměrů Ce/Cu a O/Cu, což je dáno tvorbou ostrůvkových struktur. Při dalším zahřívání dochází ke koalescenci ostrůvků. Pro poměr Ce/O je pro teploty vyšší než 350 °C patrný nárůst, který odpovídá redukci vrstvy. Při zahřátí na teploty vyšší než 450 °C začalo docházet ke zmenšování tohoto poměru. Není zřejmé, proč k tomuto jevu dochází.



Obrázek 4.12: Normované poměry množství prvků Ce, Cu a O na povrchu prvního vzorku před zahřátím a po zahřátí na teploty 350, 400, 450 a 500 °C

LEED obrazce první vrstvy po zahřátí na 350 °C se nijak výrazně nelišily od obrazců před zahřátím, je tudíž zřejmé, že vrstva při této teplotě měnila svoji strukturu pouze minimálně. Jak lze vidět na *Obrázku 4.13*, po zahřátí vzorku na 400 °C začaly být na LEED obrazcích znatelnější body mědi, což odpovídá obnažování substrátu díky tvorbě ostrůvků. Navíc se začínají objevovat nové jasné difrakční body, které svědčí o vyšší uspořádanosti ostrůvkových struktur. Zahřátím vzorku na 450 a 500 °C dochází ke stále většímu obnažování měděného substrátu a vyšší uspořádanosti ostrůvků.



Obrázek 4.13: LEED obrazce první vrstvy A) před zahřátím B) po zahřátí na 400 °C C) po zahřátí na 500 °C při a) 50 eV, b) 71 eV, c) 97 eV

4.5 Příprava druhé vrstvy oxidu ceru

Před samotným napařováním ceru bylo cerové napařovadlo 30 minut odplyňováno při emisním proudu 18,85 mA.

Při přípravě druhé vrstvy byla snaha dosáhnout mnohem větší tloušťky než u vrstvy první. Druhá vrstva oxidu ceru byla vytvořena třemi fázemi deponování:

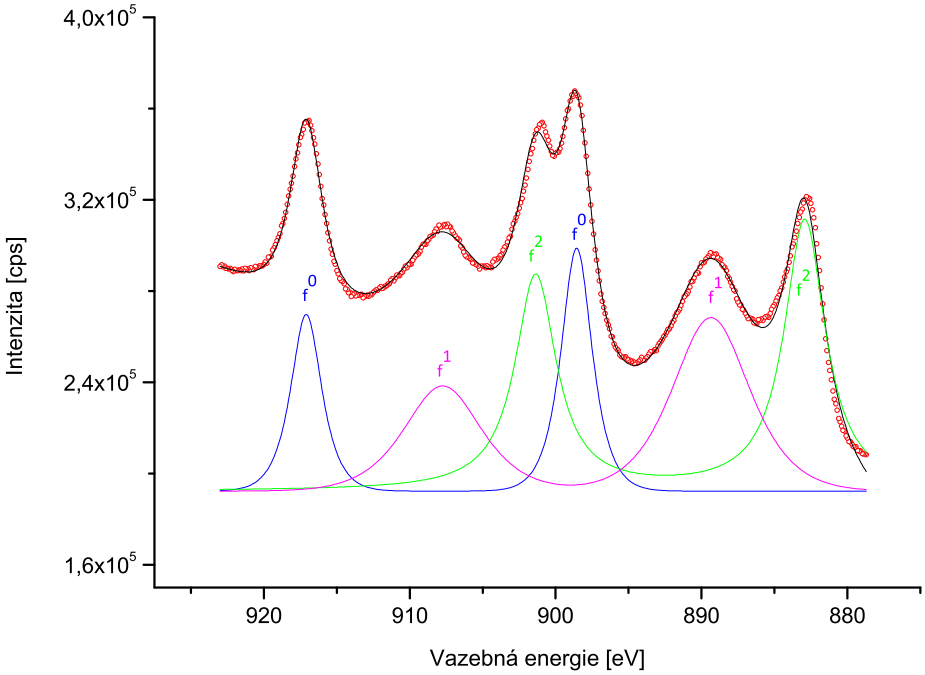
1. deponování: emisní proud I_m = 18,85 mA, deponování trvalo celkem 60 minut: prvních 5 min. probíhalo deponování ceru při pokojové teplotě a pouze ve zbytkové atmosféře, dalších 20 min. probíhalo deponování při kyslíkové atmosféře p = 10^{-5} Pa za RT a posledních 35 min. probíhalo deponování při téže kyslíkové atmosféře a teplotě 200 °C.

2. deponování: emisní proud I_m = 19,5 mA, deponování ceru probíhalo 30 min. v kyslíkové atmosféře p = 10^{-5} Pa při teplotě 200 °C.

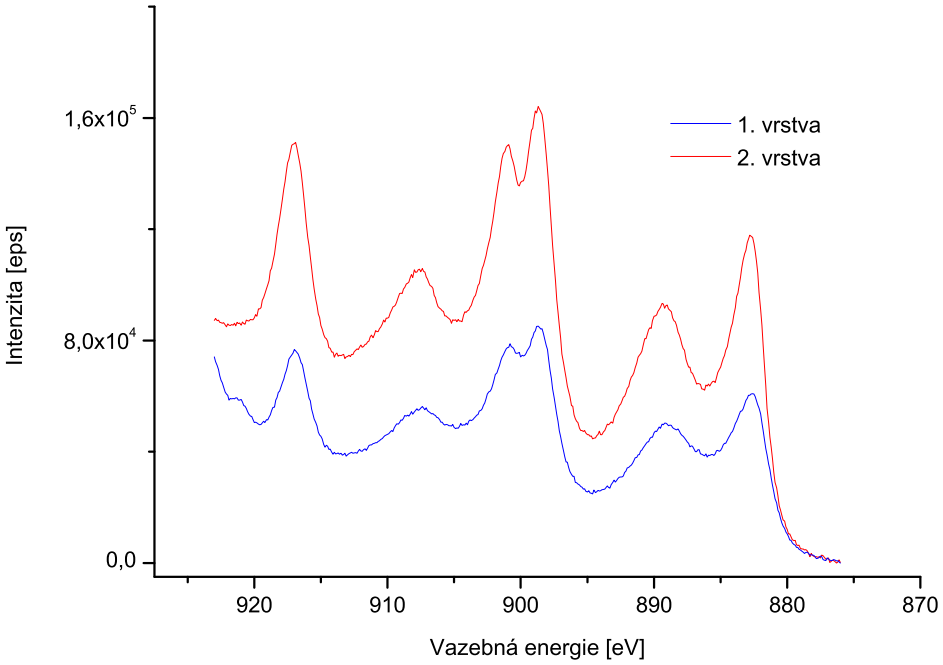
3. deponování: emisní proud I_m = 21,5 mA, deponování ceru probíhalo opět 30 min. v kyslíkové atmosféře p = 10^{-5} Pa při teplotě 200 °C.

Poté se vzorek nechal v kyslíkové atmosféře vychladnout.

XPS spektrum Ce 3d vzniklé vrstvy uvádím na *Obrázku 4.14*. Stejně jako u první vrstvy i tady byly pozorovány tři dublety odpovídající stechiometrickému CeO_2 (f^0, f^1 a f^2) s energiemi 917, 907, 901, 899, 889 a 883 eV a dublety $f^{1\prime}$ a $f^{2\prime}$ odpovídající Ce_2O_3 pozorovány nebyly. Jak můžeme vidět na *Obrázku 4.15*, příspěvek ceru pro druhou vrstvu je větší než pro vrstvu první, což znamená, že druhá vrstva oxidu ceru je tlustší než první.



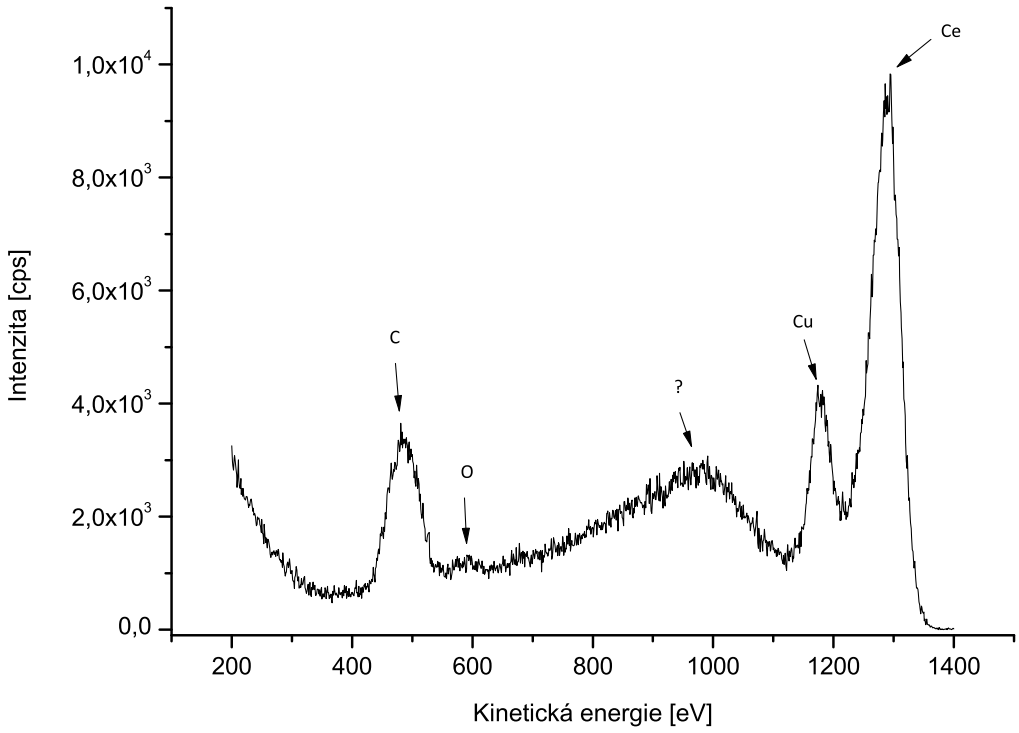
Obrázek 4.14: XPS spektrum Ce 3d druhé vrstvy při 60°



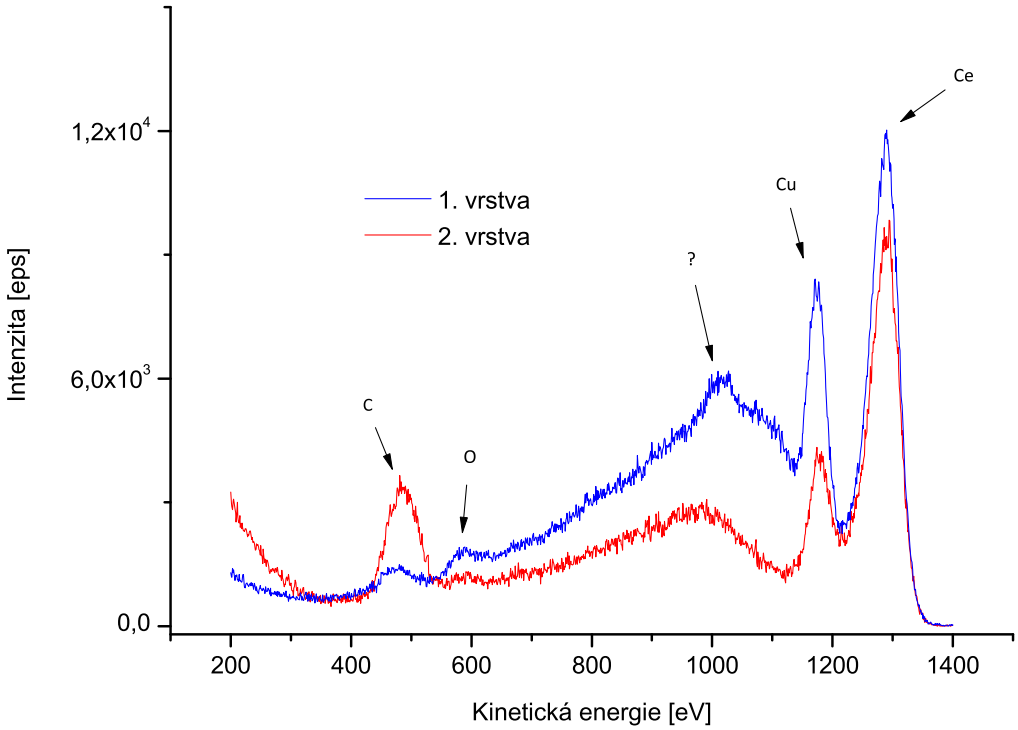
Obrázek 4.15: Porovnání XPS spekter Ce 3d první a druhé vrstvy při 60°

ISS spektrum napařené vrstvy je uvedeno na *Obrázku 4.16*. Na tomto ISS spektru je stále vidět příspěvek mědi, očekává se však, že je vzniklá vrstva již dost spojitá na to, aby byl tento příspěvek zanedbatelný. Na stejné aparatuře bylo proto změřeno ISS spektrum očištěné molybdenové kostičky. Toto spektrum ukazovalo také nezanedbatelný příspěvek mědi. Při čištění mědi Ar^+ bombardem nejspíše došlo k přenosu části materiálu na držák vzorku. Iontový svazek, který používáme při metodě ISS není fokusovaný pouze na vzorek, ale k signálu přispívá i signál z držáku vzorků. Je tudíž možné, že příspěvek mědi nepochází ze samotného vzorku, ale z držáku. Byla snaha zjistit, jak velký je tento příspěvek, proto se proměřilo ISS spektrum čisté molybdenové kostičky. Píky molybdenu a mědi jsou však v ISS spektru relativně blízko u sebe (1301 a 1210 eV), proto došlo k jejich částečnému překrytí a nebylo možno kvantitativně určit příspěvek mědi, bylo ale vidět, že příspěvek mědi ze stojanu je nezanedbatelný. Pro přesnější určení by bylo třeba použít jiný čistý materiál. I přes tyto skutečnosti je však vidět, že příspěvek mědi u této vrstvy je mnohem menší než u vrstvy první, je proto jasné, že druhá vrstva je více spojitá. Na obrázku je také vidět velmi vysoký příspěvek uhlíku, mnohem větší než byl u první vrstvy. To, proč vrstva obsahuje uhlík, už bylo vysvětleno u první vrstvy. U této druhé vrstvy je však uhlíku mnohem víc, to je právě proto, že napařování ceru probíhalo mnohem déle a při vyšších teplotách než u první vrstvy. Uhlík naadsorbovaný na napařovadle se tedy uvolňoval mnohem déle, mnohem více se ho dostalo do zbytkové atmosféry a bylo navázáno na vrstvu ceru. Stejně jako u první vrstvy i zde vidíme široký pík prvků, které byly v minulosti v aparatuře použity a adsorbovány. Na *Obrázku* 4.17 je znázorněno ISS spektrum první a druhé vrstvy. Vidíme na něm všechny výše popsané

skutečnosti a také to, že příspěvek širokého píku je pro druhou vrstvu menší než pro první, což je dáno tím, že se velká část příslušných prvků naadsorbovaných na napařovadle uvolnila již při napařování první vrstvy. Dále vidíme, že u druhé vrstvy je menší pík ceru než u první, ačkoli v XPS spektrech byl příspěvek ceru větší u druhé vrstvy. To může být dáno tím, že na povrchu je velké množství naadsorbovaného uhlíku, který zakrývá část vrstvy oxidu ceru.

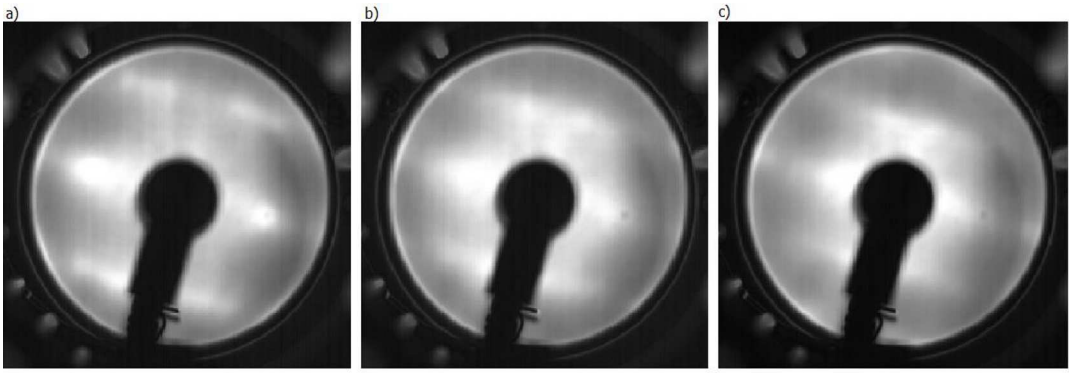


Obrázek 4.16: ISS spektrum druhé vrstvy



Obrázek 4.17: Porovnání ISS spekter první a druhé vrstvy

LEED obrazce vzniklé vrstvy jsou uvedeny na *Obrázku 4.18*. Při porovnání s *Obrázkem 4.4* vidíme, že došlo ke vzniku nových difrakčních míst, což odpovídá tvorbě nové vrstvy. Čitelnost bodů a linií je horší než u první vrstvy. To ukazuje na větší neuspořádanost vzniklé vrstvy, nejspíše v důsledku nižší teploty (200 °C) během přípravy vrstvy. Přesto však i u této vrstvy jsou na LEED obrazcích vidět náznaky rekonstrukce. Na LEED obrazcích nejsou vidět body odpovídající mědi, vzniklá vrstva tedy plně zakrývá měděné podloží.



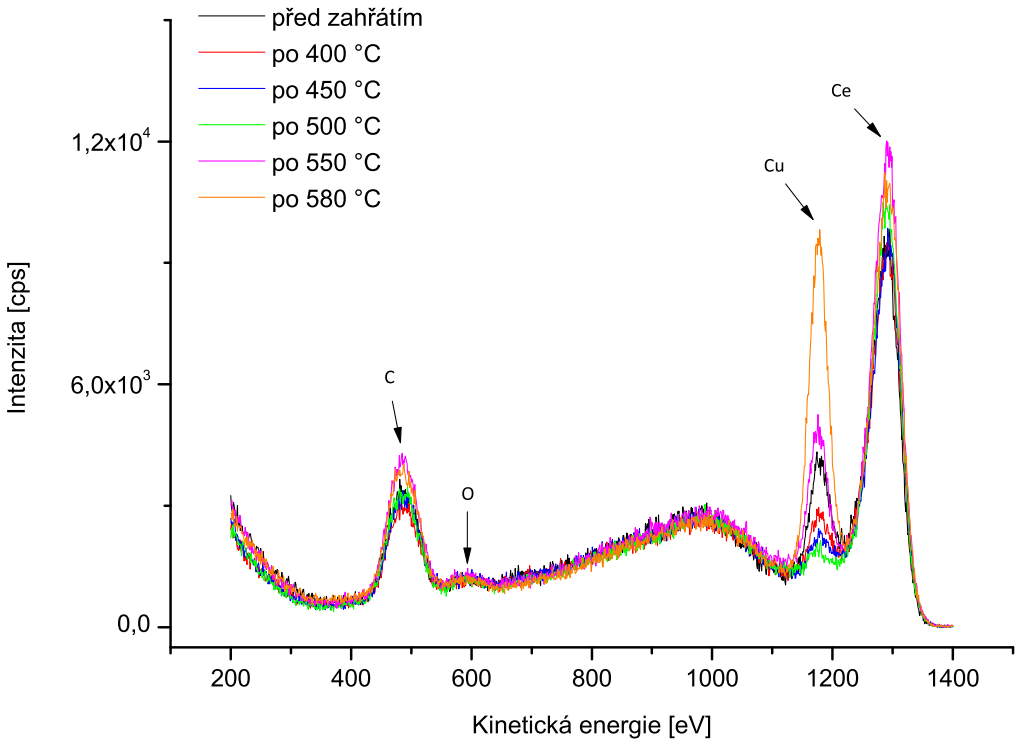
Obrázek 4.18: LEED obrazec druhé vrstvy při a) 50 eV, b) 71 eV, c) 97 eV

I pro tuto vrstvu můžeme pomocí vztahu (2.3) spočítat tloušťku, která odpovídá vzniklé vrstvě. Pro oxid ceru je $\lambda = 11{,}18$ Å, měření probíhalo při $\alpha = 0°$, v programu KolXPD bylo z naměřeného spektra čisté mědi a spektra po nadeponování druhé vrstvy určeno $I_0 = 1{,}8976 \times 10^6$ r.j. a $I = 3{,}5746 \times 10^5$ r.j. Odpovídající tloušťka je tedy $\mathbf{d = 18{,}66}$ **Å**.

4.6 Zahřívání druhé vrstvy oxidu ceru

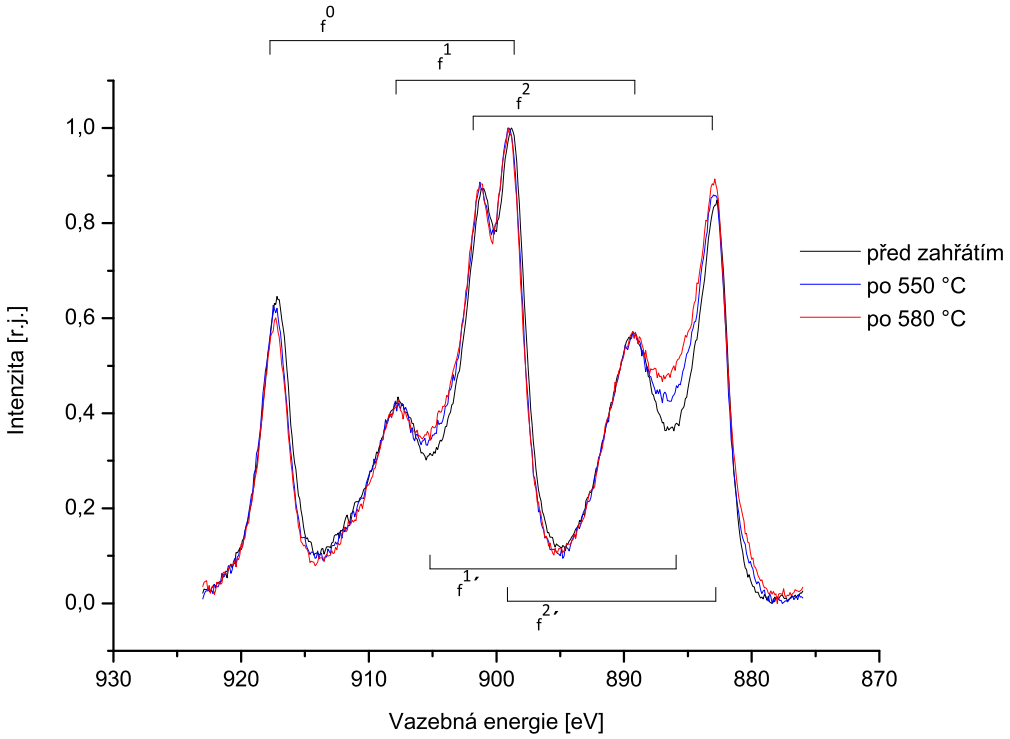
Vzorek byl postupně zahříván na teploty 300, 350, 400, 450, 500, 550 a 580 °C. Každý ohřev trval 5 minut.

Na *Obrázku 4.19* je vidět, jak se měnilo ISS spektrum vzorku s teplotou. Pro teploty 300 a 350 °C se spektrum nijak výrazně nelišilo od spektra před zahřátím vzorku, proto uvádím jen spektrum před zahřátím. Při postupném zahřívání vzorku na teploty 400, 450 a 500 °C docházelo ke zvětšení příspěvku ceru a ke zmenšení příspěvku mědi, tato skutečnost ukazuje na přeuspořádání vrstvy. Vrstva se pravděpodobně vyhlazuje a stává se více spojitou. Příspěvek uhlíku pro tyto teploty mírně klesá, což je nejspíše dáno jeho desorpcí. Při teplotě 550 °C dochází k výraznému zvětšení píku mědi a mírnému zvětšení píku ceru. Při této teplotě dochází k tvorbě ostrůvkových struktur, kdy dochází k odhalení měděného substrátu. Protože jsou plochy ostrůvků mírně větší než plocha hladké vrstvy, dochází k nárůstu píku ceru. Při teplotě 580 °C již dochází k výraznému úbytku příspěvku ceru, výraznému zvětšení píku mědi a také úbytku uhlíku. Při této teplotě dochází ke zlepšování uspořádání ostrůvkových struktur.



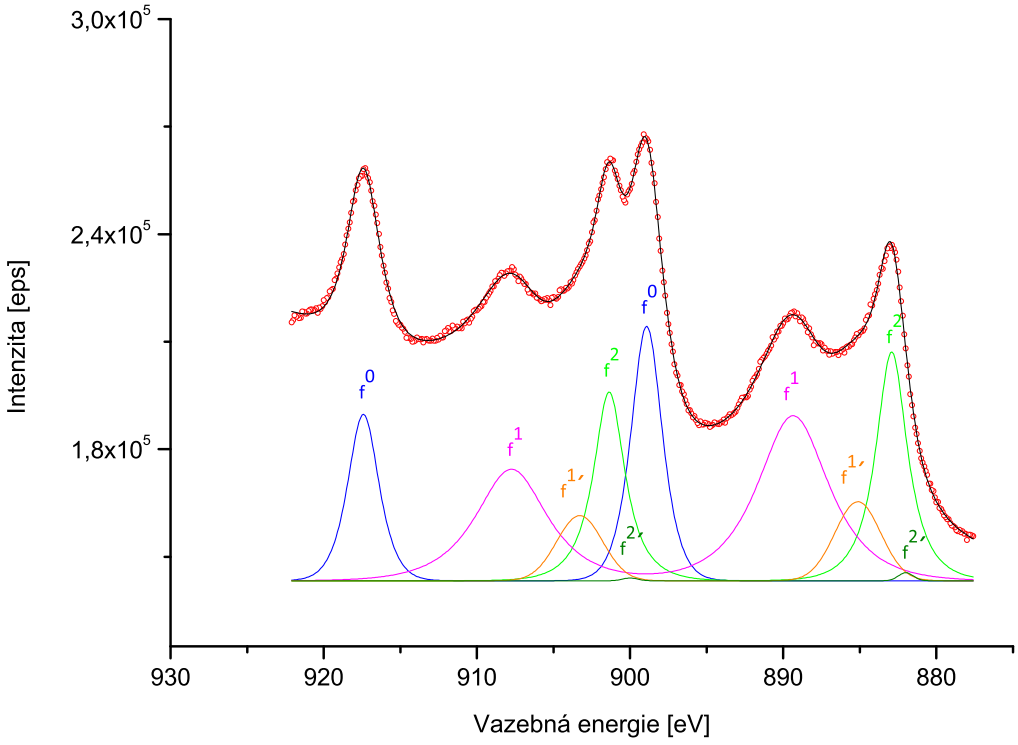
Obrázek 4.19: ISS spektrum druhé vrstvy před zahřátím a po zahřátí na 400, 450, 500, 550 a 580 °C

Na *Obrázku 4.20* je vidět, jak se měnilo XPS spektrum Ce 3d hladiny nadeponované vrstvy během zahřívání. Spektra po zahřátí na 300, 350, 400, 450 a 500 °C se nijak nelišila od spektra před zahřátím, proto je na obrázku neuvádím. Jak můžeme vidět na obrázku, při teplotě vzorku 550 °C začalo docházet k redukci CeO_2 na Ce_2O_3, která se projevuje nárůstem dubletů, které odpovídají Ce^{3+} ($f^{1\prime}$ a $f^{2\prime}$) a poklesem dubletů odpovídajících Ce^{4+} (f^0, f^1 a f^2). Při zahřátí na teplotu 580 °C je redukce ještě výraznější.



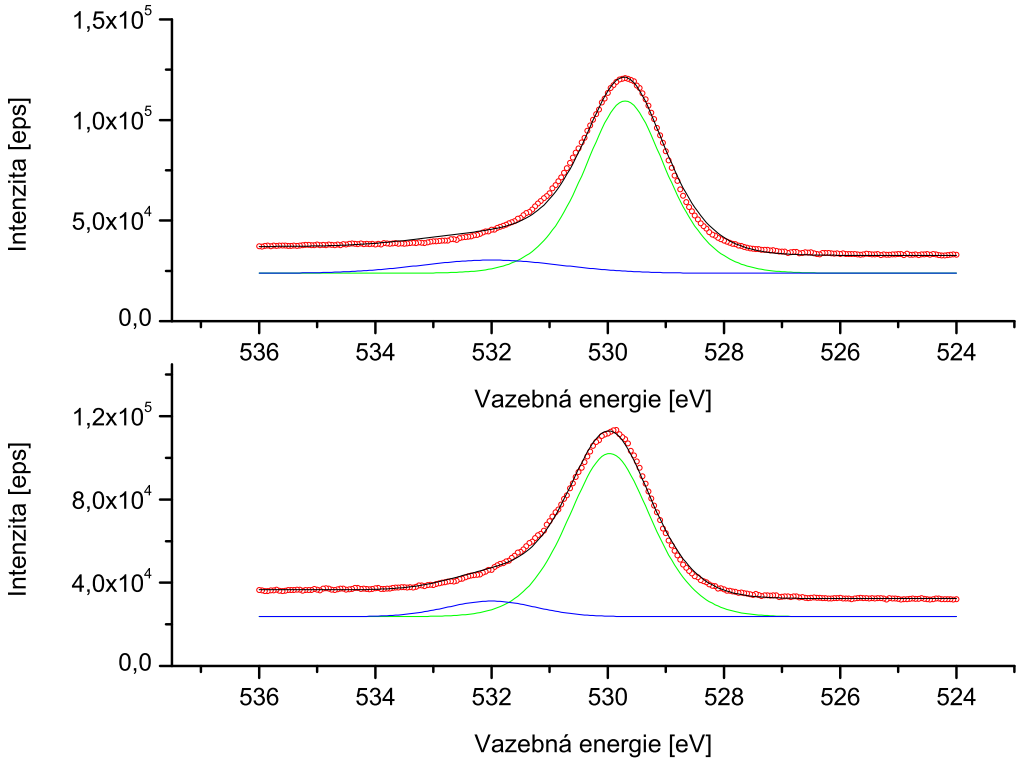
Obrázek 4.20: XPS spektrum Ce 3d hladiny druhé vrstvy při úhlu 60^0 před zahřátím a po zahřátí na 550 a 580 °C

Na *Obrázku 4.21* je vidět detailně XPS spektrum Ce 3d hladiny vzorku po zahřátí na teplotu 580 °C. Při porovnání s *Obrázkem 4.14* vidíme, že došlo k mírné redukci CeO_2 na Ce_2O_3, neboť došlo k nárůstu dubletů $f^{1\prime}$ a $f^{2\prime}$ a ke zmenšení dubletů f^0, f^1 a f^2. Při porovnání s *Obrázkem* 4.10 si můžeme všimnout, že příspěvky dubletů $f^{1\prime}$ a $f^{2\prime}$ první vrstvy jsou při teplotě 500 °C mnohem vyšší než u druhé vrstvy při teplotě 580 °C. Tato skutečnost ukazuje na lepší teplotní stabilitu druhé vrstvy.



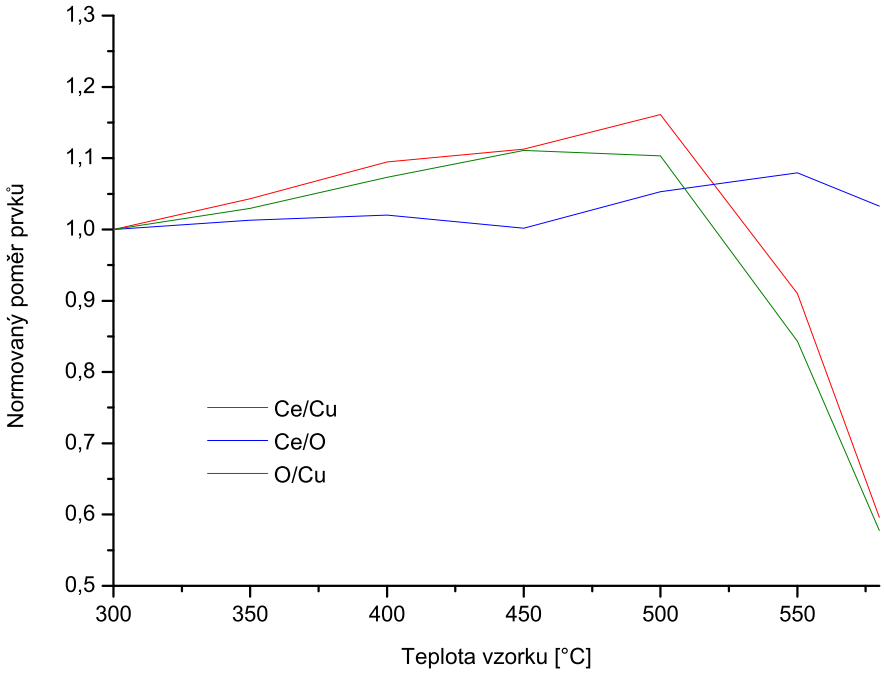
Obrázek 4.21: XPS spektrum Ce 3d hladiny druhé vrstvy při úhlu 60^0 po zahřátí na 580 °C

Na *Obrázku 4.22* je vidět, že při zvýšení teploty vzorku na 580 °C se příspěvek kyslíku z CeO_2 (zelená barva) zmenšil a zároveň došlo ke zvětšení příspěvku kyslíku z Ce_2O_3 (modrá barva). Toto nám ukazuje, že při teplotě 580 °C již dochází k redukci CeO_2 na Ce_2O_3. Při porovnání s *Obrázem 4.11* vidíme, že míra redukce první vrstvy při 500 °C je mnohem větší než redukce druhé vrstvy při 580 °C. Toto opět ukazuje na větší teplotní stabilitu druhé vrstvy.



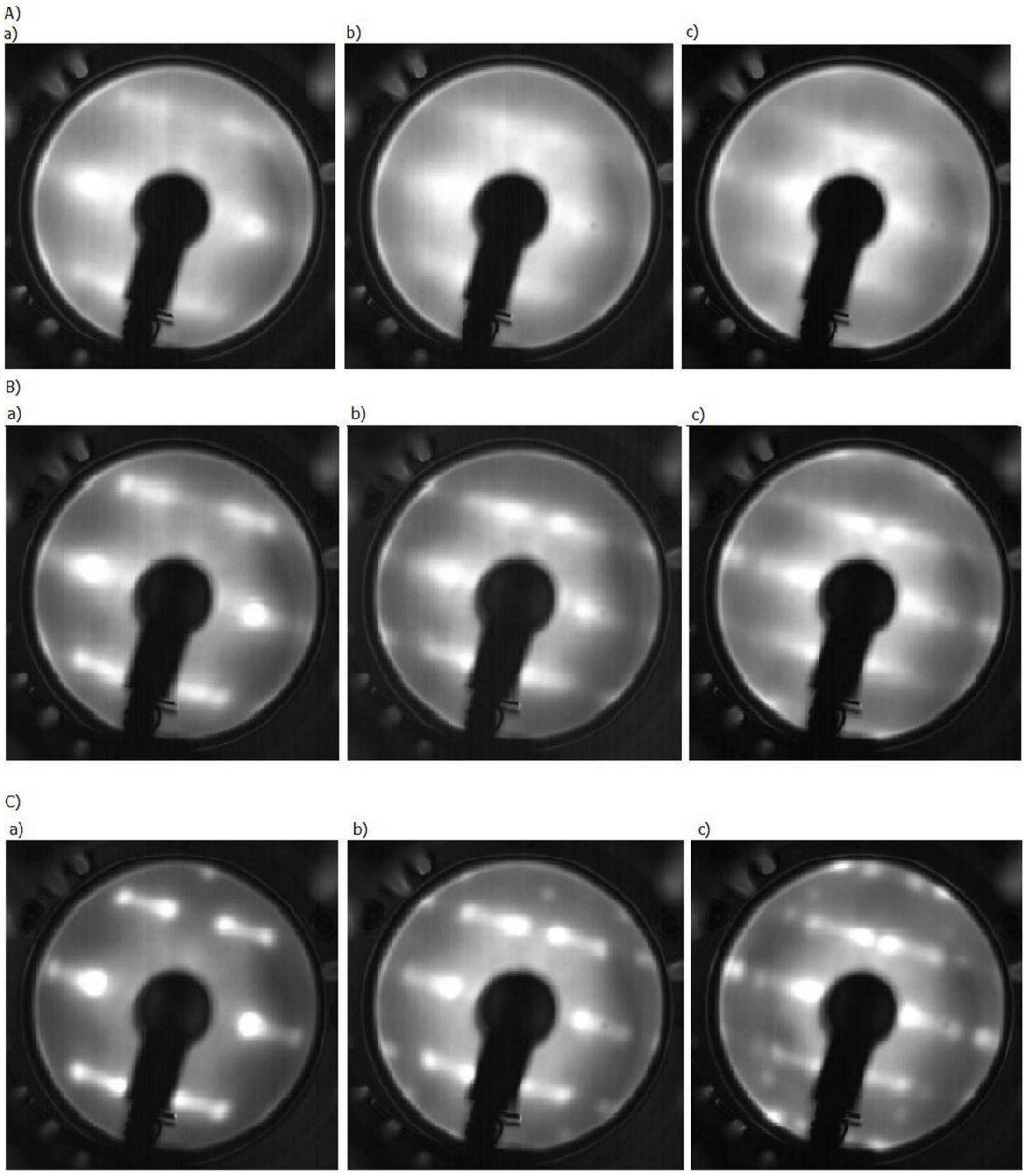
Obrázek 4.22: XPS spektrum O 1s hladiny druhé vrstvy při úhlu 60^0 a) před zahřátím b) po zahřátí na 580 °C

Stejnou metodou jako u první vrstvy jsem vypočítala poměry ploch XPS píků Ce, Cu a O na povrchu vzorku. Na *Obrázku 4.23* uvádím vývoj poměrů Ce/Cu, Ce/O a O/Cu v závislosti na teplotě vzorku. Poměr prvků před zahřátím vzorku a po jeho zahřátí na 300 °C je identický, proto uvádím na obrázku pouze hodnoty při 300 °C. Hodnoty jsou normované, poměr prvků před zahřátím beru roven jedné. Na obrázku je vidět, že všechny tři poměry se až do teploty 500 °C držely v okolí jedničky, což znamená, že do této teploty byla vrstva stabilní. Poměry Ce/Cu a O/Cu při těchto teplotách mírně rostly, což by mohlo být dáno vyhlazováním povrchu oxidu ceru. Při vyšších teplotách docházelo k odkrývání měděného substrátu. Poměr Ce/O zůstal v okolí jedničky i při teplotách nad 500 °C.



Obrázek 4.23: Normované poměry množství prvků Ce, Cu a O na povrchu druhého vzorku před zahřátím a po zahřátí na teploty 350, 400, 450, 500, 550 a 580 °C

LEED obrazce druhé vrstvy po zahřátí na 300, 350 a 400 °C se nijak výrazně nelišily od obrazců před zahřátím, vrstva tedy při těchto teplotách svou strukturu neměnila. Jak lze vidět na *Obrázku 4.24*, po zahřátí vzorku na 450 °C se začaly na LEED obrazcích objevovat jasnější obrysy linií a bodů, což znamená, že došlo k přeuspořádání vrstvy - vzniklá vrstva oxidu ceru získala lepší uspořádání. LEED obrazce nejsou pro tuto teplotu však ještě dostatečně jasné na to, aby se dalo určit o jakou strukturu vrstvy se jedná. Při teplotě 500 °C se LEED obrazce vzorku nijak výrazně kvalitativně nemění oproti 450 °C, pouze dochází k mírnému vyjasnění obrazců. Po zahřátí vzorku na 550 °C dochází k výraznému vyjasnění LEED obrazců a současně se začínají objevovat body mědi, což by mohlo ukazovat na vznik ostrůvkové struktury. Při teplotě 580 °C je situace obdobná, LEED obrazce se kvalitativně nezměnily, ale jsou o něco málo jasnější, proto uvádím jen obrazce po 580 °C. Je zřejmé, že při teplotě 450 °C začalo probíhat přeuspořádání vrstvy, které probíhalo až do teploty 550 °C.



Obrázek 4.24: LEED obrazce druhé vrstvy A) před zahřátím B) po zahřátí na 450 °C C) po zahřátí na 580 °C při a) 50 eV, b) 71 eV, c) 97 eV

Kapitola 5

Diskuze

5.1 Tvorba vrstev

Vypočítaný ekvivalent tloušťky vrstev je 7,3 a 18,7 Å. Vztah (2.3) je však uveden pro výpočet tloušťky dokonale spojité a na všech místech stejně tlusté vrstvy. Vzhledem k tomu, že v rámci této práce nebyla možnost přesně prozkoumat morfologii vzniklých vrstev (úroveň pokrytí substrátu a přesné výkyvy tloušťky), jsou vypočítané hodnoty tloušťky uvedeny bez chyby a lze je brát spíše pro hrubou představu. Je zřejmé, že se povedlo připravit druhou vrstvu tlustší než první. Rozdíl tloušťky vrstev je také znatelný při porovnání XPS spekter Ce 3d (*Obrázek 4.15*) - píky jsou pro druhou vrstvu vyšší než pro první, což odpovídá většímu nadeponovanému množství ceru.

Při napařování vrstev ceru se zjistilo, že rychlost napařování je menší než by měla být, nejspíš v důsledku menšího množství náplně v napařovadle. Pro vznik druhé (tlustší) vrstvy bylo proto třeba napařovat delší dobu (celkem 2 hodiny). Během této doby docházelo k uvolňování uhlíku, který byl na napařovadle naadsorbován a z části k jeho zachycení na nově vznikajícím povrchu oxidu ceru. Jak je možno vidět na ISS spektrech vzniklých vrstev (viz.*Obrázek 4.17*), množství uhlíku naadsorbovaného na druhé vrstvě je mnohem větší oproti příspěvku u první vrstvy. Tento uhlík potom nezanedbatelnou měrou ovlivňuje ISS spektrum vrstvy (menší píky ostatních prvků, a pokud se uhlík lépe váže na cer nebo měď, tak také změna poměru prvků) a komplikuje tak interpretaci a snižuje přesnost naměřených dat. Pro přesnější výsledky je třeba uhlík co nejvíce eliminovat - buď zkrátit dobu napařování nebo nechat napařovadlo delší dobu odplyňovat.

První vrstva se připravovala při vyšší teplotě depozice (300 °C) než vrstva druhá (200 °C).

V XPS spektrech (*Obrázky 4.5* a *4.14*) obou vzniklých vrstev jsou přítomny jen dublety odpovídající CeO_2 (příspěvky Ce_2O_3 jsou zanedbatelné).

Na LEED obrazcích (*Obrázky 4.7* a *4.18*) je vidět, že obě vrstvy jsou již částečně uspořádané. Vidíme také, že první vrstva je uspořádanější (*Obrázky 4.7* a *4.18*) a méně spojitá (*Obrázky 4.6* a *4.16*) než vrstva druhá. To je dáno nejspíš tím, že u této vrstvy byla v důsledku menší teploty menší pohyblivost atomů ceru. U první vrstvy jsou vidět některé difrakční body podloží a v jejím ISS spektru je velký příspěvek mědi, což ukazuje na její nespojitost a tvorbu ostrůvků. U druhé vrstvy difrakční body vidět nejsou, dá se tedy říci, že je spojitá i přesto, že je v jejím ISS spektru velký příspěvek mědi (diskuze problému viz. část Měření).

5.2 Zahřívání vrstev

Na XPS spektrech Ce 3d (viz. *Obrázky 4.9* a *4.20*) je vidět, že u obou vrstev docházelo při zahřívání vzorku k redukci CeO_2 na Ce_2O_3 projevující se na spektru nárůstem dubletů $f^{1\prime}$ a $f^{2\prime}$ a zmenšením dubletů f^0, f^1 a f^2. U první vrstvy je redukce patrná již při teplotě 350 °C, u druhé vrstvy redukce začíná až při zahřátí na teplotu větší než 500 °C. Míra redukce vrstvy je také znatelná na *Obrázcích* 4.11 a 4.22, kde vidíme, že první vrstva je při teplotě 500 °C mnohem více redukovaná než druhá vrstva při 580 °C.

Poměry Ce/Cu a O/Cu (viz. *Obrázky 4.12* a *4.23*) se při zahřívání první vrstvy zmenšovaly již od teploty 350 °C, zatímco u druhé vrstvy byly téměř konstantní až do teploty 500 °C. To znamená, že první vrstva přestala být strukturně stabilní již při mírném zahřátí nad teplotu, při které byla připravována (300 °C), zatímco druhá vrstva ztrácí svojí stabilitu až při zahřátí nad teploty 500 °C, do této teploty se vrstva vyhlazuje. Poměr Ce/O by měl být konstantní až do teploty, kdy dochází k redukci CeO_2 na Ce_2O_3, potom by měl růst, neboť množství kyslíku v CeO_2 je větší než v Ce_2O_3. Druhá vrstva toto splňuje, poměr je zhruba konstantní až do teploty 580 °C, což znamená, že pro tuto teplotu ještě nedochází k výrazné redukci (to také odpovídá dalším výsledkům). U první vrstvy dochází pro teploty vyšší než 450 °C ke zmenšování poměru Ce/O. Tento jev je složité vysvětlit. Mohlo by docházet k výstupu kyslíku z hlubších vrstev na povrch, to by ale znamenalo, že by poměr Ce/O braný při úhlu 90°, tedy z větší hloubky, musel o to více růst, pozoruje se však, že i tento poměr klesá, dokonce ještě více než poměr braný při 60°. K vysvětlení tohoto jevu by bylo třeba provést další měření.

Při zahřívání první vrstvy docházelo postupně od teploty 350 °C ke koalescenci ostrůvkových struktur (*Obrázek 4.8*). Od teploty 400 °C začíná docházet ve velké míře k obnažování podloží, což ukazuje na další, výraznou koalescenci ostrůvků, a navíc dochází k lepšímu uspořádání ostrůvkových struktur, což je vidět na LEED obrazcích ve vyjasnění difrakčních bodů a čar (*Obrázek 4.13*). Od teploty 450 °C se struktura ostrůvků výrazně zlepšuje.

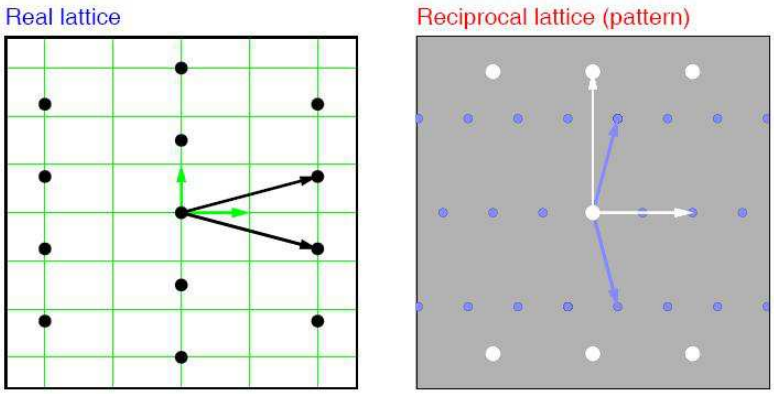
Při zahřívání druhé vrstvy dochází nejdříve od teploty 400 °C ke zhlazování vrstvy a vzniku lepšího uspořádání vrstvy (viz. *Obrázky 4.24 a 4.19*). Při zahřátí na teploty vyšší než 550 °C dochází k obnažení substrátu, což odpovídá vzniku ostrůvků, a k dalšímu vylepšení uspořádání této struktury.

Je tedy vidět, že první vrstva po zahřátí na teplotu 500 °C a druhá vrstva po zahřátí na 580 °C již mají dobře uspořádanou ostrůvkovou strukturu.

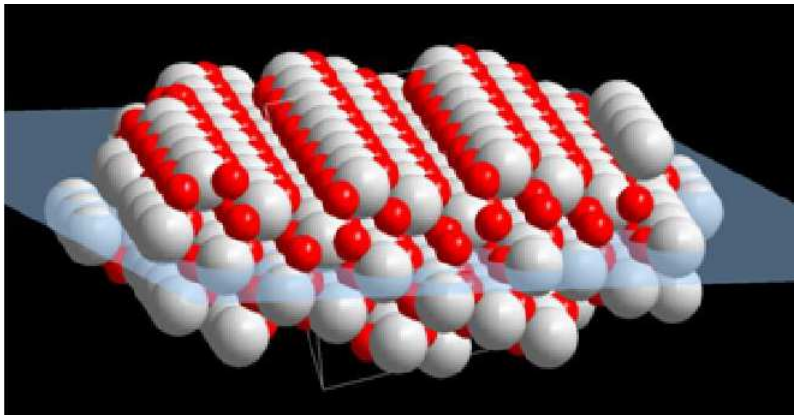
Vzhledem ke všem předloženým výsledkům, je zřejmé, že druhá (souvislá) vrstva oxidu ceru je teplotně stabilnější.

5.3 Návrh struktury

Návrh struktury povrchu CeO_2 je uveden na *Obrázcích 5.1 a 5.2*, jedná se o rovinu $CeO_2(331)$ akomodovanou s rovinou Cu(110). Ve směru $[\bar{1}10]$ je přizpůsobení mřížkové konstanty CeO_2 (3,82 Å) s konstantou Cu (2,54 Å) s periodicitou 1,5 téměř stoprocentní, proto jsou v příslušném směru v difraktogramu vidět jasné body. Ve směru [001] je přizpůsobení horší, mřížková konstanta roviny (331) odpovídající struktuře CeO_2 je 16,68 Å, zatímco mřížová konstanta Cu je 3,6 Å. S největší pravděpodobností došlo u části vrstvy oxidu ceru k periodicitě 4 vůči Cu (viz. *Obrázek 5.1*), kvůli přizpůsobení se podloží. Část vrstvy oxidu ceru si nejspíše zachovala svoji objemovou mřížkovou konstantu a vytvořila tak rekonstrukci 4,6, další část vrstvy vytvořila rekonstrukci 5 a další části mohly vytvořit rekonstrukce mezi těmito hodnotami. Na difrakčním obrazci jsou zobrazeny všechny tyto možnosti, proto nevidíme v tomto směru ostré body, ale přímky. Povrch $CeO_2(331)$ má schodovou strukturu - terasy jsou tvořené rovinou (111)
a schody rovinou (110). Tato struktura je pouze návrh, abychom si byli naprosto jisti strukturou povrchu bylo by třeba provést další měření.



Obrázek 5.1: Navržená struktura vrstvy CeO_2 na Cu (110) - vlevo struktura vrstvy, vpravo příslušný difrakční obrazec



Obrázek 5.2: Namodelovaná struktura vrstvy $CeO_2(331)$ - bílé atomy jsou Ce^{4+} a červené O^{2-}

Kapitola 6

Závěr

Na monokrystalu Cu(110) byly postupně připraveny dvě vrstvy CeO_2 s různým množstvím nadeponovaného ceru, u kterých byla zkoumána teplotní stabilita.

První vrstva, vytvořená menším množstvím nadeponovaného ceru, tvořila ostrůvkovou strukturu a při teplotě 350 °C u ní začala probíhat redukce CeO_2 na Ce_2O_3. Při vyšších teplotách získala ostrůvková struktura lepší uspořádání a redukce byla výraznější.

Druhá vrstva, vytvořená větším množstvím nadeponovaného ceru, se začala od teploty 400 °C vyhlazovat a teprve od teploty 550 °C docházelo ke vzniku ostrůvkové struktury a redukci vrstvy. Při vyšších teplotách se uspořádání zlepšovalo a míra redukce stoupala.

Druhá vrstva má lepší teplotní stabilitu.

Obě vrstvy tvoří orientované struktury $CeO_2(331)/Cu(110)$.

Literatura

[1] Trovarelli A. (2002): *Catalytic science serie, vol.2 - Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press.

[2] Trovarelli A. (1996): *Properties of Ceria and CeO_2 - Containing Materials*, Catalysis Reviews. **38** 439–520.

[3] Ševčíková K. (2008): *Bakalářská práce*, MFF UK, Praha.

[4] Imamura S., Hamada R., Saito Y., Hashimoto K., Jindai H. (1996): *Decomposition of N_2O on $Rh/CeO_2/ZrO_2$ composite catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **139** 55–62.

[5] Hosokawa S., Nogawa S., Taniguchi M., Utani K., Kanai H., Imamura S. (2005): *Oxidation characteristics of Ru/CeO_2 catalyst*, Applied Catalysis A: General. **288** 67–73.

[6] Imamura S., Denpo K., Yamane H., Saito Y., Utani K. (2001): *Effect of the Promotion of Ceria on Pd/MgO Catalyst for Methanol Synthesis*, Journal of the Japan Petroleum Institute. **44** 293–302.

[7] Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Mazaheri M., Aminzare M., Sadrnezhaad S. K. (2010): *Reverse precipitation synthesis and characterization of CeO_2 nanopowder*, Journal of Alloys and Compounds. **491** 499–502.

[8] Mullins D.R., Radulovic P.V., Overbury S.H. (1999): *Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111)*, Surface Science. **429** 186–198.

[9] Schierbaum K.-D.(1998): *Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS* , Surface Science. **399** 29–38.

[10] Eck S., Castellarin - Cudia C., Surnev S., Ramsey M. G., Netzer F. P.,(2002): *Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh(111)* , Surface Science. **520** 173–185.

[11] Šutara F., Cabala M., Sedláček L., Skála T., Škoda M., Matolín V., Prince K.C., Cháb V. (2008): *Epitaxial growth of continuous CeO_2(111) ultra-thin films on Cu(111)*, Thin Solid Films. **516** 6120–6124.

[12] Matolín V., Libra J., Matolínová I., Nehasil V., Sedláček L., Šutara F. (2007): *Growth of ultra-thin cerium oxide layers on Cu(111)*, Applied Surface Science. **254** 153–155.

[13] Matolín V., Libra J., Škoda M., Tsud N., Prince K.C., Skála T. (2009): *Methanol adsorption on a CeO_2(111)/Cu(111) thin film model catalyst*, Surface Science. **603** 1087–1092.

[14] Skála T., Šutera F., Cabala M., Škoda M., Prince K.C., Matolín V. (2008): *A photoemission study of the interaction of Ga with CeO_2(111) thin films*, Applied Surface Science. **254** 6860–6864.

[15] Škoda M., Cabala M., Cháb V., Prince K.C., Sedláček L., Skála T., Šutara F., Matolín V. (2008): *Sn interaction with the CeO_2(111) system: Bimetallic bonding and ceria reduction*,Applied Surface Science. **254** 4375–4379.

[16] Škoda M., Cabala M., Matolínová I., Skála T., Veltruská K., Matolín V. (2009): *A photoemission study of the ceria and Au-doped ceria/Cu(111) interfaces*,Vacuum. **84** 8–12.

[17] Nolan M., Watson G.W.(2006): *The Surface Dependence of CO Adsorption on Ceria*, J. Phys. Chem B. **110** 16600–16606.

[18] Thromat N., Gautier-Soyer M., Bordier G. (1996): *Formation of the Ce/Y_2O_3 interface: an in situ XPS study*, Surface Science. **345** 290–302.

[19] Cabala M. (2006): *Diplomová práce*, MFF UK, Praha.

[20] Crist B.V. (2000): *Handbook of Monochromatic XPS Spectra - The Elements and Native Oxides*, Wiley.

[21] Eckertová L. (1990): *Metody analýzy povrchů - elektronová spektroskopie*, Academia.

[22] http://www.chembio.uoguelph.ca/thomas/oldthom/LEEDexpl.htm [24.3.2010]

[23] Biely C., Erbudak M., Flückiger T., Lüscher R., Michlmayr T., Nissen H.-U., Schöb T., Weisskopf Y., Hong M., Kortan A. R., Vvedensky D. D.(2002): *Atomic Geometry and Electronic Properties of Solid Surfaces*,Imperial College.

[24] Eckertová L., Frank L. (1996): *Metody analýzy povrchů - elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia.

[25] http://uhv.cheme.cmu.edu/people/jim_miller.html [24.3.2010]

[26] Dvořák F., Mysliveček J., Matolín V.: *Growth modes and morphology of CeO_2 layers on Cu(111)*,v přípravě.