

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Marie Aulická

Fyzikálně-chemické vlastnosti epitaxních vrstev $\text{CeO}_2/\text{Cu}(110)$

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Kateřina Veltruská CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2012

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí své diplomové práce RNDr. Kateřině Veltruské CSc., která mě vedla, radila mi a pomáhala při všech experimentech nejen v rámci této diplomové práce a pomáhala se zpracováním naměřených dat. Dále děkuji Doc. RNDr. Karlu Maškovi, Dr. za ochotné zapůjčení měděného krystalu a Mgr. Jiřímu Librovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc při úpravě obrázků z XPD metody. Také bych chtěla poděkovat RNDr. Josefovi Myslivečkovi, Ph.D., Mgr. Filipovi Dvořákovi a Mgr. Vitalii Stetsovychovi za jejich pomoc a rady při měření na skenovacím tunelovém mikroskopu a přípravě vzorku na tento mikroskop, Filipovi navíc děkují za to, že mě naučil upravovat obrázky z STM v programu Gwyddion.

A v neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, příteli a svým kamarádům za jejich pochopení a podporu po celou dobu mých studií a za to, že mě udržovali při zdravém rozumu.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) 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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne

Podpis autora

Název práce: Fyzikálně-chemické vlastnosti epitaxních vrstev CeO₂/Cu(110)

Autor: Bc. Marie Aulická

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Kateřina Veltruská CSc., KFPP, UK, Praha

Abstrakt:

V rámci této práce byly zkoumány možnosti přípravy tenkých epitaxních vrstev oxidu ceru na povrchu Cu(110). K charakterizaci připravených systémů byly použity metody rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), úhlově rozlišená fotoelektronová spektroskopie (XPD), elektronová difrakce (LEED), spektroskopie rozptýlených iontů (ISS) a skenovací tunelový mikroskop (STM). Metodou reaktivního napařování ceru v kyslíkové atmosféře byla připravena ostrůvková struktura CeO₂ a studoval se vliv teploty na elektronovou strukturu a morfologii. Při teplotě nad 550 °C docházelo k částečné redukci na Ce₂O₃ a přeuspořádání ostrůvků na strukturu CeO₂(331). Byla prokázána oxidem ceru stimulovaná oxidace povrchu mědi, neboť byla pozorována čistá rekonstrukce c(6x2) povrchu Cu(110) při expozici kyslíku o 1,5 řádu nižší než na samotné Cu(110). Další modelový systém byl připraven napařováním ceru na povrch Cu(110) předexponovaný kyslíkem. Expozicí kyslíku při 300 °C vznikla na povrchu směs rekonstrukcí (2x1) a c(6x2). Na tento povrch byl deponován cer, též při 300 °C. Při následném ohřevu na 500 °C byl pozorován vznik epitaxní vrstvy Ce₂O₃(0001), doprovázený vznikem velkých hladkých pásových struktur ve směru [1 $\bar{1}$ 0] dlouhých stovky nm. Klíčová slova: Cu(110), oxid ceru, oxidace, fotoelektronová spektroskopie, STM

Title: Physically chemical properties of epitaxial films CeO₂/Cu(110)

Author: Bc. Marie Aulická

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Kateřina Veltruská CSc., KFPP, Charles University in Prague

Abstract:

In this work ways of preparation of thin epitaxial cerium oxide film on Cu(110) surface were studied. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray photoelectron diffraction (XPD), low energy electron diffraction (LEED), ion scattering spectroscopy (ISS) and scanning tunneling microscopy (STM) were used for the characterization of prepared systems. The island structure of CeO₂ was prepared by the method of reactive evaporation in oxygen atmosphere. The influence of temperature on the electronic structure and morphology was studied. At the temperature above 550 °C partial reduction to Ce₂O₃ and reordering of the islands to the CeO₂(331) structure was observed. The ceria promoted oxidation of copper surface was approved, since the clean c(6x2) reconstruction of the surface was observed at the oxygen exposure 1,5 order of magnitude lower than on Cu(110) alone. The other model system was prepared by cerium evaporation to the oxygen precovered Cu(110) surface. The mix of (2x1) and c(6x2) surface reconstruction was formed by oxygen exposition at 300 °C. Cerium was deposited on this surface, also at 300 °C. During the following heating to 500 °C the formation of epitaxial film Ce₂O₃(0001) was observed, accompanied by the formation of large hundreds nm long smooth band structures in the [1 $\bar{1}$ 0] direction. Keywords: Cu(110), cerium oxide, oxidation, photoelectron spectroscopy, STM

Obsah

Úvod	2
0.1 Stav problematiky	2
0.2 XPS spektrum ceru	4
0.3 Adsorpce kyslíku na Cu(110)	5
0.4 Cíle práce	7
1 Použité experimentální techniky	8
1.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie(XPS)	8
1.2 Rentgenová fotoelektronová difrakce (XPD)	11
1.3 Elektronová difrakce (LEED)	13
1.4 Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS)	15
1.5 Řádkovací tunelový mikroskop (STM)	16
2 Experimentální zařízení	18
2.1 Aparatura XPS, XPD, LEED a ISS	18
2.2 Mikroskop STM	20
3 Čistý povrch Cu(110)	21
4 Adsorpce kyslíku na Cu(110)	23
4.1 Expozice 1, 10 a 100 L a následné zahřátí na 500 °C	23
4.2 Expozice 500 L kyslíku a studium teplotní stability	26
4.3 Expozice kyslíkem 1 - 70 000 L	27
5 Příprava a studium ostrůvkové vrstvy CeO₂/Cu(110)	28
5.1 Příprava vzorku	28
5.2 Měření na XPS, LEED a ISS	29
6 Příprava a studium spojitě vrstvy CeO_x/Cu(110)	33
6.1 Příprava vzorku	33
6.2 Měření na XPS, LEED a ISS	34
6.3 Měření metodou XPD	41
6.4 Měření na STM	43
Závěr	45
Seznam použité literatury	46

Úvod

0.1 Stav problematiky

Vrstvám CeO_x je již několik let věnována značná pozornost. Díky svým vlastnostem mají široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích. Dlouhodobě jsou využívány v elektronice (např. při výrobě kyslíkových senzorů), optice (brusný materiál), metalurgii (vyšší tvárnost oceli a litiny) a při výrobě skla a keramiky (odbarvování skla) [1]. V současné době se nejvíce studuje využití oxidu ceru v oblasti heterogenní katalýzy, hlavně při oxidaci CO [2], [3], ale také při oxidaci dalších látek - např. etyl acetátu, etanolu a toluenu [4].

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

Katalytické chování CeO_x je možné ovlivnit 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 [6] a naopak bylo zjištěno, že zavedení Sr, Sc, Gd a La má vliv malý nebo žádný. Rozkladu N_2O pomáhá přidání Rh [7] nebo Ru, [8] a rozkladu metanolu přídavek Pd [9].

Reálné katalyzátory jsou většinou ve formě nanoprášků [10]. Studium dějů, které na nich probíhají, je ale obtížné vzhledem k jejich složité morfologii. Z hlediska pochopení základních procesů je proto vhodné studovat modelové katalyzátory. Pro modelové studium se používají epitaxní vrstvy CeO_x na kovu. Je snaha připravit kvalitní tenké vrstvy, neboť pokud je materiál podloží vodivý, jako v našem případě měď, můžeme pak k charakterizaci vrstvy oxidu ceru používat další metody - např. tunelový mikroskop (STM).

V literatuře byla popsána příprava tenkých orientovaných vrstev 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 [11]. Tato vrstva velmi dobře redukuje C_3H_6 a reaguje s N_2O již při teplotě 100 °C [8]. Na Pt(111) byla pro malá deponovaná množství ceru připravena vrstva oxidu ceru s rekonstrukcí povrchu (1,4 x 1,4), která vykazovala hexagonální difrakční obrazce [12], [13]. 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) [14].

V naší skupině povrchů se podařilo připravit napařováním ceru v kyslíkové atmosféře tenké vrstvy epitaxního CeO_2 na povrchu monokrystalu Cu(111). Růst vrstvy probíhal při teplotě 500 K. 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 monovrstvy [15]. Vrstva $CeO_2/Cu(111)$ vykazuje teplotní stabilitu až do teploty 970 K. Při teplotě 1070 K se vrstva $CeO_2(111)$ začíná redukovat na Ce_2O_3 ztrátou povr-

chového kyslíku [16]. Vrstva $\text{CeO}_2(111)$ byla dále použita jako modelový katalyzátor ke studiu adsorpce metanolu [17] a vody [18] a proběhla také studie její interakce s některými dalšími prvky - např. galiem, cínem a zlatem [19], [20], [21], [22]. Je známo, že interakce vzorku s plyny je závislá na orientaci substrátu. Nejsilnější bývá pro "hrubé" povrchy. Pro případ CeO_2 byla spočítána interakce různých orientací povrchu s CO. Například bylo zjištěno, že by povrchy (110) a (100) měly vykazovat podstatně silnější interakce ve srovnání s povrchem (111) [23]. Bylo by tedy žádoucí mít k dispozici modelové systémy CeO_2 s otevřenější strukturou než je povrch (111).

Ve své bakalářské práci [24] jsem se zabývala růstem vrstev CeO_2 na $\text{Cu}(110)$, byly připraveny dvě vrstvy. První vrstva vznikla napařováním ceru v kyslíkové atmosféře o tlaku $p = 10^{-5}$ Pa nejdříve 15 minut při pokojové teplotě a poté dalších 45 minut při teplotě 300°C . Její tloušťka byla $7,3 \text{ \AA}$. Druhá vrstva byla připravena napařováním ceru nejdříve 5 minut při pokojové teplotě a ve zbytkové atmosféře, poté 20 minut při pokojové teplotě a v kyslíkové atmosféře o tlaku $p = 10^{-5}$ Pa a nakonec 95 minut s navýšenou teplotou na 200°C . Její tloušťka byla $18,7 \text{ \AA}$. Dále byla zkoumána teplotní stabilita těchto vrstev. Bylo zjištěno, že první vrstva tvoří ostrůvkovou strukturu a při teplotě 350°C začíná probíhat redukce CeO_2 na Ce_2O_3 . Druhá vrstva se nejdříve od teploty 400°C začíná vyhlazovat a teprve poté od teploty 550°C dochází ke vzniku ostrůvkové struktury a redukcí vrstvy. Na základě difrakčních obrazců získaných metodou LEED byla navržena struktura připravených systémů a sice $\text{CeO}_2(331)/\text{Cu}(110)$.

Procedura přípravy vrstev oxidu ceru hraje významnou roli při formování její struktury. V práci [25] byly připravovány vrstvy oxidu ceru na povrch $\text{Cu}(111)$. Když byla vrstva připravena napařováním ceru v kyslíkové atmosféře $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, došlo ke vzniku struktury $\text{CeO}_2(111)$. V případě, kdy byl povrch $\text{Cu}(111)$ předexponován O_2 nebo NO_2 , došlo k tvorbě struktury $\text{CeO}_2(100)$.

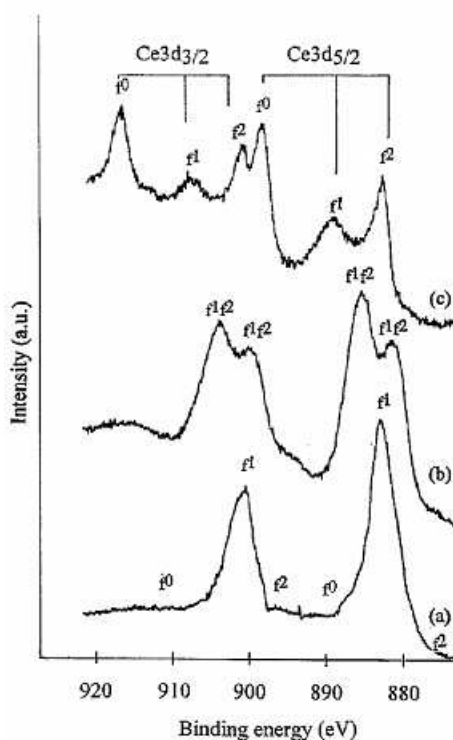
0.2 XPS spektrum ceru

V této práci byla k charakterizaci povrchu oxidu ceru použita metoda XPS. Tvar XPS spektra oxidu ceru je poměrně složitý. Je to dáno jednak rozdílným obsazením hladiny Ce 4f u čistého ceru a u jeho oxidů a také různým přeuspořádáním hladin po vytvoření vnitřní díry. Je proto na místě o tomto spektru napsat pár slov.

Elektronová struktura CeO₂ je dána neobsazeným 4f stavem (4f⁰). Cer je v tomto případě 4-vazný (Ce⁴⁺). Naproti tomu Ce₂O₃ má 4f¹ konfiguraci. Cer je tedy 3-vazný (Ce³⁺).

XPS spektrum 3d hladiny CeO₂ sestává ze tří spin-orbitálně rozštěpených dubletů f⁰, f¹ a f², kde mají jednotlivé píky dubletů energie 916,5 a 898,2 eV (f⁰), 907,0 a 885,5 eV (f¹), 900,5 a 882,2 eV (f²) [26]. Tyto dublety představují rozdílné 4f konfigurace konečného stavu fotoemise a vznikají díky hybridizaci hladiny 4f počátečního a konečného stavu. Pro Ce₂O₃ pozorujeme dva spin-orbitálně rozštěpené dublety (f¹ a f²) s odlišnými vazebnými energiemi vzhledem k CeO₂ - 903,5 a 885,5 eV (f¹), 897,7 a 881,2 eV (f²) [26]. Ve spektru kovového ceru je možno pozorovat jeden spin-orbitálně rozštěpený dublet - 902,0 a 884,0 eV [27].

Výsledné spektrum oxidu ceru pak bývá součtem jednotlivých příspěvků CeO₂, Ce₂O₃ a kovového ceru. Porovnání spekter hladin Ce 3d pro Ce, Ce₂O₃ a CeO₂ je na *Obrázku 1* [28].

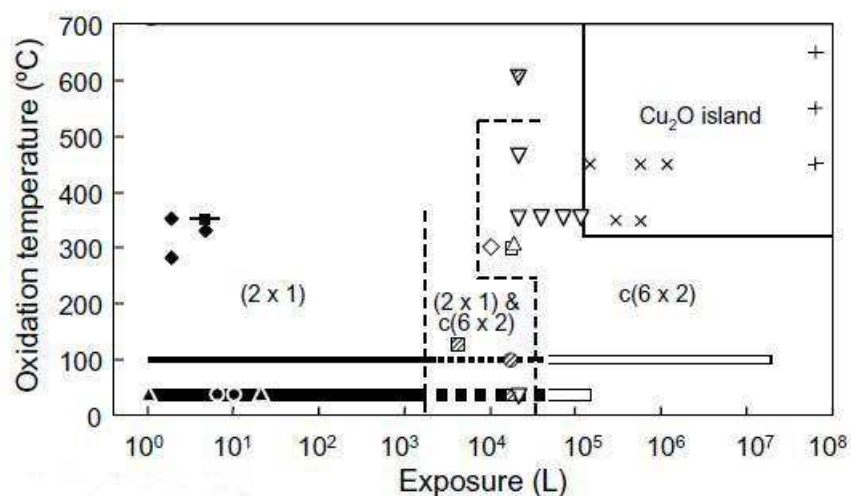


Obrázek 1: XPS spektra hladin Ce 3d pro: a) Ce, b) Ce₂O₃, c) CeO₂

XPS spektrum hladiny O 1s se u CeO_x skládá ze dvou příspěvků - z oxidů Ce₂O₃ (530,3 eV) a CeO₂ (529,2 eV) [27].

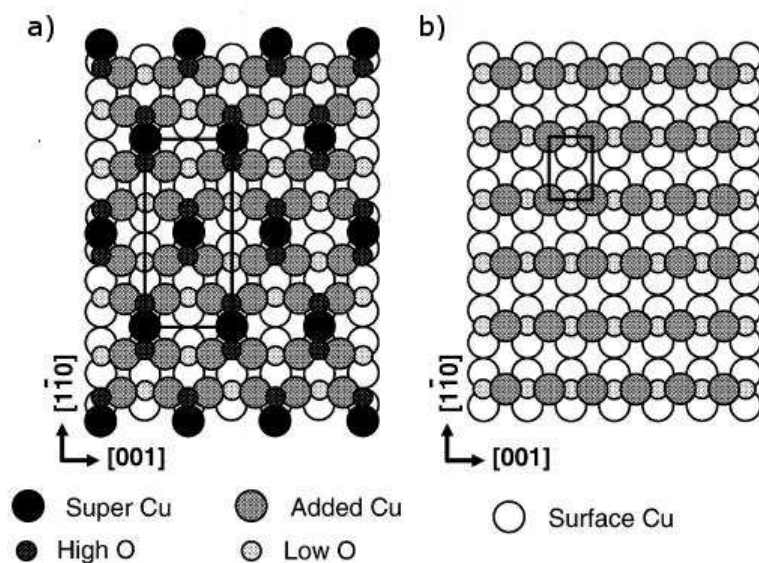
0.3 Adsorpce kyslíku na Cu(110)

Studium oxidů kovů je důležité neboť jsou to vhodné substráty pro přípravu a studium tenkých kovových vrstev a jejich interakcí s dalšími prvky a plyny. V rámci této práce bylo provedeno studium adsorpce kyslíku na povrchu Cu(110). Tato práce ověřuje výsledky prací zabývajících se tímto tématem [29], [30] a dále na ně navazuje. Ve článku [29] je popsána oxidace Cu(110) při dvou různých teplotách: 83 K a zhruba pokojové teplotě (300 - 320 K). Bylo zjištěno, že v závislosti na pokrytí povrchu Θ a na teplotě substrátu během expozice dochází ke vzniku kyslíkových rekonstrukcí (3x1), (2x1), c(6x2) a kombinace obou předchozích rekonstrukcí c(6x2)+(2x1). Rekonstrukce (3x1) vzniká při oxidaci substrátu za teploty 83 K a následném zahřátí na 180 K. Při oxidaci povrchu Cu(110) při pokojové teplotě [29] a při vyšších teplotách (do 600 °C) [30] vznikají pouze tři možné rekonstrukce - (2x1), c(6x2) a (2x1)+c(6x2). Jak je možné vidět na *Obrázku 2* [30], tvorba jednotlivých rekonstrukcí je silně závislá na velikosti expozice kyslíkem. Při velikosti expozice do 1000 L (1L = 10⁻⁶ Torr · s), což odpovídá pokrytí $\Theta \leq 0,50$, se tvoří rekonstrukce (2x1). Od expozice 1000 L do 50 000 L (0,50 ≤ Θ ≤ 0,67) se tvoří kombinovaná rekonstrukce (2x1)+c(6x2). A nad 50 000 L ($\Theta \geq 0,67$) tvoří kyslík na Cu(110) už jen čistou rekonstrukci c(6x2).



Obrázek 2: Závislost rekonstrukce O/Cu(110) na teplotě substrátu a velikosti expozice O

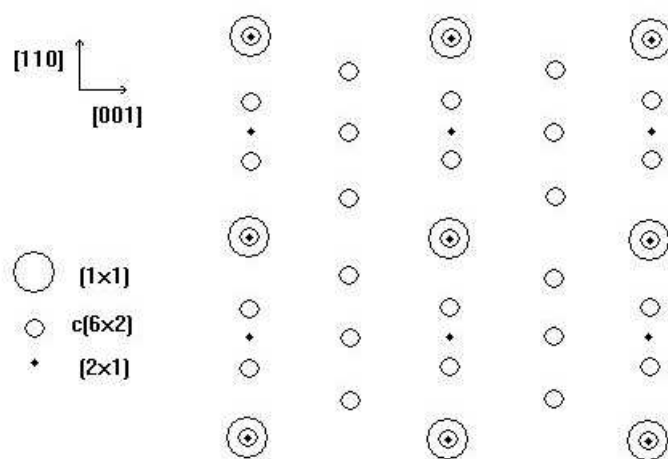
Atomové uspořádání struktur Cu(110) $c(6 \times 2)$ -O a Cu(110) (2×1) -O je uvedeno na *Obrázku 2* [30].



Obrázek 3: Atomové uspořádání a) $c(6 \times 2)$, b) (2×1) struktur O/Cu(110)

Ve článku [30], kde byl ke studiu systému O/Cu(110) použit AFM (mikroskop atomárních sil), bylo zjištěno, že při vzniku kombinované rekonstrukce $(2 \times 1) + c(6 \times 2)$ není na povrchu žádné privilegované místo (např. hrany schodů, terasy), kde by byla jedna z rekonstrukcí dominantní.

Vzhledem k tomu, že jednou z metod použitých v této práci k charakterizaci zkoumaných systémů je metoda LEED (dále podrobněji vysvětlena), uvádím na *Obrázku 4* tvar difrakčního obrazce LEEDu ze systému O/Cu(110).



Obrázek 4: Porovnání LEED obrazců systému O/Cu(110)

0.4 Cíle práce

Tato práce navazuje na bakalářskou práci autorky [24]. Klade si za cíl seznámit se s dalšími měřicími metodami - XPD a STM, ale především připravit a prostudovat vlastnosti (např. teplotní stabilitu, chemické složení, strukturu, hrubost povrchu) systému $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$.

Při přípravě epitaxních vrstev oxidu ceru je vhodné mít informace o interakci kyslíku s povrchem $\text{Cu}(110)$. Na toto téma bylo publikováno mnoho prací, nicméně vzhledem ke komplexnosti dalších experimentů je vhodné mít naměřena vlastní data. Cíle práce tedy jsou:

1. Prostudovat adsorpci kyslíku na $\text{Cu}(110)$
2. Připravit velmi tenkou vrstvu $\text{CeO}_2/\text{Cu}(110)$, předpokládá se vznik ostrůvkové struktury.
3. Prozkoumat vliv předexpozice povrchu $\text{Cu}(110)$ kyslíkem na růst vrstvy oxidu ceru

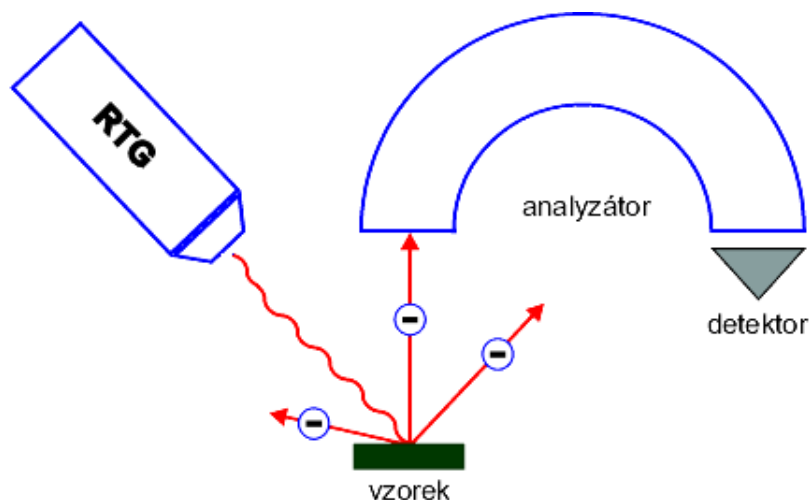
Ve všech případech bude vhodně zvolenými povrchově citlivými metodami studována závislost vlastností připravených systémů na teplotě.

1. Použité experimentální techniky

1.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie byla vyvinuta Kai Siegbahnem a již v roce 1954 bylo změřeno první XPS spektrum na NaCl. V roce 1981 dostal Kai Siegbahn za svůj objev 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 1.1* [31].



Obrázek 1.1: 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:

$$h\nu = E_k + E_b + \phi_v \quad (1.1)$$

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 z daného materiálu.

Na emitovaný elektron navíc působí rozdíl potenciálu mezi vzorkem a analyzátořem, který elektron urychluje nebo brzdí. Když uvažujeme vodivý vzorek vodivě

spojený s analyzátozem a vazebnou energii vztáhneme k poloze Fermiho hladiny, platí vztah:

$$h\nu = E + E_b + \phi_a \quad (1.2)$$

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

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. Spektra pro jednotlivé prvky jsou uvedena v atlasech spekter - např. [27].

V reálných spektrech se nevyskytují pouze píky vyplývající ze vztahu (1.2). Bez použití monochromátoru není dopadající rentgenové záření monochromatické, ale obsahuje vedlejší emisní čáry materiálu anody rentgenové lampy (tzv. satelity) a emisní čáry nečistot na anodě a z tenkého kovového okénka, které odděluje prostor rentgenové lampy od měřicí komory. Dalším jevem je štěpení hladin p, d a f vlivem spin-orbitální interakce na dublety.

Hodnoty vazebné energie chemicky nevázaného prvku jsou dány vztahem (1.2), ale u chemicky vázaného prvku se může měřená vazebná energie měnit až o několik elektronvoltů. Je to dáno závislostí tzv. relaxační energie na chemickém stavu. K relaxaci dochází bezprostředně po emisi elektronu, kdy se atom nachází v nestabilním stavu a okolí emitujícího atomu se snaží vyrovnat vzniklý kladný náboj. Např. v kovech je dostatek volných elektronů, proto je zaplnění volného místa po emitovaném elektronu rychlejší.

Volné místo se také může při relaxaci zaplnit elektronem z vyšší hladiny. Při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší je přebytečná energie buď vyzářena 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. Kinetická energie Augerových elektronů je nezávislá na primární energii. Augerovy píky je tedy možné odlišit od fotoelektronových změnou energie dopadajícího záření.

U některých prvků se vedle hlavních linií jednotlivých hladin objevují i tzv. satelitní linie. Tento jev nastává, pokud má fotoemisní konečný stav více možností realizace. Obvykle se jedná o konečné stavy, které mají méně efektivní stínění volného místa po emitovaném elektronu a proto se objevují na spektru s vyšší vazebnou energií.

Další měřené píky mají původ v různých charakteristických ztrátových procesech. Např. mohou vzniknout excitací nebo ionizací valenčního pásu.

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 obtížná.

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

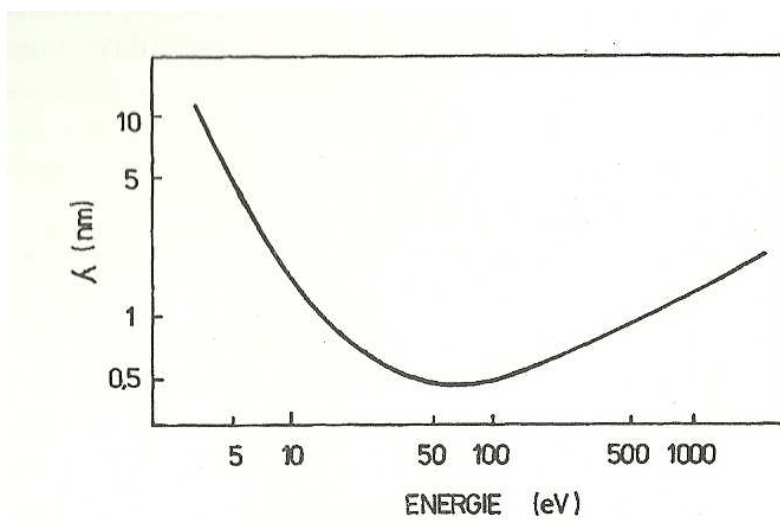
Jako zdroj primárního záření se nejčastěji používá rentgenová lampa s hliníkovou nebo hořčíkovou anodou. U hliníku se využívá přechodu K_α o energii 1486,6 eV a u hořčíku přechodu K_α o energii 1253,6 eV.

Metoda XPS umožňuje výpočet tloušťky nadeponované vrstvy. Pokud uvažujeme spojitou homogenní vrstvu, platí vztah - viz. [32] :

$$d = \lambda \cos \alpha \ln \frac{I_0}{I} \quad (1.3)$$

kde d je tloušťka nadeponované vrstvy v \AA , λ je střední volná dráha vystupujících elektronů v nadeponované vrstvě (v \AA), 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 nadeponování vrstvy.

Jak ukazuje *Obrázku 1.2* [33], vzniklé fotoelektrony s energií do 1500 eV vystupují z látky z hloubky 1 - 3 nm, což určuje informační hloubku metody.

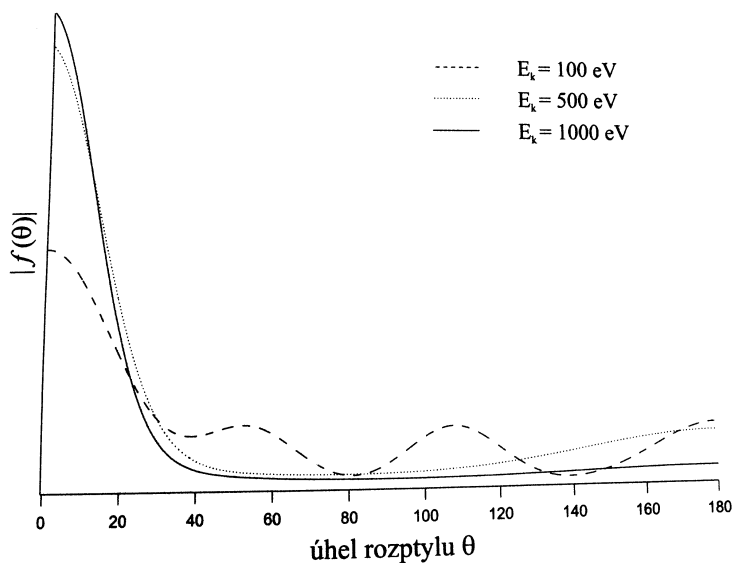


Obrázek 1.2: Univerzální křivka elektronové střední volné dráhy jako funkce kinetické energie elektronů

1.2 Rentgenová fotoelektronová difrakce (XPD)

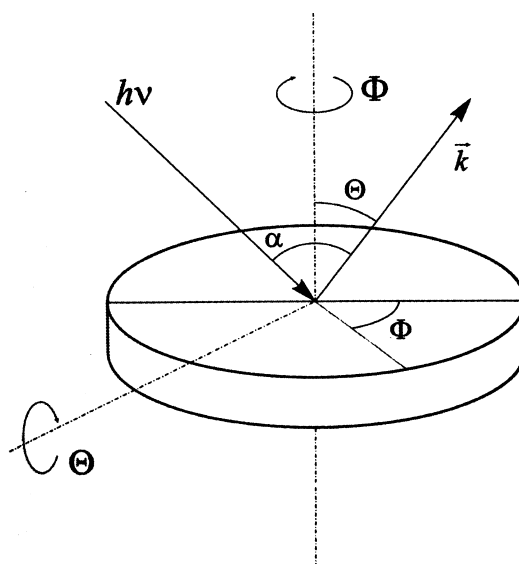
Metoda XPD je založená na metodě XPS a využívá úhlovou závislost intenzity fotoelektronů. Elektronem emitovaným z podpovrchových atomárních rovin monokrystalického vzorku ozářeného rentgenovým zářením podléhá po cestě k povrchu rozptylu na atomech z okolí emitujících prvků. Následně dochází k interferenci mezi elektronovými vlnami šířícími se ke spektrometru a vzniká tak intenzitní modulace jako funkce směru detekce.

Pro fotoelektrony s kinetickou energií v intervalu 400 - 1500 eV je rozptylový proces relativně snadný, dominuje totiž přímá fokusace. Na *Obrázku 1.3* [34] je vidět typické chování amplitudy rozptýlené vlny $|f(\theta)|$ v závislosti na rozptylovém úhlu θ pro různé hodnoty kinetické energie interagujícího elektronu. Je vidět, že u elektronů s kinetickou energií nad několika sty elektronvolty se projevuje hlavně přímá fokusace. To znamená, že největší intenzitu naměříme, leží-li rozptylující atomy mezi přímkou emitující atom - detektor. Sledování přímé fokusace (interferenčních maxim nultého řádu) umožňuje určit význačné směry krystalové mřížky a pozice adsorbovaných molekul. Další informace o pozorovaném systému (např. délky vazeb) je možné získat při pozorování maxim vyšších řádů a porovnávání naměřených dat s fyzikálními modely.



Obrázek 1.3: Závislost intenzity rozptýlené vlny na úhlu a energii

Měření modulací intenzity probíhá tak, že naměříme XPS spektrum vzorku přes široký rozsah energií a vybereme vhodný pík od vhodného prvku a ten poté měříme pro různé úhly detekce. Obvykle se používá manipulátor umožňující rotaci vzorku kolem jeho normály a kolem osy procházející jeho povrchem, jak ukazuje *Obrázek 1.4* [34]. Osa rotace procházející povrchem vzorku je kolmá k ose vstupní štěrbině analyzátoru a umožňuje změnu polárního úhlu Θ , tj. úhlu mezi normálou vzorku a směrem k analyzátoru. Rotace kolem normály potom mění azimutální úhel Φ , tj. úhel mezi průmětem směru k analyzátoru na povrch vzorku a např. nějakého význačného krystalografického směru. Úhlovou závislost nemusíme měřit pro azimutální úhel Φ v rozsahu celých 360° , vzhledem k symetrii krystalu stačí obvykle jen 180° . Změna polárního úhlu Θ má teoreticky smysl v intervalu od 0° do 90° . Ale při polárních úhlech blízkých 90° klesá pravděpodobnost rozptylu do tohoto směru a také informační hloubka a navíc je při těchto úhlech proměřován spíše bok vzorku nebo jeho držák.



Obrázek 1.4: Definice úhlů

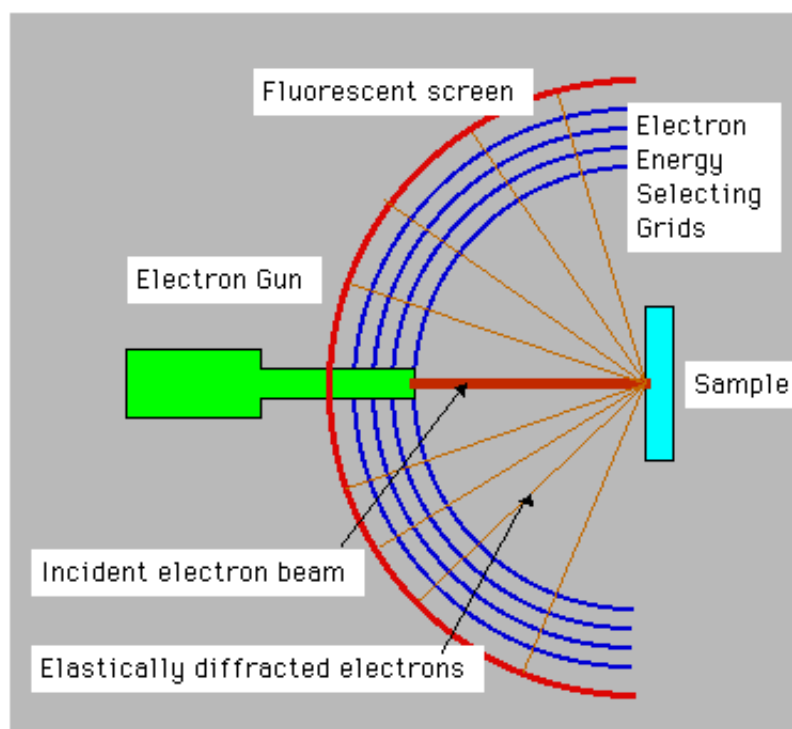
Na rozdíl od metody LEED je metoda XPD chemicky citlivá, umožňuje totiž proměření úhlových skenů pro vybraný vhodný pík námi zvoleného prvku, což umožňuje výběr prvku, jehož okolí bude touto metodou zobrazováno. Metoda XPD zobrazuje reálný prostor, což je další výhodou oproti metodě LEED.

Všechna spektra naměřená fotoelektronovými spektroskopii byla zpracována v programu KolXPD, který vznikl v rámci disertační práce J. Libry [34]. Pro fitování spekter bylo použito Shirley pozadí a na fitování píků tzv. GL product (součin Gaussovské a Lorentzovské křivky), kde je možnost nastavení pozice, amplitudy, šířky a tvaru píku. K fitování dubletů slouží tzv. GL product dublet, kde je navíc možnost nastavení vzdálenosti a poměru amplitudy píků v dubletu.

1.3 Elektronová difrakce (LEED)

V roce 1927 byly poprvé potvrzeny de Broglieho hypotézy o vlnové povaze částic, když Clinton Davisson a Lester Germer pozorovali difrakční obrazce při ostřelování monokrystalického niklu nízkenergetickými elektrony. Ačkoli byla metoda LEED objevena již v roce 1927, nebyla až do 60. let 20. století prakticky použitelná, 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 1.5* [24].



Obrázek 1.5: Schématický obrázek LEED aparatury

Svazek elektronů dopadá na zkoumaný objekt s energií několik desítek až stovek elektronvoltů. Tyto elektrony dopadají na objekt kolmo k jeho povrchu a pokud je objektem krystal, dojde k difrakci pod úhlem α_0 , který je dán vztahem (1.4). V obrazové rovině se pak vytvoří difraktogram. Pro úhel α_0 platí vztah:

$$\sin \alpha_0 = \frac{n\lambda}{a} \doteq \frac{n}{a} \sqrt{\frac{150}{\varphi_0}} \quad (1.4)$$

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

Jak ukazuje *Obrázek 1.2*, elasticky rozptýlené elektrony o energiích 30 - 150 eV (používané v této práci) nepronikají do látky hlouběji než 0,5 nm.

Tato metoda studia pevných látek pomáhá zjistit informace o polohách atomových center. Na rozdíl od metody XPD ukazuje však metoda LEED strukturu v recipročním prostoru. 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.

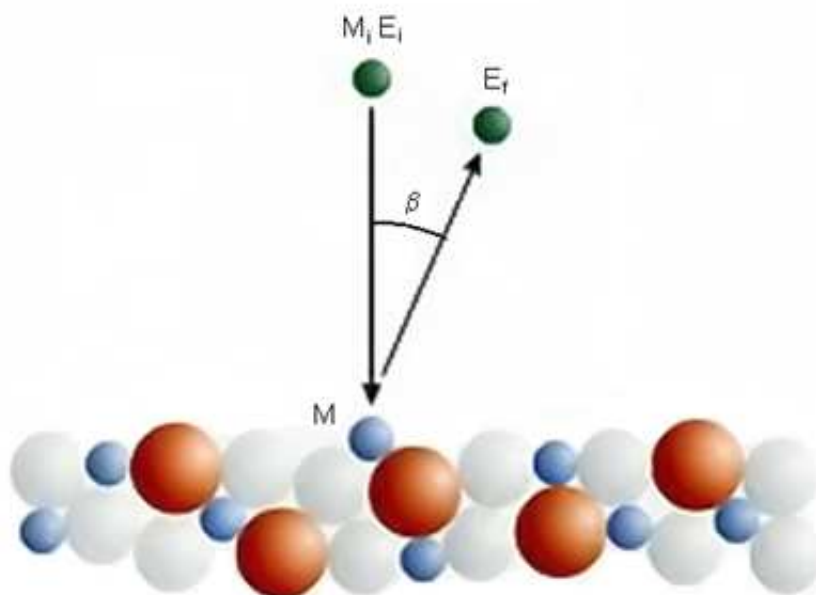
Je možné provádět několik základní typů měření - registraci celého difrakčního obrazce, měření závislosti změny intenzity difraktovaných svazků na energii primárních elektronů a nebo měření úhlových profilů, které lze provádět posouváním detektoru, nakláněním vzorku a nebo změnou energie primárních elektronů.

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 [33].

1.4 Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS)

V této metodě na povrch vzorku dopadají ionty - používají se především ionty vzácných plynů (argon, helium), protože jsou chemicky inertní. Při dopadu primárního svazku iontů 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. Schéma uspořádání experimentu je uvedeno na *Obrázku 1.6* [31].



Obrázek 1.6: Schématický obrázek ISS

Pro rozptyl iontů platí vztah [31]:

$$\frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{(M^2 - M_i^2(\sin\Theta)^2)^{\frac{1}{2}} + M_i \cos\Theta}{M + M_i} \right)^2 \quad (1.5)$$

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 $\Theta = 180^\circ - \beta$, kde β je úhel mezi svazkem primárních iontů a detektorem.

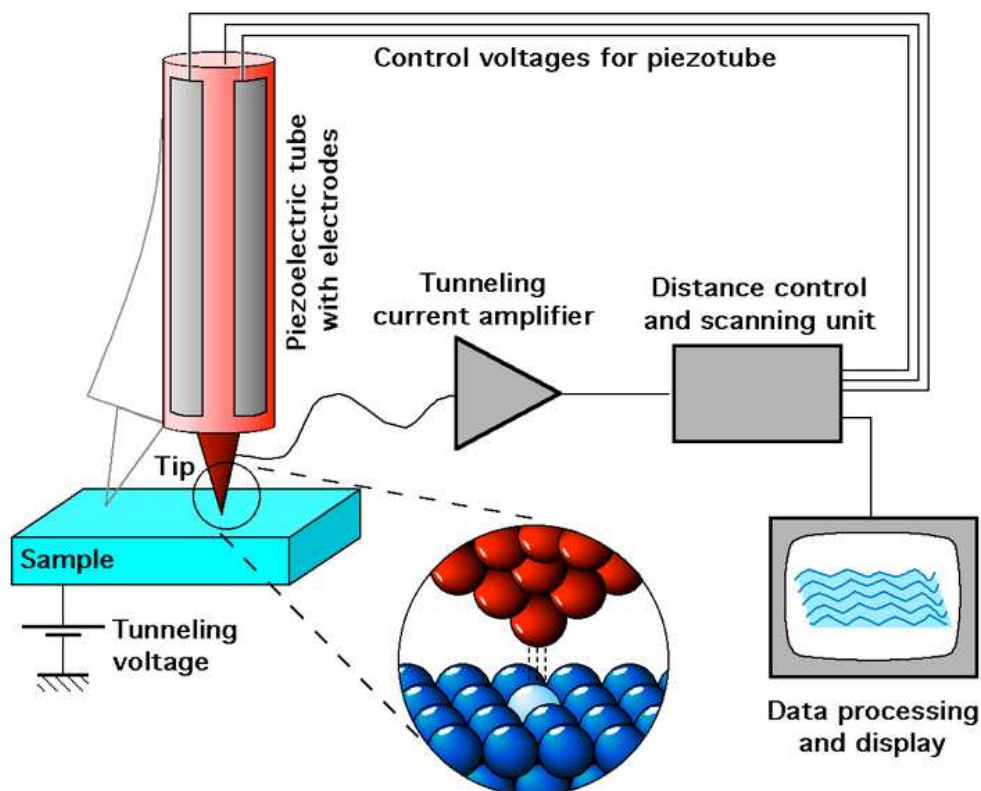
Výsledkem měření je energetické spektrum rozptýlených iontů. Každému prvků v tomto spektru odpovídá charakteristický pík. Tato metoda tedy umožňuje jednoduchou kvalitativní analýzu složení vzorku. Kvantitativní analýza je ovšem obecně značně složitá.

V porovnání s metodou XPS je ISS silně povrchová (1-2 monovrstvy). Umožňuje tedy určit složení nejvrchnější vrstvy.

1.5 Řádkovací tunelový mikroskop (STM)

Řádkovací tunelová mikroskopie je založena na tzv. tunelovém jevu, což je kvantový jev, při němž částice prochází potenciálovou bariérou, která je vyšší než energie částice. První zařízení, které využívalo tunelového jevu spolu s řádkováním, bylo zkonstruováno Youngem a spol. v r. 1972. V roce 1982 se podařilo Gerdovi Binnigovi a Heinrichovi Rohrerovi vyřešit problém tlumení otřesů a bylo tak získáno rozlišení až do desetin nm. Za své objevy získali G. Binnig a H. Rohrer v roce 1986 Nobelovu cenu.

Schéma uspořádání experimentu je uvedeno na *Obrázku 1.7* [35].



Obrázek 1.7: Schématický obrázek STM aparatury

Řádkovací tunelový mikroskop využívá tunelového proudu, který se objeví mezi ostrým kovovým hrotem a vzorkem (elektrodami), jestliže se ve vakuu dostatečně přiblíží k sobě. Velikost tunelového proudu je dána vztahem [36]:

$$I = UA(U) \exp\left[-2s\sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}\right] \quad (1.6)$$

kde U je napětí mezi elektrodami, $A(U)$ vyjadřuje závislost tunelového proudu na napětí, která je dána elektronovou strukturou hrotu a vzorku, s je vzdálenost elektrod, m hmotnost elektronu, ϕ střední výška bariéry, $\hbar = h/2\pi$, kde h je Boltzmannova konstanta.

Jestliže se hrot pohybuje v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku, velikost tunelového proudu bude záviset na prostorovém průběhu vlnové funkce elektronů

v oblasti povrchu vzorku. Získáme tak zobrazení povrchu v reálném prostoru, kde bude získaný obraz povrchu obsahovat jak topografickou informaci, tak i informaci o elektronové struktuře vzorku.

V závislosti na polaritě přiloženého napětí mezi hrot a vzorek je možné měřit proud elektronů tekoucích ze vzorku do hrotu (měření v obsazených stavech) nebo z hrotu do vzorku (měření v neobsazených stavech). Změnou velikosti přiloženého napětí můžeme proměřovat hustotu elektronových stavů vzorku.

Pro měření se používají dva módy - mód konstantní výšky (CHD mód), kdy zůstává hrot během celého měření v konstantní výšce, a mód konstantního proudu (CCM mód), kdy je pomocí zpětné vazby udržována konstantní hodnota tunelového proudu tekoucího mezi hrotem a vzorkem.

2. Experimentální zařízení

Ke studiu vlastnosti povrchů vzorků je třeba je udržovat během měření čisté. K tomu je zapotřebí velmi nízkého tlaku, alespoň ultravysokého vakua (UHV), což je tlak 10^{-7} Pa nebo menší.

2.1 Aparatura XPS, XPD, LEED a ISS

Popis experimentálního zařízení je převzat z [37].

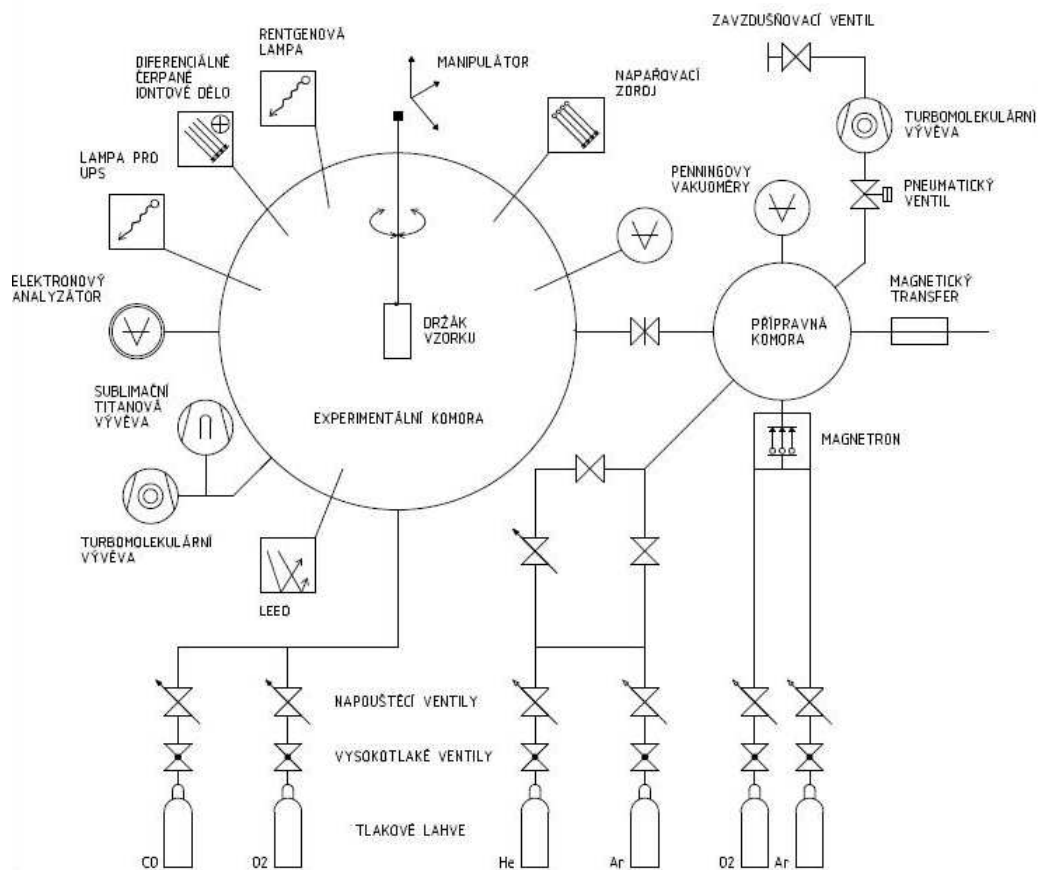
Výsledky prezentované v této práci jsem naměřila na UHV aparatuře se zabudovanými komerčními spektroskopy, která mi byla k dispozici na Katedře fyziky povrchů a plazmatu na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy.

Schéma aparatury je uvedeno na *Obrázku 2.1* [37]. Základem aparatury je kulový recipient, který je čerpaný titanovou sublimační vývěvou a turbomolekulární vývěvou, která je předčerpaná suchou "scroll" vývěvou. V experimentární komoře může být dosaženo tlaku nižšího než 10^{-8} Pa, tedy oboru ultravysokého vakua.

K hlavní komoře jsou zabudovány následující prvky: manipulátor s krokovými motory umožňující XYZ posuv vzorku a jeho polární a azimutální rotaci, na manipulátoru umístěný držák vzorku s ohřevem do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a měřicím termočlánkem, 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, LEED a systém napouštění reakčních plynů.

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

Po celou dobu experimentu byl základní tlak držen v řádu 10^{-8} Pa. V této práci je při měření metodou XPS použito sklonu 90° vzhledem k povrchu. Měření metodou XPD probíhalo v rozsahu azimutálního úhlu Φ -10° až 100° (díky symetrii vzorku stačí proměření v rozsahu 90°) a polárního úhlu Θ 0° až 70° . Pro metody XPS a XPD bylo použito hliníkové anody, neboť při použití hořčkové by se kolem 500 eV , kde se nachází oblast kyslíkových píků, objevil Augerův pík ceru, a tak by došlo ke značnému zkomplikování interpretace spekter. V metodě ISS byly jako primární částice použity ionty helia o energii 1500 eV . V metodě LEED byly používány elektrony s energií $30 - 120\text{ eV}$.



Obrázek 2.1: UHV aparatura

2.2 Mikroskop STM

Popis experimentálního zařízení je převzat z [38] a aktualizován.

Měření probíhalo v UHV aparatuře nízkoteplotního STM, kde je mezní tlak 1.10^{-8} Pa. Aparatura má tři hlavní části - vstupní, přípravnou a STM komoru. V zařízení je možná in-situ příprava vzorků a jejich následné studium pomocí metody STM a termodesorpční spektroskopie (TDS). Přesun vzorku mezi jednotlivými pracovními oblastmi v aparatuře je realizován pomocí systému manipulátorů, které zároveň umožňují i výměnu hrotů pro STM bez přerušení UHV. Vstupní komora slouží jako přechodová komora pro vkládání a vyjímání vzorků a hrotů do a z aparatury. Vkládání vzorků a hrotů do aparatury a jejich přesun mezi komorami je zajištěn pomocí lineárního transferu. Z transferu lze vzorek předat v přípravné komoře manipulátoru pro přípravu vzorku a v STM komoře STM manipulátoru. Vstupní komora je čerpána pomocí turbomolekulární vývěvy, která je předčerpána rotační olejovou vývěvou. Její mezní tlak je 1.10^{-5} Pa.

V přípravné komoře jsou umístěny metody určené k přípravě vzorku - iontové dělo, dvojitě vypařovadlo MEBES a systém napouštění pracovních plynů. Dále jsou zde umístěny metody na analýzu vzorku - TDS a Augerova elektronová spektroskopie (AES). Přesun vzorku k jednotlivým metodám je proveden pomocí manipulátoru pro přípravu vzorku, který umožňuje pohyb ve všech třech osách a rotaci kolem vertikální osy manipulátoru. Manipulátor je vybaven ohřevem vzorku a termočlánkem typu K, které jsou instalovány na držáku vzorku. Pro kontrolu depoziční rychlosti je na manipulátoru instalován křemenný krystal (QCM). Manipulátor lze pomocí tekutého dusíku chladit až na teplotu 80 K. Přípravná komora je čerpána pomocí iontově sorpční, titanové sublimační a turbomolekulární vývěvy, která je předčerpána "scroll" vývěvou. Mezní tlak je 1.10^{-8} Pa.

V komoře STM se nachází nízkoteplotní STM. Komora je vybavena dvojicí manipulátorů. Jeden manipulátor pohybuje vertikálně s úložištěm nástrojů pro STM. Druhý manipulátor slouží k obsluze úložiště, k přebírání vzorku z transferu, k jeho zakládání do STM a k výměně hrotu v STM. Komora STM je čerpána pomocí iontově sorpční a titanové sublimační vývěvy. Mezní tlak je 1.10^{-8} Pa.

V aparatuře je instalováno nízkoteplotní STM typu Beetle s komerční měřicí hlavou zakoupenou od firmy SpS Createc, GmbH, SRN.

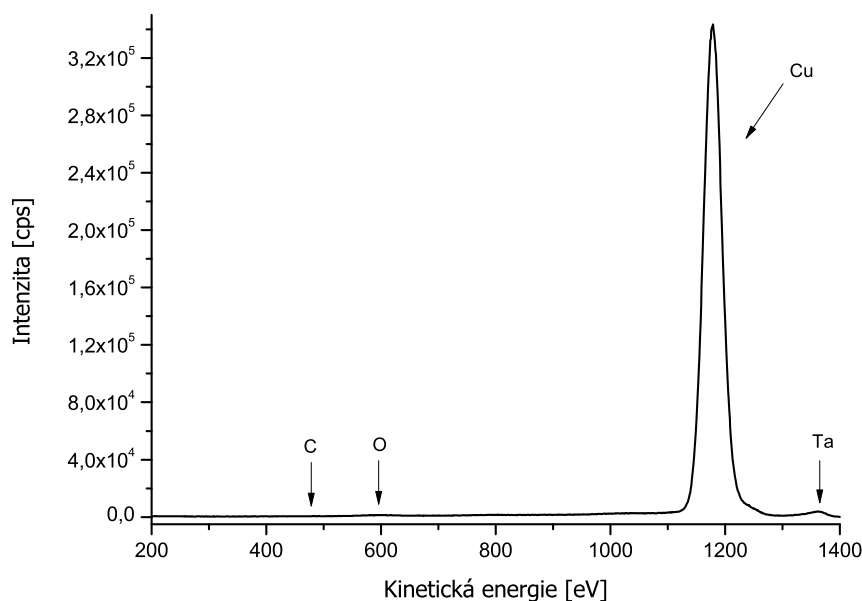
3. Čistý povrch Cu(110)

V této práci byl jako substrát použit monokrystal Cu(110) zakoupený od firmy MaTeck. Jeho průměr je 1 cm, tloušťka 1 mm a čistota 99,999 %.

Na povrch vzorku při jeho přenášení na vzduchu naadsorbují nečistoty (kyslík, uhlík, vodní páry), které je třeba odstranit. Čištění vzorku probíhalo Ar^+ bombardem (1 keV) po dobu 30 minut a následným ohřevem na 500 °C. Vždy bylo provedeno několik čistících cyklů, až do ověření čistoty vzorku (pomocí ISS).

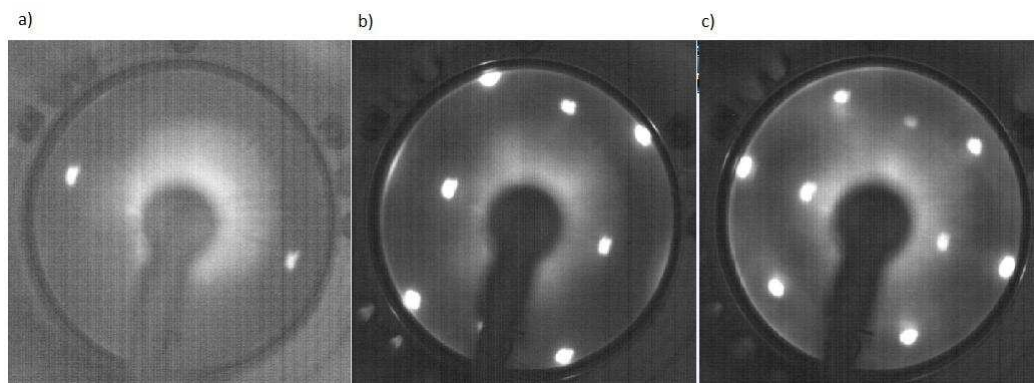
Na XPS spektru vzorku po očištění bylo zřejmé, že došlo k odstranění naadsorbovaných nečistot, nebyly totiž patrné žádné příspěvky od uhlíku a kyslíku.

Na *Obrázku 3.1* můžeme vidět ISS spektrum očištěného povrchu Cu(110). Spektrum kvalitativně odpovídá XPS spektru, navíc zde vidíme nepatrný pík, který odpovídá přítomnosti nečistoty na povrchu. Mohlo by se jednat o tantal, kterým je vzorek v aparatuře přichycen. Ani po několika cyklech čištění nedošlo k úplnému očištění, příspěvek je však zanedbatelný a nejsou patrné žádné dalších nečistoty, proto můžeme brát vzorek jako dostatečně čistý pro další použití.



Obrázek 3.1: ISS spektrum čisté Cu(110)

Struktura povrchu čisté Cu(110) byla pozorována metodou LEED. Získané obrázky jsou uvedeny na *Obrázku 3.2*. Jednotlivé body jsou dobře čitelné a ostré, což vypovídá o kvalitním uspořádání povrchu. Získaná struktura Cu(110) bude označena jako (1x1) a všechny struktury, které na povrchu vzniknou budou uvažovány vzhledem k tomuto uspořádání.



Obrázek 3.2: LEED obrázek čisté Cu(110) při a) 33 eV, b) 71 eV, c) 97 eV

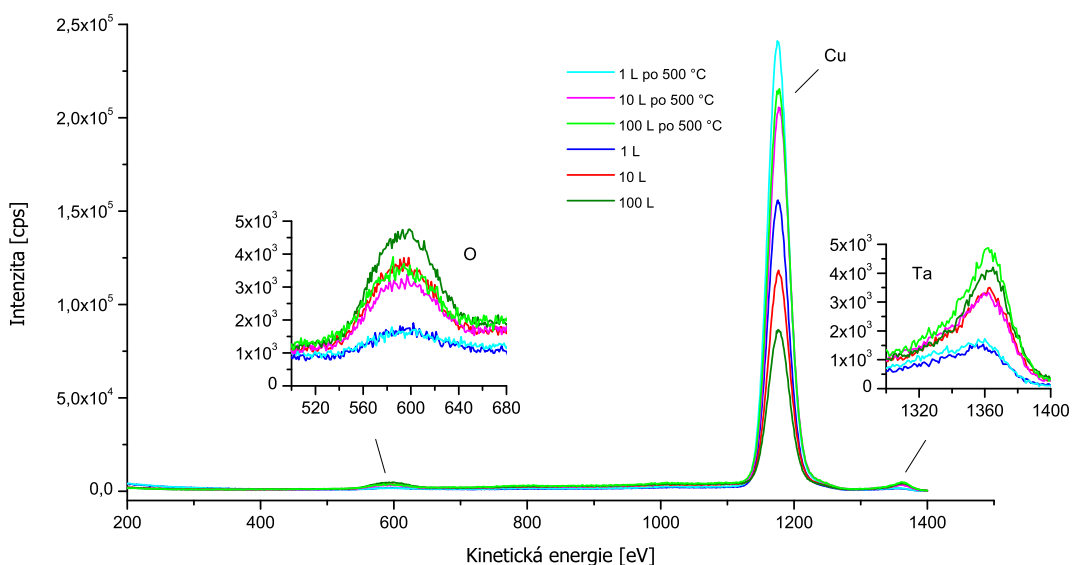
4. Adsorpce kyslíku na Cu(110)

Ke studiu systému O/Cu(110) jsem používala především metodu LEED, ale také metody XPS a ISS. Velikost expozice jsem měřila pomocí programu Pressure Watcher, který byl před použitím zkalibrován na kyslík pomocí hmotnostního spektrometru.

4.1 Expozice 1, 10 a 100 L a následné zahřátí na 500 °C

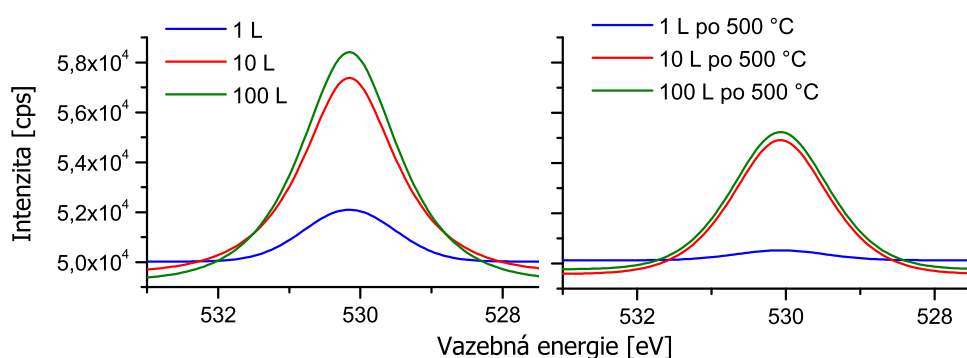
V tomto experimentu jsem substrát za pokojové teploty (24 °C) exponovala postupně 1, 10 a 100 L kyslíku. Poté byl vzorek proměřen, zahřát na 10 minut na teplotu 500 °C a znovu proměřen. Mezi jednotlivými expozicemi byl vzorek vždy očištěn cykly iontového bombardu a ohřevu na 500 °C a další expozice probíhala na čistém substrátu. Expozice 1 a 10 L probíhala při tlaku kyslíku $1 \cdot 10^{-6}$ Pa, expozice 100 L při tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Na *Obrázku 4.1* je vidět ISS spektrum vzorku po expozici 1, 10 a 100 L kyslíku a po zahřátí na 500 °C, části spektra odpovídající kyslíku a ceru jsou pro lepší viditelnost zvětšena. Je zřejmé, že vyšším expozicím kyslíku odpovídá vyšší intenzita kyslíkového píku a menší intenzita měděného píku. Je také vidět, že došlo pro všechny expozice po zahřátí vzorku na 500 °C k nárůstu příspěvku mědi a k úbytku kyslíku, dochází tedy k jeho desorpci. Také je vidět, že se příspěvek ceru zvětšuje s velikostí expozice kyslíkem a také je nepatrně vyšší po zahřátí na 500 °C, to bude nejspíše dáno tím, že kyslík ovlivňuje difuzi ceru z hlubších vrstev vzorku a podobně při zahřátí se cer dostává na povrch. Malý příspěvek kyslíku v ISS spektrech je dán malým účinným průřezem kyslíku.



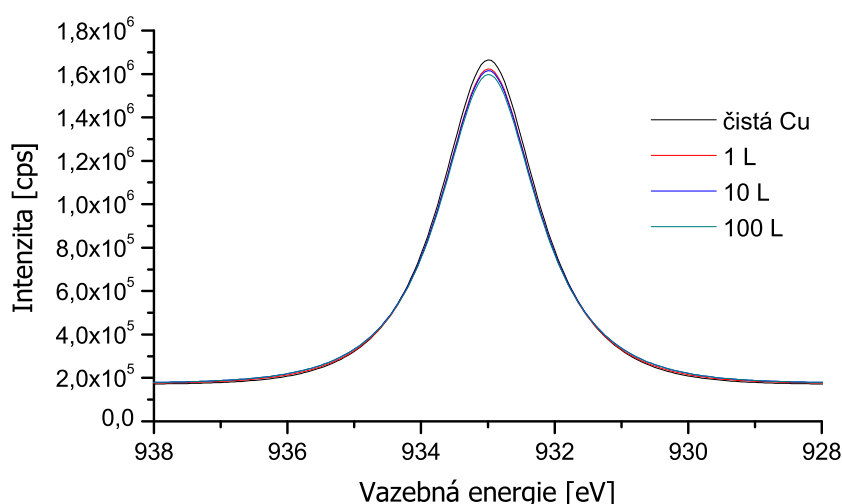
Obrázek 4.1: ISS spektrum vzorku po expozici 1, 10 a 100 L kyslíku a po zahřátí na teplotu 500 °C

Na *Obrázku 4.2* jsou uvedena XPS spektra O 1s. Kvalitativní výsledky jsou stejné jako z ISS spekter, je ale také zřejmé, že při expozici kyslíkem ani po zahřátí na teplotu 500 °C nedošlo k posuvu polohy maxima kyslíkového píku ani k výrazné změně jeho tvaru. Vazebná energie píků O 1s hladiny je 530,2 eV, což podle článku [39] odpovídá kyslíku adsorbovanému na mědi. Vazebné energie O 1s hladiny z CuO (529,6 eV) a Cu₂O (530,3 eV) jsou velmi blízko u píku adsorbovaného kyslíku, podle O 1s se tedy nedá jednoznačně určit, v jakém chemickém stavu se kyslík na povrchu vyskytuje. Nicméně z XPS spekter je zřejmé, že při různých velikostech expozice kyslíkem ani při zahřívání ke změně chemického stavu kyslíku nedochází. Na oxidaci mědi by však poukazovala změna ve tvaru spektra Cu.



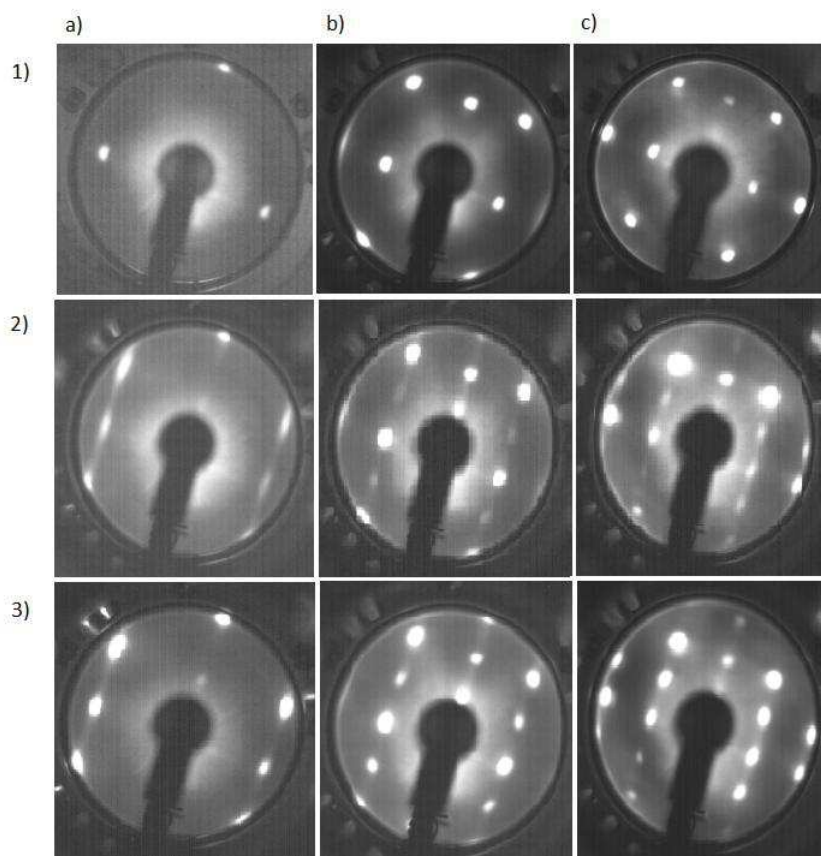
Obrázek 4.2: XPS spektrum O 1s po expozici 1, 10 a 100 L kyslíku a po zahřátí na 500 °C

Na *Obrázku 4.3* je vidět, že je v XPS spektrech pík mědi po expozici kyslíkem stále na stejné vazebné energii a má stejný tvar jako před expozicí (933,0 eV), chemický stav mědi se tedy po expozici kyslíkem nemění, nedochází k oxidaci mědi. Po zahřátí na 500 °C nebyly pozorovány žádné kvalitativní změny, proto tato spektra neuvádím.



Obrázek 4.3: XPS spektrum Cu 2p čisté Cu a po expozici 1, 10 a 100 L kyslíku

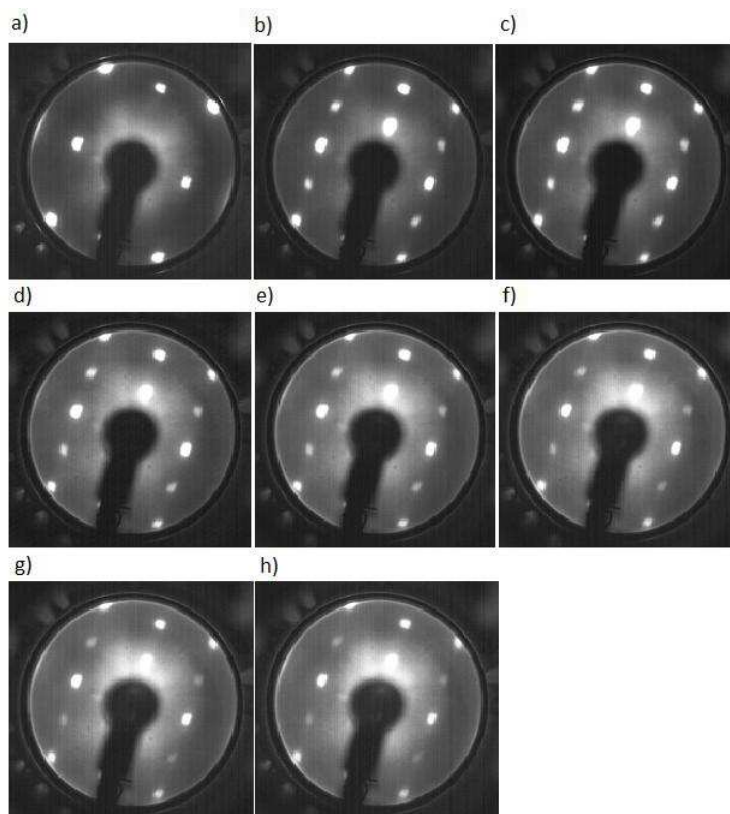
Na *Obrázku 4.4* jsou uvedeny LEED obrázky vzorku po expozici 1 a 10 L. Obrázky pro expozici 100 L vypadaly téměř shodně jako pro 10 L. Obrázce po zahřátí na 500 °C se nijak kvalitativně neliší od obrázků před zahřátím, proto je neuvádím. Na obrázcích po expozici 1 L je vidět přítomnost čar, které vznikají díky tomu, že při malém pokrytí povrchu vzorku kyslíkem je uspořádání v jednom směru výraznější. Po expozici 10 L kyslíku čáry mizí a jsou nahrazeny ostrými body, což ukazuje na zvětšení pokrytí povrchu vzorku kyslíkem. Pro všechny tři hodnoty expozice je povrchová rekonstrukce mědi kyslíkem (2x1).



Obrázek 4.4: LEED obrázky vzorku 1) před expozicí, 2) po expozici 1 L, 3) po expozici 10 L kyslíku změřené při energiích a) 33 eV, b) 71 eV, c) 97 eV

4.2 Expozice 500 L kyslíku a studium teplotní stability

V tomto experimentu byl očištěný povrchu Cu(110) za pokojové teploty (30 °C) exponován 500 L kyslíku při tlaku kyslíku 10^{-4} Pa. Poté byl metodou LEED studován vývoj rekonstrukce povrchu kyslíkem při zahřívání substrátu na dobu 10 minut postupně na 100, 200, 300, 400, 500 a 600 °C. Metody XPS a ISS nebyly v tomto experimentu použity, neboť tento experiment byl zaměřený na studium rekonstrukce povrchu kyslíkem. Výsledky jsou uvedeny na *Obrázku 4.5*. Je vidět, že po expozici 500 L kyslíku došlo k tvorbě rekonstrukce (2x1), která je teplotně stabilní až do nejvyšší použité teploty 600 °C. To odpovídá výsledkům z [39] (obr. 7), kde bylo zjištěno, že pokud byla expozice kyslíkem prováděna při pokojové teplotě a pokrytí kyslíkem bylo menší než 0,5 (odpovídá tvorbě rekonstrukce (2x1)), při ohřevu na teploty do 800 K nedochází k desorpci kyslíku, tedy ani ke změně pokrytí a rekonstrukce kyslíkem se nemění.



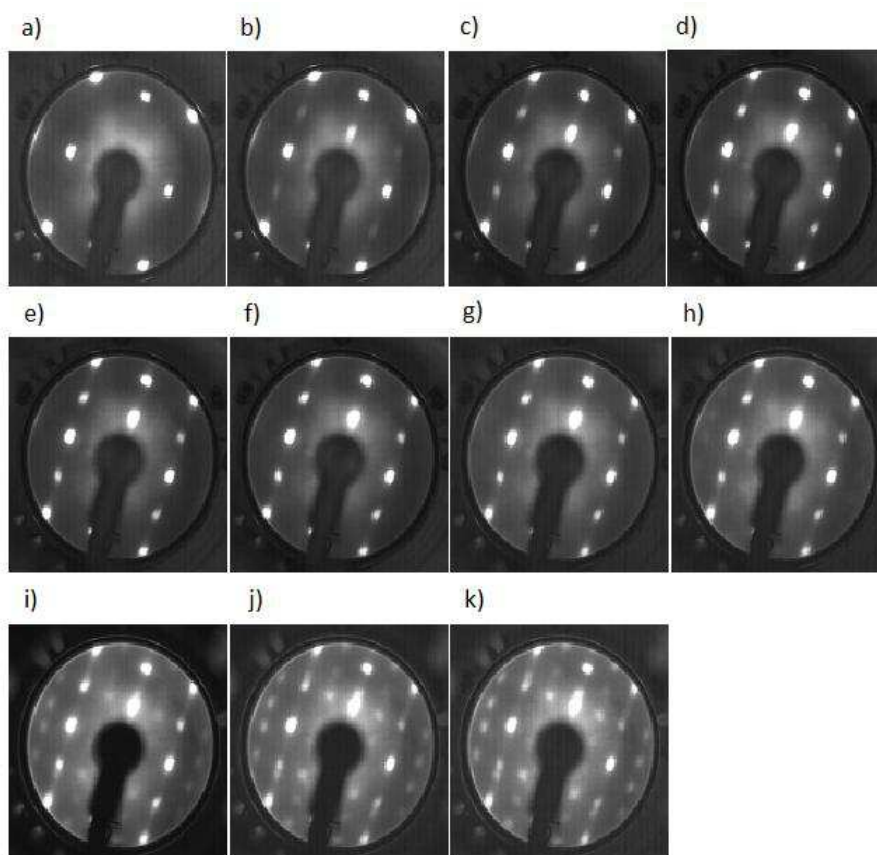
Obrázek 4.5: LEED obrázky vzorku při 71 eV a) čistého substrátu, b) po expozici 500 L kyslíku, c) po zahřátí na 100 °C d) po 200 °C, e) po 300 °C, f) po 400 °C, g) po 500 °C, h) po 600 °C

4.3 Expozice kyslíkem 1 - 70 000 L

Tento experiment se zabýval studiem závislosti kyslíkové rekonstrukce na velikosti expozice substrátu kyslíkem. Ke studiu byla použita pouze metoda LEED.

Očištěný substrát Cu(110) byl exponován kyslíkem při pokojové teplotě (30 °C). Tlak kyslíku během expozice byl u 1 - 1 000 L 10^{-4} Pa, u 5 000 - 10 000 L $5 \cdot 10^{-4}$ Pa a u 50 000 - 70 000 L $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Mezi jednotlivými expozicemi nebyl vzorek čištěn, každá vyšší expozice kyslíkem byla vytvořena připuštěním kyslíku k již existující expozici.

Získané LEED obrázky jsou uvedeny na *Obrázku 4.6*. Na obrázcích je vidět postupný přechod rekonstrukce kyslíkem od (2x1) ke kombinované rekonstrukci (2x1)+c(6x2). Kombinovaná rekonstrukce se začíná slabě objevovat při 1000 L - viz. g) (na obrázcích je horší rozlišení než na obrazovce aparatury LEED během experimentu, proto nejsou body rekonstrukce c(6x2) dobře znatelné), což odpovídá výsledkům již dříve publikovaných experimentů [29], [30]. Na rozdíl od těchto prací však v mém experimentu nedošlo k tvorbě čisté rekonstrukce c(6x2) ani při 70 000 L, přičemž v citovaných pracích došlo k její tvorbě již při 50 000 L. Tento rozdíl může být dán tím, že v citovaných člancích připravovali systém O/Cu(110) expozicí na očištěný substrát, zatímco v této práci docházelo k postupnému připuštění kyslíku.



Obrázek 4.6: LEED obrázky vzorku při 71 eV a) čistého substrátu, b) 1 L, c) 5 L d) 10 L, e) 50 L, f) 100 L, g) 1 000 L, h) 5 000 L, i) 10 000 L, j) 50 000 L, k) po 70 000 L expozici kyslíkem

5. Příprava a studium ostrůvkové vrstvy $\text{CeO}_2/\text{Cu}(110)$

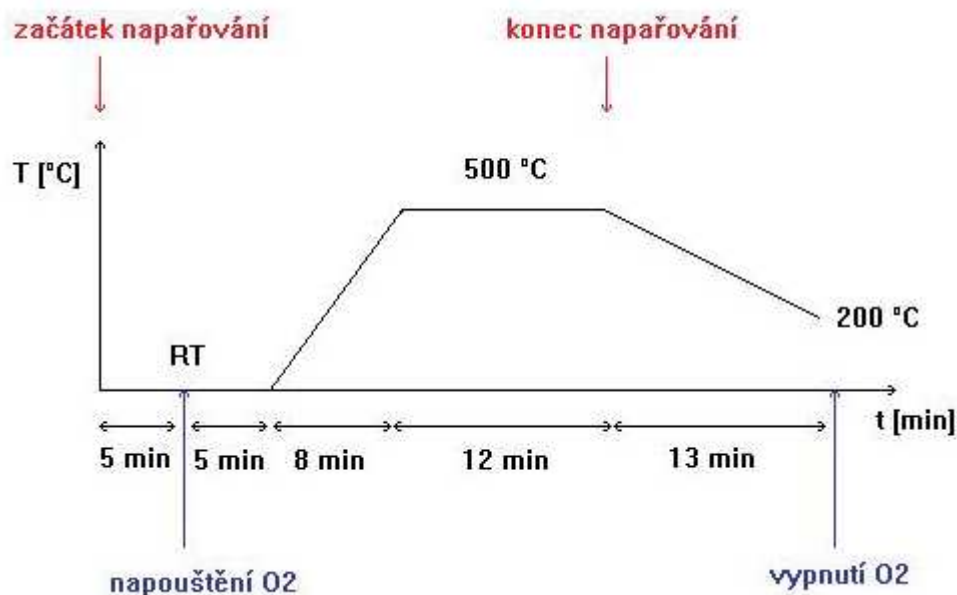
5.1 Příprava vzorku

V této části práce se zabývám přípravou a studiem systémů $\text{CeO}_2/\text{Cu}(110)$. Vrstvy jsou připravovány napařováním čistého ceru v kyslíkové atmosféře (tzv. reaktivním napařováním).

Před samotným napařováním ceru bylo cerové napařovadlo 5 minut odplyňováno při emisním proudu $I_m = 21,5$ mA. Připravené vrstvy poté vznikly napařováním ceru při emisním proudu 21,5 mA v několika krocích (uvedeno na *Obrázku 5.1*):

1. napařování při pokojové teplotě a ve zbytkové atmosféře po dobu 5 minut
2. napařování při pokojové teplotě a v kyslíkové atmosféře o tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa po dobu 5 minut
3. napařování při postupném zvyšování teploty vzorku na 500 °C a v kyslíkové atmosféře o tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa po dobu 8 minut
4. napařování při teplotě vzorku 500 °C a v kyslíkové atmosféře o tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa po dobu 12 minut
5. chladnutí vzorku na 200 °C v kyslíkové atmosféře o tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa po dobu 13 minut

Celková doba napařování byla 30 minut. Tloušťka vrstvy oxidu ceru spočítaná pomocí vztahu (1.3) byla $6,8$ Å. Celková expozice kyslíkem byla $855,2$ L.

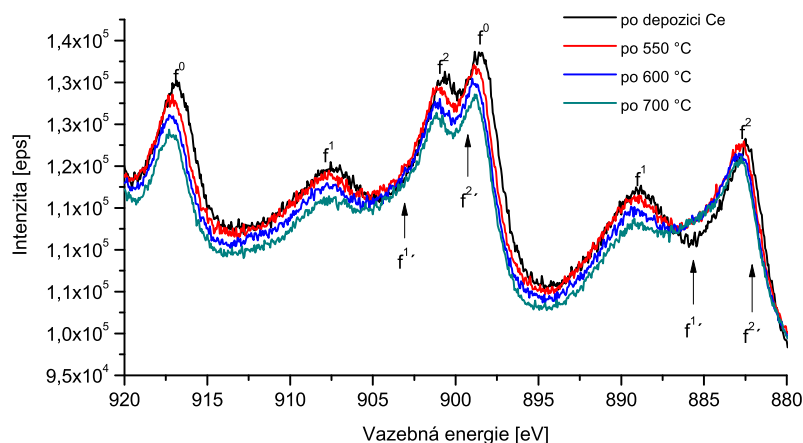


Obrázek 5.1: Schématický obrázek průběhu přípravy vrstvy CeO_2

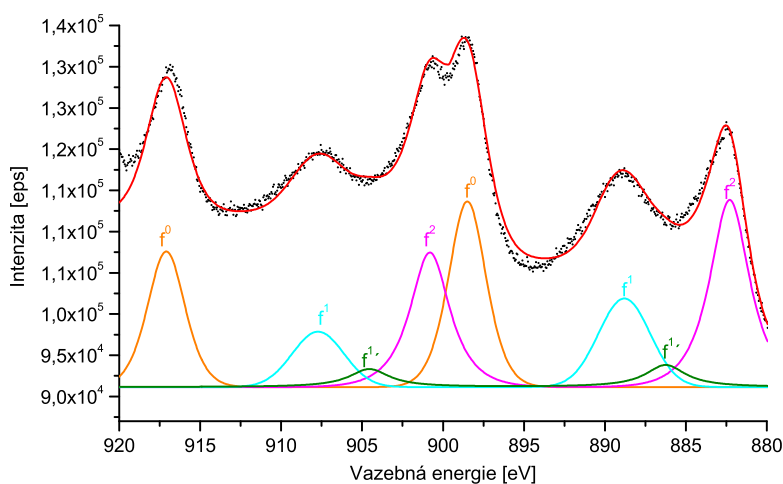
5.2 Měření na XPS, LEED a ISS

Systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(110)$ byl proměřen metodami XPS, LEED a ISS. Poté proběhlo jeho zahřátí postupně na teploty 550, 600 a 700 °C na dobu 10 minut a po každém ohřevu byl systém proměřen znova.

Na *Obrázku 5.2* jsou uvedena XPS spektra hladiny Ce 3d vzorku před zahřátím a po zahřátí na 550, 600 a 700 °C. Je vidět, že při zahřívání docházelo postupně ke stále větší redukci CeO_2 na Ce_2O_3 (zvyšování příspěvků $f^{1'}$ a $f^{2'}$ a zmenšování píků f^0 , f^1 a f^2). Jak je vidět na *Obrázku 5.3*, kde jsou zobrazeny nafitované komponenty spektra, je vrstva CeO_x částečně redukována již před zahříváním, po depozici ceru. Redukce je ale velmi malá, což se na spektru projevuje vznikem píku $f^{1'}$, ale nepatrným příspěvkem píku $f^{2'}$ (není na spektru uveden). Na povrchu vzorku je tedy vrstva CeO_2 , která se s teplotou postupně redukuje na Ce_2O_3 .

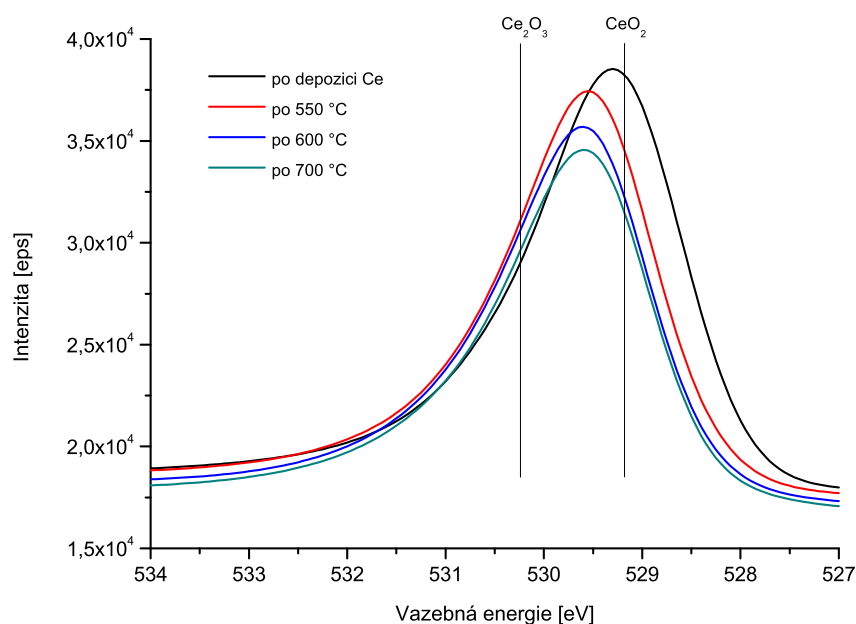


Obrázek 5.2: XPS spektrum hladiny Ce 3d CeO_x před a po zahřátí na 550, 600 a 700 °C



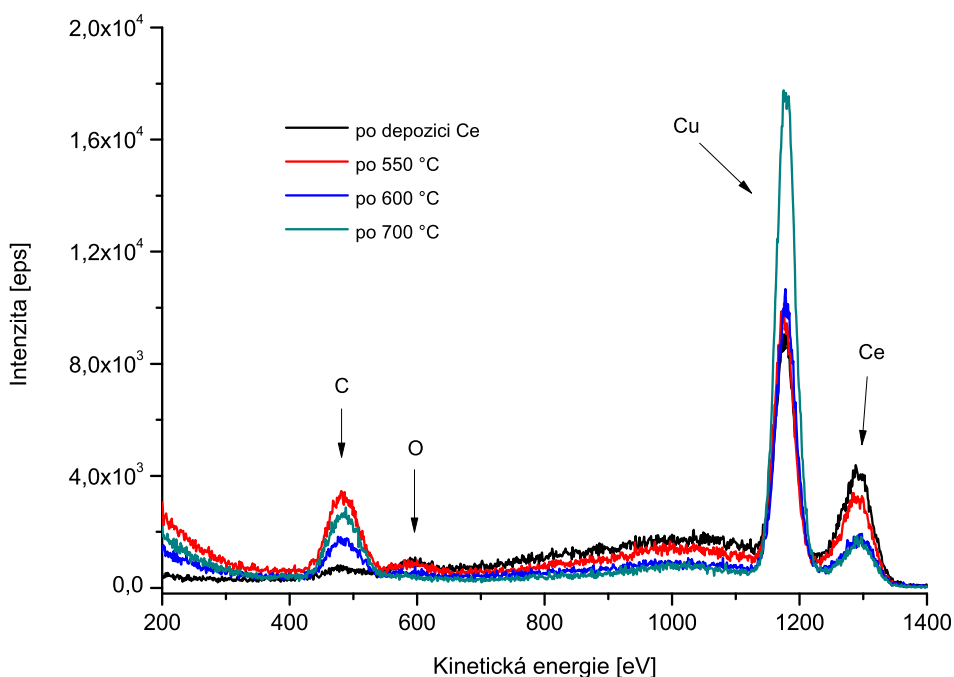
Obrázek 5.3: XPS spektrum hladiny Ce 3d CeO_x po nadeponování ceru

Na *Obrázku 5.4* jsou uvedena XPS spektra hladiny O 1s před zahřátím a po zahřátí na 550, 600 a 700 °C. Je zřejmé, že se s rostoucí teplotou zmenšuje intenzita příspěvku kyslíku, což může znamenat, že dochází k tvorbě ostrůvkové struktury nebo k desorpci kyslíku. Kyslíkový pík se skládá ze 2 příspěvků oxidů CeO_2 (529,2 eV) a Ce_2O_3 (530,3 eV). Je zřejmé, že s rostoucí teplotou dochází ke zmenšování příspěvku z CeO_2 a zvětšování příspěvku z Ce_2O_3 , což se projevuje posuvem maxima kyslíkového píku. Je tedy opět zřejmé, že dochází k redukcí.



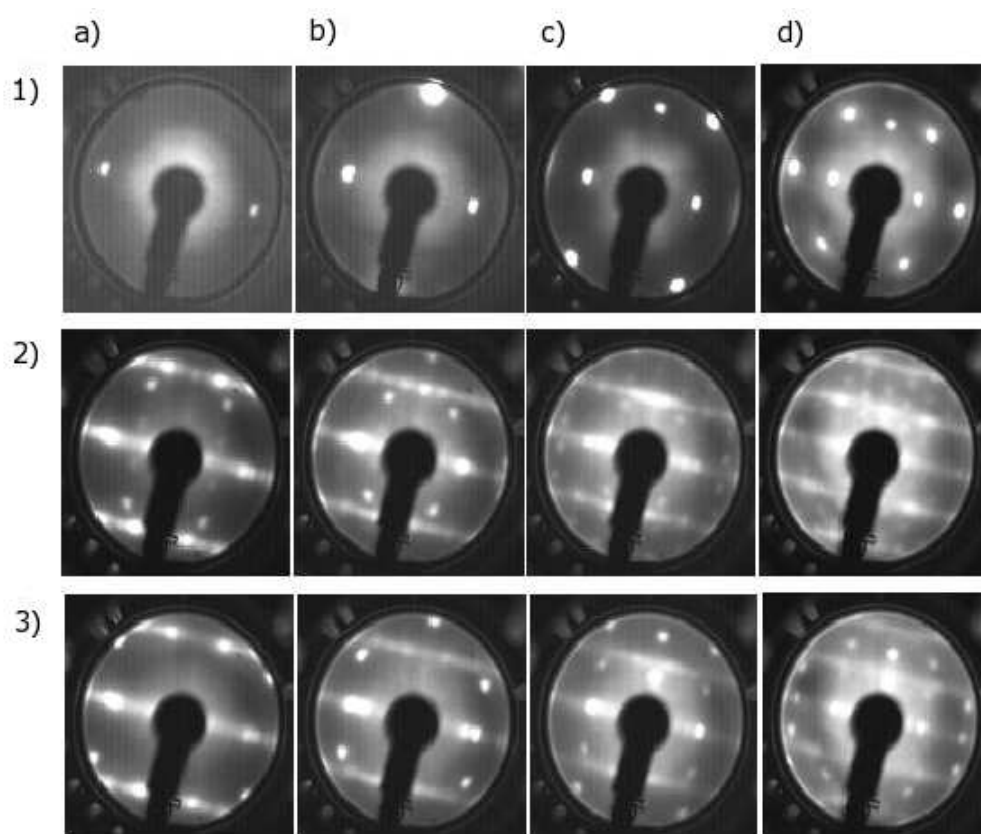
Obrázek 5.4: XPS spektrum hladiny O 1s CeO_x před a po zahřátí na 550, 600 a 700 °C

Na *Obrázku 5.5* jsou uvedena ISS spektra vzorku před zahřátím a po zahřátí na jednotlivé teploty. Výrazný příspěvek mědi po depozici ceru ukazuje na nespojitost vzniklé vrstvy a tvorbu ostrůvků. Je zřejmé, že po zahřátí na 550 °C došlo k zanesení povrchu vzorku uhlíkem. Je poté ale záhadou, proč při zahřátí na teplotu 600 °C příspěvek uhlíku ubývá a při dalším zahřívání na teplotu 700 °C se opět zvyšuje. Je možné, že při napouštění aparatury heliem pro měření metodou ISS došlo ke kontaminaci zbytkové atmosféry vzduchem z rozvodu plynů. Na ISS spektrech je také vidět stále větší přírůstek příspěvku mědi a úbytek ceru a kyslíku při zahřívání. To odpovídá postupnému odhalování měděného substrátu a snižování pokrytí povrchu ostrůvky oxidu ceru, které je zřejmě spojeno s růstem jejich výšky.

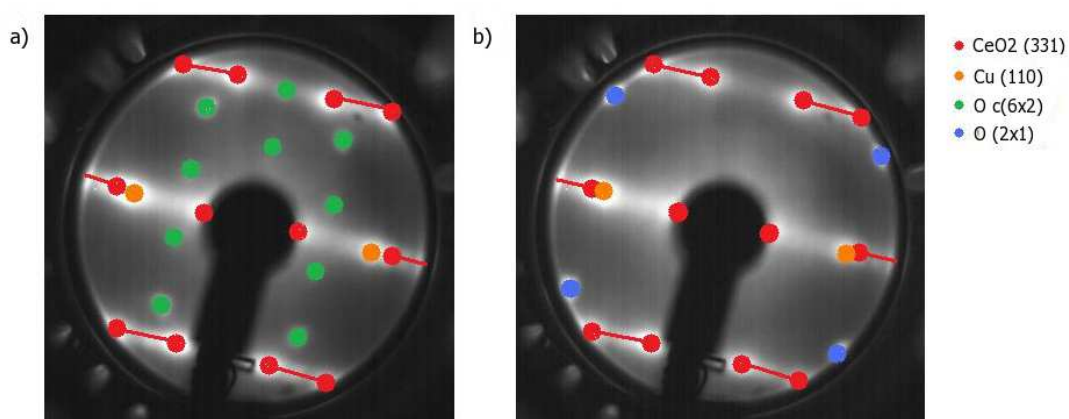


Obrázek 5.5: ISS spektrum vrstvy CeO_x po depozici Ce a po zahřátí na 550, 600 a 700 °C

Na *Obrázku 5.6* uvádím LEED obrázky připravené vrstvy CeO_x před a po zahřátí na 550 °C, LEED obrázky vrstvy po zahřátí na vyšší teploty neuvádím, neboť nedošlo k žádným kvalitativním změnám. Detail LEED obrázků při 33 eV spolu s interpretací jednotlivých bodů uvádím na *Obrázku 5.7*. Uvedené LEED obrázky vrstvy můžeme porovnat s LEED obrázky vrstvy CeO_x připravené a prostudované v rámci bakalářské práce [24], která měla podobnou tloušťku (7,3 Å), byla stejně jako tato vrstva nespojitá a měla kvalitativně stejný chemický stav (částečně redukováná vrstva). Porovnáním se dá zjistit, že je část LEED obrázků stejná, to je část odpovídající bodům čisté Cu(110) a bodům $\text{CeO}_2(331)$. Body navíc, které se objevují u vrstvy po depozici jsou body odpovídající některé rekonstrukci způsobené adsorpcí kyslíku na měděném substrátu. Porovnáním s výsledky kapitoly 4.3 je zřejmé, že se jedná o čistou rekonstrukci c(6x2). Podle článku [30] i podle výsledků kapitoly 4.3 by měl kyslík při expozici 855,2 L na povrchu Cu(110) tvořit čistou rekonstrukci (2x1) a čistá rekonstrukce c(6x2) by se měla začít tvořit až při expozici kyslíku větší než 70 000 L. Znamená to tedy, že přítomnost ceru na povrchu mědi výrazně ovlivňuje uspořádání kyslíku na substrátu Cu(110). Dochází k tzv. spilloveru, kdy vrstva ceru způsobuje disociaci O_2 a následné "přelití" atomárního kyslíku na měděnou podložku, u které dojde k oxidaci (popsáno např. v [25]). Po zahřátí vrstvy CeO_x na teplotu 550 °C došlo ke změně rekonstrukce kyslíku z c(6x2) na rekonstrukci (2x1), která se nemění i při zahřátí na vyšší teploty (600 a 700 °C).



Obrázek 5.6: LEED obrázky 1) čistého Cu, 2) po depozici Ce, 3) po zahřátí na 550 °C, a) při 33 eV, b) 50 eV, c) 71 eV, d) 119 eV



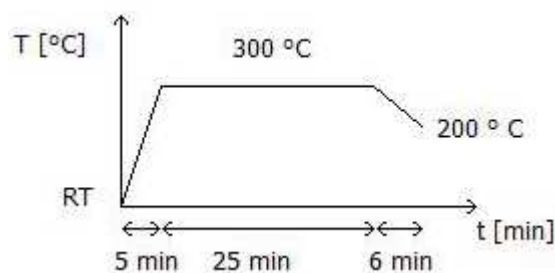
Obrázek 5.7: LEED obrázky při 33 eV a) po depozici Ce, b) po zahřátí na 550 °C

6. Příprava a studium spojitě vrstvy $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$

6.1 Příprava vzorku

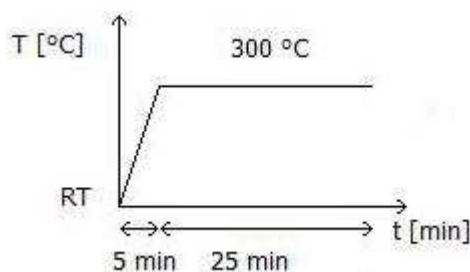
V tomto experimentu jsem studovala systém $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ připravený napařením ceru ve zbytkové atmosféře na povrch předexponovaný kyslíkem. Příprava systému probíhala ve 2 fázích - expozice čistého substrátu kyslíkem a napaření ceru ve zbytkové atmosféře.

Expozice vzorku kyslíkem byla provedena při tlaku kyslíku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa a probíhala v několika krocích, jak je uvedeno na *Obrázku 6.1*. Nejdříve probíhala expozice substrátu kyslíkem 5 minut při postupném zahřívání vzorku na teplotu 300°C , poté byl vzorek 25 minut držen na teplotě 300°C a nakonec probíhala expozice po dobu 6 minut za postupného chladnutí vzorku na teplotu 200°C . Celková expozice substrátu kyslíkem je 831 L.



Obrázek 6.1: Schématický obrázek průběhu expozice kyslíkem

Poté byl na vzorek napařen čistý cer. Průběh depozice je uveden na *Obrázku 6.2*. Napařování ceru probíhalo ve zbytkové atmosféře ($3 \cdot 10^{-7}$ Pa) nejdříve 5 minut při postupném zahřívání vzorku na 300°C a poté 25 minut při teplotě 300°C . Vzniklá vrstva CeO_x má tloušťku $6,1 \text{ \AA}$ (spočítáno podle vzorce 1.3).



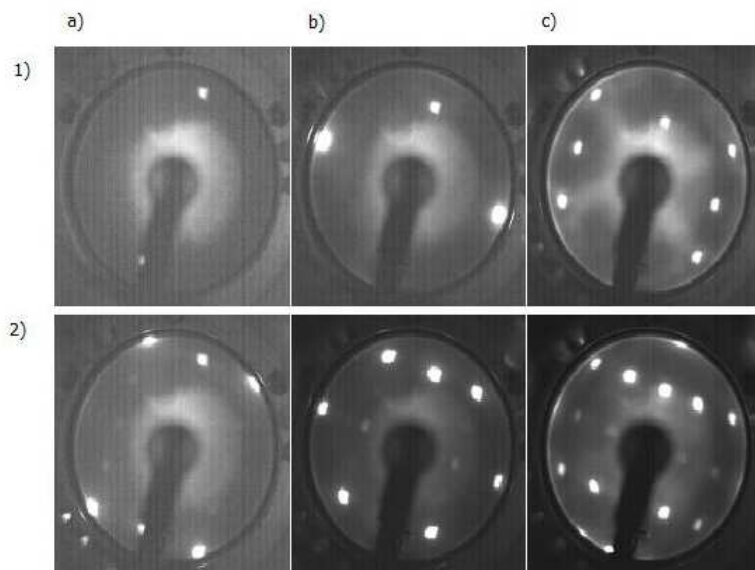
Obrázek 6.2: Schématický obrázek průběhu depozice ceru

Systém $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ byl zkoumán pomocí metod XPS, XPD, ISS, LEED a STM.

6.2 Měření na XPS, LEED a ISS

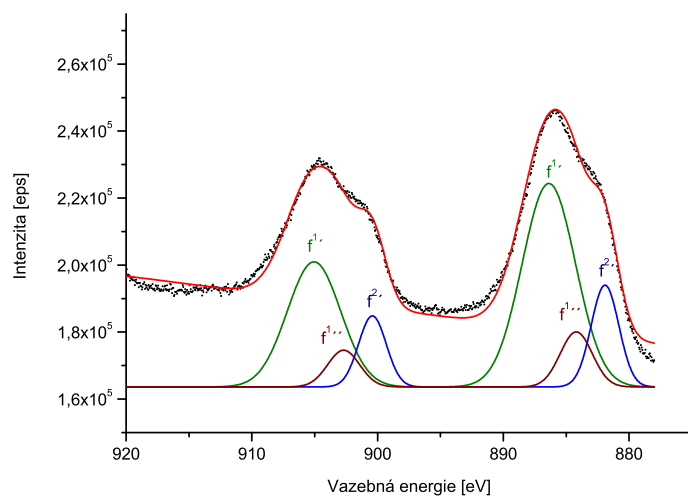
System $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ byl proměřen metodami XPS, LEED a ISS. Poté proběhlo jeho zahřátí postupně na teploty 400, 500, 600 a 700 °C na dobu 10 minut a po každém ohřevu byl systém proměřen znova.

Na *Obrázku 6.3* jsou uvedeny LEED obrázky vzorku po jeho exponování kyslíkem. Na povrchu $\text{Cu}(110)$ vznikla kombinace rekonstrukcí (2x1) a c(6x2), přičemž body rekonstrukce (2x1) jsou na LEED obrázcích mnohem znatelnější, výskyt této rekonstrukce tedy na povrchu převažuje.

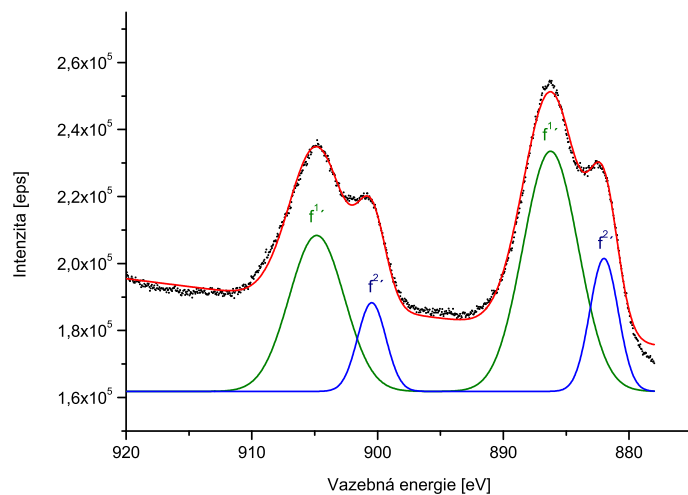


Obrázek 6.3: LEED obrázky 1) čistého Cu, 2) Cu po expozici O, a) při 33 eV, b) 50 eV, c) 87 eV

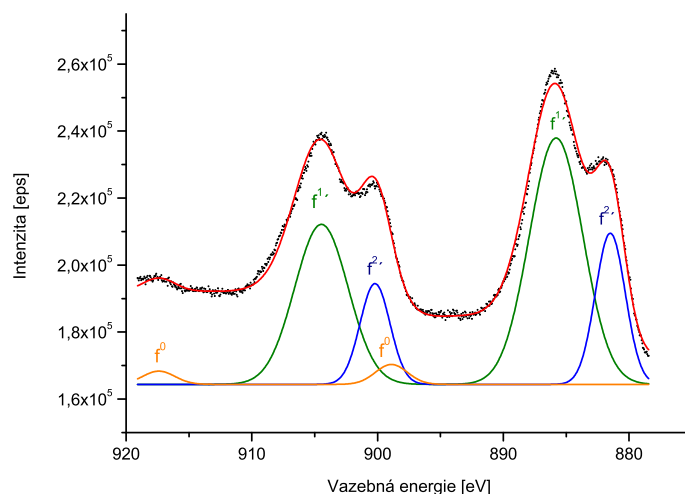
Na *Obrázcích 6.4, 6.5 a 6.6* jsou uvedena XPS spektra Ce 3d hladiny po nadeponování ceru a po zahřátí na 400 a 500 °C. Na obrázcích je vidět, že se těsně po nadeponování ceru na povrchu vyskytuje jednak kovový cer (pík $f^{1'}$) ale také troj-vazný cer Ce^{3+} (dublety $f^{1'}$ a $f^{2'}$), odpovídající vazbě s kyslíkem. Po zahřátí na 400 °C dochází k zoxidování kovového ceru, na spektrech mizí příspěvek kovového ceru a je vidět pouze příspěvek ceru Ce^{3+} . Po zahřátí na 400 °C tedy dostáváme čistý systém $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Cu}(110)$. Interakce ceru s mědí byla na základě již publikovaných dat vyloučena, podle [40] bychom pozorovali pík s maximem na energii 905,0 eV. Po zahřátí na teplotu 500 °C se začínají objevovat nepatrné příspěvky čtyř-vazného ceru Ce^{4+} (dublet f^0 a nepatrné příspěvky f^1 a f^2). Dochází tedy k další oxidaci ceru. Při vyšších teplotách (600 a 700 °C) dochází k ještě větší oxidaci ceru a tím k výraznějšímu nárůstu CeO_2 a úbytku Ce_2O_3 .



Obrázek 6.4: XPS spektrum Ce 3d hladiny systému $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ po nadeponování ceru



Obrázek 6.5: XPS spektrum Ce 3d hladiny systému $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ po zahřátí na 400 °C



Obrázek 6.6: XPS spektrum Ce 3d hladiny systému $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ po zahřátí na 500 °C

Na *Obrázku 6.7* je vidět tvar XPS spekter O 1s hladiny vzorku po expozici kyslíkem, po nadeponování ceru a po ohřevu na 400 , 500 , 600 a 700 °C . Kyslíkový pík se v tomto případě skládá ze tří příspěvků - z kyslíku z oxidů CeO_2 ($529,2\text{ eV}$) a Ce_2O_3 ($530,3\text{ eV}$) a z dalšího příspěvku, který je pravděpodobně z vody naadsorbované na povrchu oxidu ceru ($532,0\text{ eV}$), viz. [41].

Po naadsorbování kyslíku se ve spektrech objevil pík, který je kombinací dvou píků na energiích $530,1$ a $530,5\text{ eV}$. To pravděpodobně odpovídá kyslíku naadsorbovanému ve dvou odlišných adsorpčních pozicích.

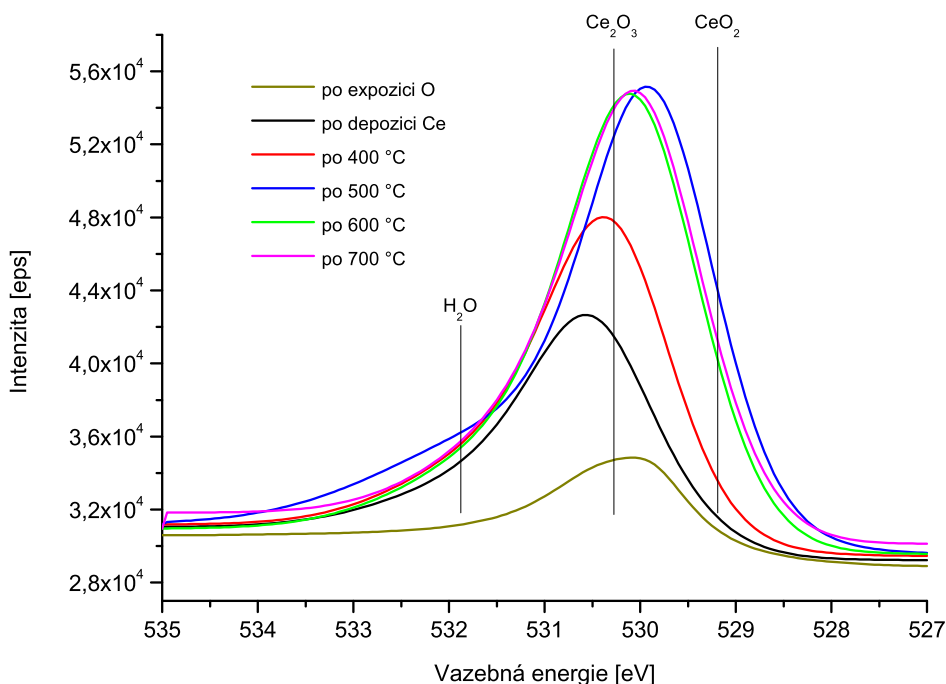
Po depozici ceru pozorujeme pík na energii $530,6\text{ eV}$, který je pravděpodobně dán složením více složek - píku Ce_2O_3 ($530,3\text{ eV}$), příspěvku kyslíku adsorbovaného na mědi ($530,5\text{ eV}$) a příspěvku vody ($532,0\text{ eV}$). Po depozici ceru tedy cer vytváří s naadsorbovaným kyslíkem oxid Ce_2O_3 . Pravděpodobně se na povrchu oxidu ceru naadsorbovává nepatrné množství vody. Je také vidět, že došlo ke zvětšení celkové intenzity příspěvku kyslíku, což je pravděpodobně dáno tím, že je cer velmi reaktivní a po depozici reaguje s kyslíkem, který zůstal po expozici přítomný ve zbytkové atmosféře, zachytává ho a tvoří s ním oxid.

Po zahřátí na teplotu 400 °C dochází ke zvětšení píku odpovídajícímu Ce_2O_3 , dochází tedy k další oxidaci ceru na Ce_2O_3 . Zvětšení kyslíkového píku může být dáno tím, že dochází k dalšímu zachytu kyslíku ze zbytkové atmosféry na povrchu ceru a nebo může docházet k difúzi ceru do vrstvy a k jeho interakci s kyslíkem. Při zahřátí na teplotu 500 °C dochází k výrazné změně. Kyslíkový pík se posouvá k nižším vazebným energiím, což odpovídá vzniku oxidu CeO_2 . Také je vidět nárůst píku na energii, která pravděpodobně odpovídá vodě. Vzhledem k tomu, že voda desorbuje při mnohem nižších teplotách, nemůže se jednat o vodu, která by byla naadsorbovaná na držáku vzorku či jiných částech aparatury. Je možné, že došlo během měření metodou ISS ke kontaminaci vodními parami, které poté naadsorbovaly na povrch vzorku. Opět došlo k výraznému zvětšení celkové intenzity kyslíkového příspěvku, což je dáno stejným jevem jako při teplotě 400 °C , navíc může docházet při adsorpci vody k její disociaci a následné oxidaci cerové vrstvy. Pro přesnější výsledky by bylo třeba experiment opakovat na aparatuře,

kde bude zaručena dostatečná čistota vakua.

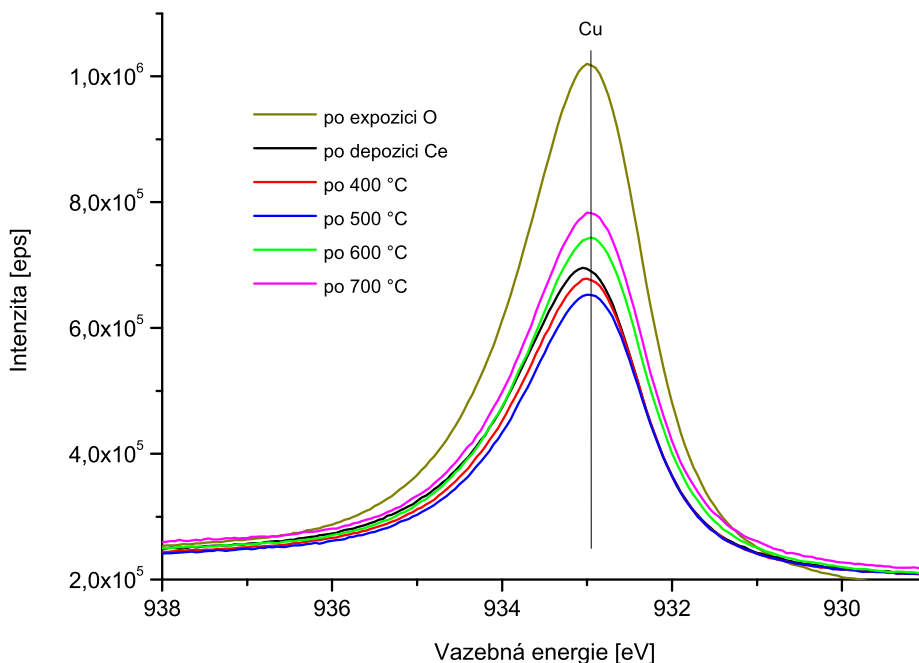
Při zahřátí na teplotu 600 °C dochází k mírnému posuvu vazebné energie (o 0,1 eV) kyslíkového píku k vyšším energiím, což pravděpodobně odpovídá mírnému nabíjení vrstev oxidu ceru spojenému se změnou struktury. Je také zřejmý výrazný úbytek píku odpovídajícího vodě, došlo tedy k její desorpci.

Při zahřátí na teplotu 700 °C nedochází k žádným výrazným kvalitativním změnám v kyslíkovém spektru.



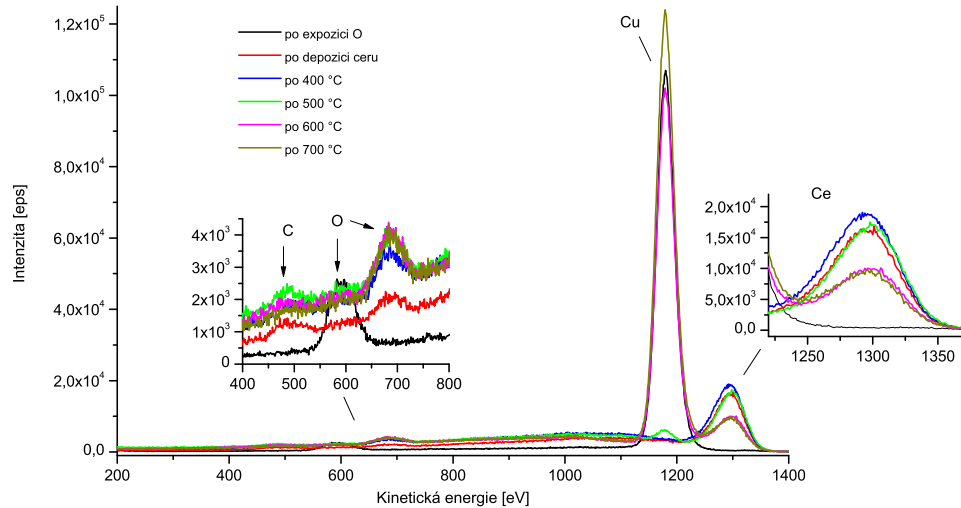
Obrázek 6.7: XPS spektrum O 1s hladiny systému CeO_x/Cu(110) po expozici kyslíkem, po depozici ceru a po ohřevu na 400, 500, 600 a 700 °C

Na *Obrázku 6.8* je vidět tvar XPS spekter Cu 2p hladiny vzorku po expozici kyslíkem, po nadeponování ceru a po ohřevu na 400, 500, 600 a 700 °C. Po expozici kyslíkem, depozici ceru ani po ohřevu nedošlo k žádnému posuvu vazebných energií měděného píku, což znamená, že nedochází ke vzniku slitiny mědi s cerem (pozorovali bychom posunutí píku Cu 2p o 0,3 eV k vyšším energiím - viz. [42]). Také nebyly pozorovány tzv. shake-up píky odpovídající vzniku oxidů mědi, nedochází tedy ke změně jejího chemického stavu nebo k těmto jevům dochází v tak nepatrné míře, že je není možné pozorovat. Úbytek intenzity měděného píku po expozici kyslíkem a po depozici ceru je dán jejím překrytím naadsorbovanými a nadeponovanými atomy. Úbytek tohoto píku po zahřátí na 400 a 500 °C je možné vysvětlit vyhlazováním vrstvy oxidu ceru. Po zahřátí na 600 a 700 °C dochází ke zvýšení příspěvku mědi, což je dáno odkrýváním měděného substrátu a postupné ztrátě spojitosti vrstvy.



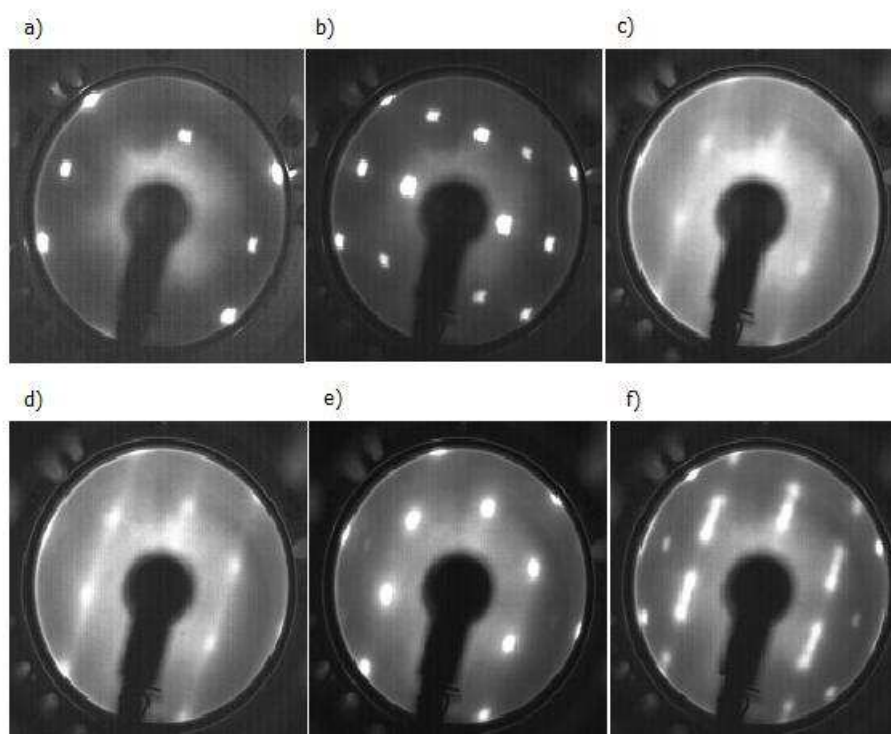
Obrázek 6.8: XPS spektrum Cu 2p hladiny systému $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ po expozici kyslíkem, po depozici ceru a po ohřevu na 400, 500, 600 a 700 °C

Na *Obrázku 6.9* je uvedeno ISS spektrum vzorku po expozici povrchu kyslíkem, po nadeponování ceru a po ohřevu na 400, 500, 600 a 700 °C. Z obrázku je zřejmé, že po depozici ceru a při zahřátí na 400 °C je vrstva CeO_x spojitá, neboť na spektrech není vidět žádný příspěvek mědi. Po zahřátí na 500 °C se objevuje malý příspěvek mědi, což znamená, že vrstva přestává být spojitá. Při zahřátí na vyšší teploty (600 a 700 °C) dochází ke stále většímu nárůstu příspěvku mědi a ke snižování intenzity cerového píku, což odpovídá odhalování měděného substrátu. Na spektru je také vidět, že se kyslíkový pík chová nestandardně. Po depozici ceru a následných ohřevech došlo k jeho posunu o necelých 100 eV směrem k vyšším kinetickým energiím. Tyto posuvy se nepodařilo vysvětlit nabíjením, ani přítomností dalších prvků, není tedy zřejmé, co je způsobuje.



Obrázek 6.9: ISS spektrum systému $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ po expozici kyslíkem, po depozici ceru a po ohřevu na 400, 500, 600 a 700 °C

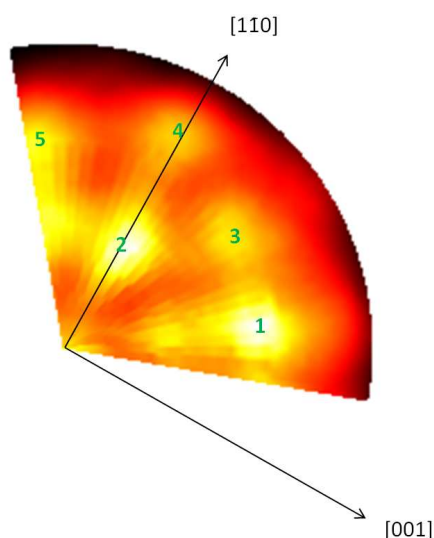
Na *Obrázku 6.10* jsou uvedeny LEED obrázky systému CeO_x před a po expozici kyslíkem, po depozici ceru a po zahřátí na 400, 500 a 600 °C. Na obrázcích je vidět, že vrstva oxidu ceru po nadeponování (c) tvoří difúzní hexagonální strukturu. Je také vidět, že se při zahřívání uspořádání zlepšuje (jasnější obrazce). Do teploty 400 °C není na LEED obrázcích vidět body podloží, což znamená, že je vrstva spojitá, při teplotě 500 °C se body začínají objevovat, vrstva tedy přestává být spojitá a začíná tvořit ostrůvkové struktury, nicméně hexagonální struktura je při této teplotě nejjasnější. Vzhledem k výsledkům měření metodou XPS a porovnáním vzdáleností bodů v LEED obrazcích s výsledky experimentu [43], můžeme usuzovat na vznik vrstvy Ce_2O_3 (0001). Při zahřívání na vyšší teploty se body podloží stávají stále jasnější, podloží se tedy stále více odkrývá. Při zahřátí na teplotu 600 °C se LEED obrázek výrazně mění, začínají se na něm objevovat "činky", což je již známý tvar LEED obrázku odpovídající struktuře $\text{CeO}_2(331)/\text{Cu}(110)$. LEED obrázky po zahřátí vzorku na 700 °C jsou stejné jako při 600 °C, proto je neuvádím.



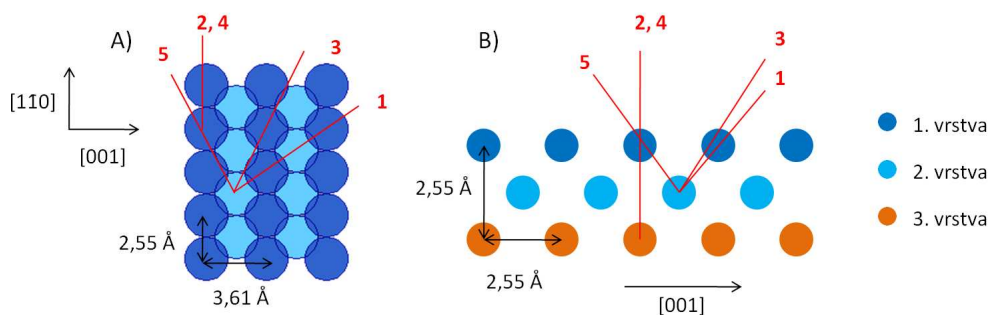
Obrázek 6.10: LEED obrázky při 71 eV a) čistého Cu, b) vzorku po expozici O, c) po depozici Ce, d) po zahřátí na 400 °C, e) po 500 °C, f) po 600 °C

6.3 Měření metodou XPD

Při měření touto metodou byl vzorek do aparatury vložen se stejnou orientací jako při měření metodou LEED. Pro složení celého XPD obrazce je vzhledem k symetrii krystalu Cu(110) (obdélníková struktura) třeba proměřit úhel větší než 90° , je ale třeba, aby proměřovaná oblast obsahovala směry $[1\bar{1}0]$ a $[001]$. Měřený rozsah byl tedy zvolen od -10 do 100° . Při vyhodnocování XPD obrázků bylo zjištěno, že byla proměřena jiná oblast, než byla očekávána, pravděpodobně došlo k nastavení jiného počátečního úhlu. Není tedy možné z naměřených dat sestavit XPD obraz pro celých 360° , uvádím pouze změřené výřezy v rozsahu 110° . Na *Obrázku 6.11* je uveden změřený XPD obrázek čistého povrchu mědi. Protože je tento systém známý je možné porovnání změřeného obrazce s fyzikálním modelem systému. Na *Obrázku 6.12* jsou uvedeny pohledy na povrch Cu(110) shora a z boku ve směru měděných brázd. U každého bodu XPD obrazce je znázorněn odpovídající směr v krystalu, ve kterém došlo k rozptylu.

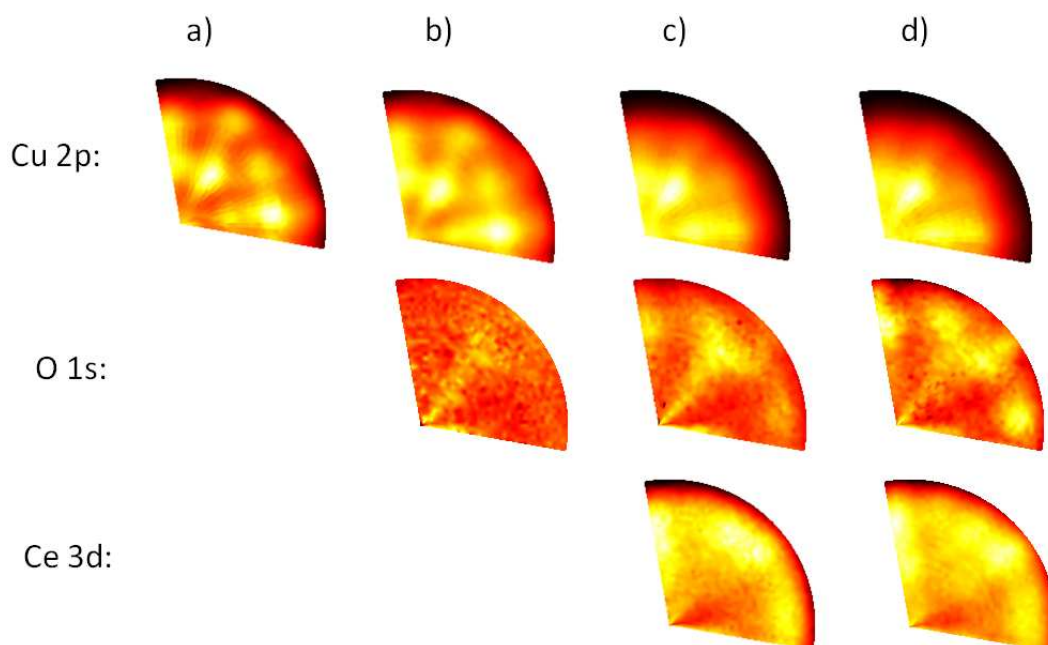


Obrázek 6.11: XPD obrázek hladiny Cu 2p čisté Cu(110)



Obrázek 6.12: Model povrchu Cu(110) a) shora, b) z boku s vyznačenými směry rozptylu

Na *Obrázku 6.13* jsou uvedeny změřené XPD obrázky z čistého povrchu mědi, po její expozici kyslíkem, po depozici ceru a po zahřátí vrstvy CeO_x na teplotu $500\text{ }^\circ\text{C}$. Na XPD obrázcích z 1s hladiny kyslíku je vidět, že po depozici ceru a po zahřátí na $500\text{ }^\circ\text{C}$ došlo ke změně v uspořádání nejbližších sousedů kyslíkových atomů. Z původní 4-četné symetrie dochází ke změně v 6-četnou symetrii, což odpovídá výsledkům z LEED měření. Na obrázcích O 1s hladiny jsou vidět body pouze pro velké rozptylové úhly, což odpovídá rozptylu na jedné až dvou nejbližších rovinách. To znamená, že pozorujeme rozptyl od kyslíkových atomů z horních 2 - 3 vrstev. Podobné chování je vidět i u cerové hladiny Ce 3d, tudíž je zřejmé, že se i cer nachází pouze v několika málo horních vrstvách vzorku. Naproti tomu u hladiny Cu 2p pozorujeme na XPD obrázcích získaných po depozici ceru a po zahřátí na $500\text{ }^\circ\text{C}$ velkou intenzitu jen pro malé rozptylové úhly, což ukazuje na větší hloubku výskytu měděných atomů. Pro přesnější informace o struktuře vzorku by bylo třeba XPD obrázky proměřit pro celý rozsah $360\text{ }^\circ\text{C}$ a získané obrazce porovnat s fyzikálními modely systému.



Obrázek 6.13: XPD obrázky hladin Cu 2p, O 1s a Ce 3d a) čisté Cu (110), b) po expozici O, c) po depozici Ce, d) po zahřátí na $500\text{ }^\circ\text{C}$

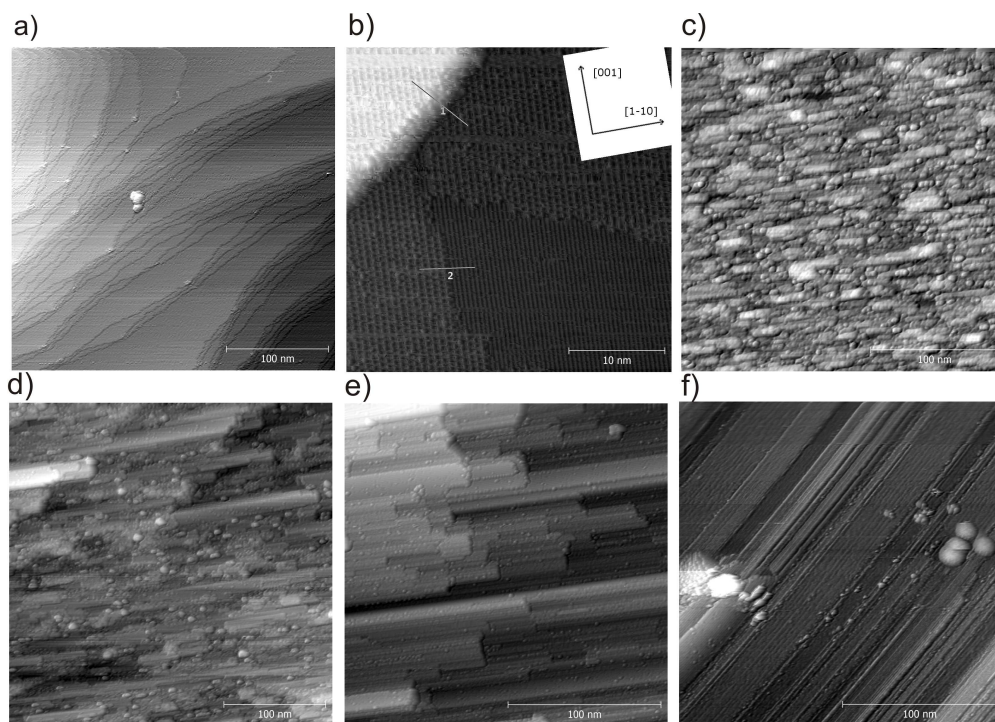
6.4 Měření na STM

Systém CeO_x byl připraven in-situ v aparatuře STM stejným postupem jako v aparatuře XPS (popsáno v kapitole 6.1). Čištění vzorku bylo provedeno několika cykly iontového bombardu ($E = 1 \text{ keV}$, $p_{\text{Ar}^+} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$) a ohřevu na $630 \text{ }^\circ\text{C}$. Napařování ceru na kyslíkem předexponovaný povrch $\text{Cu}(110)$ probíhalo při emisním proudu $I_m = 17,4 \text{ mA}$ a při napětí $U = 750 \text{ V}$. Rychlost napařování ceru byla kontrolována pomocí křemenného krystalu a byla nastavena na 1 ML (monovrstvu) za 10 minut. Předpokládaná přesnost je 20 %. Tloušťka vzniklé vrstvy je tedy $3 \pm 0,6 \text{ ML}$, což zhruba odpovídá tloušce vrstvy vzniklé in-situ v XPS aparatuře ($6,1 \text{ \AA}$). Porovnání tloušťky vrstvy CeO_x připravené ve dvou různých aparaturách je ale obtížné, neboť tloušťka $6,1 \text{ \AA}$ byla spočítána pro vrstvu CeO_x , kdežto v STM aparatuře byl měřen váhový přírůstek ceru.

Metodou STM byl proměřen nejdříve čistý povrch $\text{Cu}(110)$, poté byla provedena expozice kyslíkem a napaření ceru na vzorek a nakonec byl vzniklý systém $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ zahříván na teploty 400 , 500 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ na dobu 10 minut a v každém kroku byl znovu proměřován.

Pro měření metodou STM byl použit mód konstantního tunelového proudu. Hodnoty tunelového proudu a hodnoty přiloženého napětí na vzorek vůči hrotu byly pro každé měření nastaveny tak, abychom získali co nejlepší rozlišení a kontrast. Obrázky získané pomocí STM byly zpracovány volně dostupným programem Gwyddion.

STM obrázky vzorku jsou uvedeny na *Obrázku 6.14*, použité hodnoty přiloženého napětí a tunelového proudu jsou uvedeny v *Tabulce 6.1*.



Obrázek 6.14: STM obrázky a) čistého povrchu $\text{Cu}(110)$, b) vzorku po expozici kyslíkem, c) po depozici ceru, d) po zahřátí na $400 \text{ }^\circ\text{C}$, e) po zahřátí na $500 \text{ }^\circ\text{C}$, f) po zahřátí na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (vzorek otočen o 45° proti směru hodinových ručiček)

	Cu(110)	po expozici O	po depozici Ce	400 °C	500 °C	600 °C
U[V]	0,228	-1,154	2,492	2,260	1,198	1,259
I[nA]	1,242	0,513	0,641	0,424	0,607	1,309

Tabulka 6.1: Tabulka hodnot přiloženého tunelového napětí a tunelového proudu použitých pro jednotlivá měření

Je vidět, že povrch Cu(110) obsahuje značné množství schodů, z nichž některé jsou i dvojité. Výška jednoduchého schodu byla pomocí programu Gwyddion určena jako 6 ± 1 Å. Na povrchu mědi jsou také znatelné nečistoty ve tvaru koulí. Jejich výskyt je ale zanedbatelný a měření nebudou nijak výrazně ovlivňovat.

Po expozici povrchu Cu(110) kyslíkem jsou patrné dvě rekonstrukce. Jedná se o již zmíněné rekonstrukce (2x1) a c(6x2). Rekonstrukce (2x1), která je vidět ve spodní pravé části obrázku, se jeví méně vysoká a projevuje se řádky ve směru [001]. Směry v krystalu byly určeny porovnáním s STM obrázky rekonstrukce (2x1) v člancích [44] a [45]. Rekonstrukce c(6x2), která je na obrázku vidět v levé spodní části, v celé horní části a také na povrchu schodu, je vyšší a tvoří hexagonální strukturu. Výškový rozdíl mezi těmito dvěma rekonstrukcemi (vyznačen čarou 2) je 5 ± 1 Å, což odpovídá výsledkům z [30]. Pozorovaný schod mezi dvěma terasami pokrytými rekonstrukcí c(6x2) (vyznačen čarou 1) je vysoký 47 ± 7 Å, jedná se tedy o vícenásobný schod.

Po depozici ceru můžeme na obrázcích vidět spojitou vrstvu skládající se z třírozměrných kopečkovitých struktur, které jsou znatelně protažené ve směru [110].

Po zahřátí systému CeO_x/Cu(110) na teplotu 400 °C dochází ke zplošťování kopečkovitých struktur a k jejich prodlužování ve směru [110]. Na povrchu se ale nadále vyskytují malé třírozměrné objekty. Vrstva je nadále spojitá.

Po ohřevu na teplotu 500 °C pozorujeme další výrazné zplošťování vrstvy, dochází k tvorbě pásů CeO_x. Můžeme pozorovat překrývání několika pásů přes sebe a také sklopení pásů vzhledem k povrchu tak, že při bočním pohledu na vzorek pozorujeme zubovitou strukturu. Vrstva se při bližším pohledu jevila stále spojitá.

Při ohřevu na teplotu 600 °C jsou vidět výrazné změny. Pravděpodobně došlo k odhalení měděného substrátu (tmavé pruhy) a výraznému úbytku vrstvy CeO_x (světlé pruhy), který tvoří na povrchu Cu(110) řádky ve směru [110] (vzorek je pootočený o 45 ° proti směru hodinových ručiček, proto je i obrázek pootočený). Na obrázku jsou zřejmé nečistoty (pravá část uprostřed obrázku), které ale tvar vrstvy výrazně neovlivňují.

Závěr

V rámci této práce proběhlo studium vlastností systémů O/Cu(110) připravených exponováním kyslíku na povrch Cu(110).

Při expozici 1, 10 a 100 L kyslíku za pokojové teploty dochází k adsorpci kyslíku na povrchu Cu(110) a tvorbě rekonstrukce (2x1), která je stabilní při ohřevu vzorku na teplotu 500 °C.

Při expozici 500 L kyslíku za pokojové teploty dochází ke vzniku rekonstrukce (2x1), která se ani při postupném ohřevu na teploty 100, 200, 300, 400, 500 a 600 °C nemění.

Při postupném zvyšování expozice kyslíkem až na hodnotu 70 000 L, která byla prováděna při pokojové teplotě a systémem připouštění kyslíku na povrch již pokrytý nižší expozicí, bylo zjištěno, že při expozicích do 1000 L vzniká rekonstrukce (2x1) a při vyšších expozicích vzniká kombinovaná rekonstrukce c(6x2)+(2x1). Byly připraveny dva modelové systémy - ostrůvková a spojitá vrstva.

V prvním případě, kdy byl systém připravován reaktivním napařováním ceru s nárůstem teploty na hodnotu 500 °C, došlo ke vzniku nespojitě ostrůvkové vrstvy CeO₂(331), která byla pouze nepatrně redukována. Na odkrytých částech mědi je naadsorbovaný kyslík, který tvoří čistou rekonstrukci c(6x2). Byl prokázán spillover kyslíku z ceru na měď. Při ohřevu na 550 °C dojde ke změně rekonstrukce mědi kyslíkem na (2x1), která je při ohřevech na vyšší teploty stabilní. Zároveň dochází k další redukci ostrůvkové struktury na Ce₂O₃.

Druhá vrstva byla připravována napařováním ceru na povrch Cu(110) předexponovaný kyslíkem. Došlo k vytvoření spojitě vrstvy Ce₂O₃ s příspěvkem kovového ceru, která má strukturu ve tvaru kopečkovitých útvarů zdatelně protažených ve směru [1 $\bar{1}$ 0]. Po zahřátí na teplotu 400 °C došlo k dooxidování a vzniku čisté vrstvy Ce₂O₃, jejíž struktura se vyhlazuje a protahuje ve směru [1 $\bar{1}$ 0]. Po zahřátí na teplotu 500 °C dochází k dalšímu vyhlazování vrstvy, tvorbě pásových struktur ve směru [1 $\bar{1}$ 0] a k uspořádání ve strukturu Ce₂O₃(0001), současně ale začíná docházet k nepatrné oxidaci vrstvy na CeO₂. Při ohřevu na teplotu 600 °C začíná docházet k přeuspořádání struktury na CeO₂(331), které je při vyšších teplotách ještě více patrné.

Seznam použité literatury

- [1] Trovarelli A. *Catalytic science serie, vol.2 - Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2002, Imperial College Press.
- [2] Xu S., Sun D., Liu H., Wang X., Yan X. *Fabrication of Cu-doped cerium oxide nanofibers via electrospinning for preferential CO oxidation*, Catalysis Communications, 2011, **12** 514–518.
- [3] Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Y.I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. *Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation*, Catalysis Today, 2009, **1144** 201–211.
- [4] Bastos S. S. T., Carabineiro S. A. C., Órfao J. J. M., Pereira M. F. R., Delgado J. J., Figueiredo J. L. *Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold*, Catalysis Today, 2012, **180** 148–154.
- [5] Trovarelli A. *Properties of Ceria and CeO₂ - Containing Materials*, Catalysis Reviews, 1996, **38** 439–520.
- [6] Ševčíková K., Bakalářská práce: *Adsorpce molekul plynů na bimetalických systémech*, 2008, MFF UK, Praha.
- [7] Imamura S., Hamada R., Saito Y., Hashimoto K., Jindai H. *Decomposition of N₂O on Rh/CeO₂/ZrO₂ composite catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996, **139** 55–62.
- [8] Hosokawa S., Nogawa S., Taniguchi M., Utani K., Kanai H., Imamura S. *Oxidation characteristics of Ru/CeO₂ catalyst*, Applied Catalysis A: General, 2005, **288** 67–73.
- [9] Imamura S., Denpo K., Yamane H., Saito Y., Utani K. *Effect of the Promotion of Ceria on Pd/MgO Catalyst for Methanol Synthesis*, Journal of the Japan Petroleum Institute, 2001, **44** 293–302.
- [10] Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Mazaheri M., Aminzare M., Sadrnezhaad S. K. *Reverse precipitation synthesis and characterization of CeO₂ nanopowder*, Journal of Alloys and Compounds, 2010, **491** 499–502.
- [11] Mullins D.R., Radulovic P.V., Overbury S.H. *Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111)*, Surface Science, 1999, **429** 186–198.
- [12] Schierbaum K.-D. *Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS*, Surface Science, 1998, **399** 29–38.
- [13] Luches P., Pagliuca F., Valeri S. *Morfology, Stoichiometry, and Interface Structure of CeO₂ Ultrathin Film On Pt(111)*, J. Phys. Chem., 2011, **115** 10718–10726.

- [14] Eck S., Castellarin - Cudia C., Surnev S., Ramsey M. G., Netzer F. P., *Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh(111)*, Surface Science, 2002, **520** 173–185.
- [15] Šutara F., Cabala M., Sedláček L., Skála T., Škoda M., Matolín V., Prince K.C., Cháb V. *Epitaxial growth of continuous CeO₂(111) ultra-thin films on Cu(111)*, Thin Solid Films, 2008, **516** 6120–6124.
- [16] Matolín V., Libra J., Matolínová I., Nehasil V., Sedláček L., Šutara F. *Growth of ultra-thin cerium oxide layers on Cu(111)*, Applied Surface Science, 2007, **254** 153–155.
- [17] Matolín V., Libra J., Škoda M., Tsud N., Prince K.C., Skála T. *Methanol adsorption on a CeO₂(111)/Cu(111) thin film model catalyst*, Surface Science, 2009, **603** 1087–1092.
- [18] Matolín V., Matolínová I., Dvořák F., Johánek V., Mysliveček J., Prince K. C., Skála T., Stetsovych O., Tsud N., Václavů M., Šmíd B. *Water interaction with CeO₂(111)/Cu(111) model catalyst surface*, Catalysis Today, 2012, **181** 124–132.
- [19] Skála T., Šutera F., Cabala M., Škoda M., Prince K.C., Matolín V. *A photoemission study of the interaction of Ga with CeO₂(111) thin films*, Applied Surface Science, 2008, **254** 6860–6864.
- [20] Škoda M., Cabala M., Cháb V., Prince K.C., Sedláček L., Skála T., Šutara F., Matolín V. *Sn interaction with the CeO₂(111) system: Bimetallic bonding and ceria reduction*, Applied Surface Science 2008, **254** 4375–4379.
- [21] Skála T., Tsud N., Prince C. K., Matolín V. *Formation of alumina–ceria mixed oxide in model systems*, Applied Surface Science, 2011, **257** 3682–3687.
- [22] Škoda M., Cabala M., Matolínová I., Skála T., Veltruská K., Matolín V. *A photoemission study of the ceria and Au-doped ceria/Cu(111) interfaces*, Vacuum, 2009, **84** 8–12.
- [23] Nolan M., Watson G.W. *The Surface Dependence of CO Adsorption on Ceria*, J. Phys. Chem B., 2006, **110** 16600–16606.
- [24] Aulicka M., Bakalářská práce: *Příprava a charakterizace epitaxních vrstev CeO₂*, 2010, MFF UK, Praha.
- [25] Yang F., Choi Y., Agnoli S., Liu P., Stacchiola D., Hrbek J., Rodrigues J. A. *CeO₂ - CuO_x interaction and the controlled assembly of CeO₂(111) and CeO₂(100) nanoparticles on an oxidized Cu(111) substrate*, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115** 23062–23066
- [26] Škoda M., Libra J., Šutara F., Tsud N., Skála T., Sedláček L., Cháb V., Prince K. C., Matolín V. *A resonant photoemission study of the Ce and Ce-oxide/Pd(111) interfaces*, Surface Science, 2007, **601** 4958–4965
- [27] Crist B.V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra - The Elements and Native Oxides*, 2000, Wiley.

- [28] Thromat N., Gautier-Soyer M., Bordier G. *Formation of the Ce/Y₂O₃ interface: an in situ XPS study*, Surface Science, 1996, **345** 290–302.
- [29] Gruzalski G.R., Zehner D.M., Wendelken J.F., Hathcock R.S. *LEED observations of oxygen ordering on Cu(110)*, Surface Science, 1985, **151**, 430–446
- [30] Kishimoto S., Kageshima M., Naitoh Y., Li Y. J., Sugawara Y. *Study of oxidized Cu(110) surface using noncontact atomic force microscopy*, Surface Science, 2008, **602**, 2175–2182
- [31] Cabala M., Diplomová práce: *Studium interakce malých molekul s bimetalickými systémy metodami fotoelektronové spektroskopie a rozptylu iontů*, 2006, MFF UK, Praha.
- [32] Eckertová L. *Metody analýzy povrchů - elektronová spektroskopie*, 1990, Academia.
- [33] Eckertová L., Frank L. *Metody analýzy povrchů - elektronová mikroskopie a difrakce*, 1996, Academia.
- [34] Libra J., Disertační práce: *Studium bimetalických systémů metodami úhlově rozlišené fotoelektronové spektroskopie*, 2007, MFF UK, Praha.
- [35] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Řádkovacítunelovýmikroskop> [13.2.2012]
- [36] Ošťádal I., Sobotík P. *Řádkovací tunelová mikroskopie - STM - historie, princip, konstrukce a příbuzné techniky*, Československý časopis pro fyziku, 1998, **48**, 170–178
- [37] Duchoň T., Bakalářská práce: *Studium adsorpce na in-situ naprašovaných vrstvách oxidu céru metodami fotoelektronové spektroskopie*, 2011, MFF UK, Praha.
- [38] Dvořák F., Diplomová práce: *Studium tenkých vrstev oxidu ceru metodami rastrovací tunelové mikroskopie (STM) a spektroskopie (STS)*, 2010, MFF UK, Praha.
- [39] Gruzalski G. R., Zehner D. M., Wendelken J. F. *An XPS study of oxygen adsorption on Cu(110)*, Surface Science, 1985, **159** 353–368
- [40] Okane T., Yamada M., Suzuki S., Sato S., Kakizaki A., Kobayashi T., Shimoda S., Iwaki M., Aono M. *Atomic diffusion and electronic structures of Ce/Ni(110) and Ce/Cu(110) systems*, Journal of the Physical Society of Japan, 1998, **67** 264–271
- [41] Lykhach Y., Johánek V., Aleksandrov H. A., Kozlov S. M., Happel M., Skála T., Petkov P. St., Tsud N., Vayssilov G. N., Prince K. C., Neyman K. M., Matolín V., Libuda J. *Water chemistry on model ceria and Pt/ceria catalysts*, The Journal of Physical Chemistry, připraveno k tisku
- [42] Raaen S., Berg C., Braaten N. A. *Interface formation in rare-earth overlayer systems*, Surface Science, 1991, **269/270** 953–958

- [43] Xiao W., Guo Q., Wang E.G. *Transformation of $CeO_2(111)$ to $Ce_2O_3(0001)$ films*, Chemical Physics Letters, 2003, **368** 527–531
- [44] Hartmann N., Madix R. J. *Growth and ordering of Cu-O islands during oxygen adsorption on Cu(110) at 470 K*, Surface Science, 2001, **488** 107–122
- [45] Buisset J. Rust H.-P. Schweizer E. K., Cramer L., Bradshaw A. M. *Identification of active oxygen on Cu(110) using low temperature scanning tunneling microscopy*, Surface Science, 1996, **349** L147–L152