

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# DISERTAČNÍ PRÁCE



Petr Janeček

## **Studium struktury a interakce s molekulami plynů systémů Rh-Sn a Rh-SnO<sub>2</sub>**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu  
Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

Studijní program: Fyzika  
Studijní obor: F5 Fyzika povrchů a rozhraní

Praha 2012

Děkuji především svému školiteli, doc. Václavu Nehasilovi, za veškerý čas a trpělivost, rady a podněty, které mi věnoval v průběhu tvorby této práce. Děkuji také kolegům ze skupiny povrchů, zejména Petrovi Hanyšovi za ochotnou spolupráci a podnětné pracovní prostředí. Můj dík patří také Dr. Shunichi Hishitovi za diskuze, rady a celkově mimořádnou vstřícnost během mých pobytů v japonském NIMSu.

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

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

V Praze dne 2. července 2012

Název práce: Studium struktury a interakce s molekulami plynů systémů Rh-Sn a Rh-SnO<sub>2</sub>

Autor: Petr Janeček

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: V práci jsou shrnuty výsledky zkoumání struktury povrchů a adsorbčních vlastností vzhledem k molekulám CO a O<sub>2</sub> modelových systémů Sn/Rh a Rh/SnO<sub>2</sub>. V části věnované Sn strukturám na dvou různě orientovaných površích Rh(110) a Rh(111) byl prozkoumán vývoj vnitřních elektronových hladin a valenčního pásu v průběhu vzniku povrchových rekonstrukcí a při adsorbci molekul CO. Systém Sn/Rh(110) byl vůbec poprvé zkoumán z hlediska povrchových rekonstrukcí a ve srovnání s Sn/Rh(111) bylo zjištěno jejich odlišné chování a navrženo jeho vysvětlení. Konečně, na vytvořených epitaxních vrstvách SnO<sub>2</sub>(110) byla poprvé pozorována povrchová rekonstrukce (4×1) a byly zkoumány i adsorpční vlastnosti systémů Rh na polykrystalickém a na epitaxním SnO<sub>2</sub> vzhledem k CO.

Klíčová slova: Sn, Rh, adsorpce CO, epitaxní vrstvy, SnO<sub>2</sub>

Title: Study of the structure and of interaction with gas molecules of Rh-Sn and Rh-SnO<sub>2</sub> systems

Author: Petr Janeček

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: In this work we present the results of the analysis of the surface structures and absorption properties with respect to the CO and O<sub>2</sub> molecules of the Sn/Rh and Rh/SnO<sub>2</sub> model systems. In the part dedicated to the Sn structures on Rh surfaces with two different orientations — Rh(110) and Rh(111) — we have investigated the development of the core electron levels and valence band during the development of surface reconstructions and absorption of CO molecules. The surface reconstructions of the Sn/Rh(110) systems were studied for the first time. Difference in behaviour w.r.t. Sn/Rh(111) was observed and explanation offered. Finally, on in-situ prepared epitaxial SnO<sub>2</sub> layers, the surface reconstruction (4×1) was observed. The CO adsorption properties of Rh on polycrystalline and epitaxial SnO<sub>2</sub> layers were also studied and difference in behaviour explained.

Keywords: Sn, Rh, CO adsorption, epitaxial layers, SnO<sub>2</sub>



# Obsah

<b>Úvod</b> .....	<b>1</b>
Modelové systémy pro katalytickou oxidaci CO .....	1
Vrstvy oxidu cínitého ( $\text{SnO}_2$ ) — modelový systém senzoru plynů ....	6
<b>1. Přehled použitých experimentálních metod</b> .....	<b>9</b>
1.1. Fotoelektronové spektroskopie .....	9
1.1.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) .....	10
1.1.2. Fotoelektronová spektroskopie s použitím synchrotronového záření (SRPES) .....	11
1.1.3. Modifikovaný Augerův parametr (MAP) a jeho určení pomocí AES .....	11
1.2. Spektroskopie rozptylu pomalých iontů (ISS) .....	12
1.3. Ruthefordův zpětný rozptyl (RBS) .....	14
1.4. Difrakce pomalých elektronů (LEED) .....	15
1.5. Difrakce rychlých elektronů na odraz (RHEED) .....	16
1.6. Mikroskopie atomárních sil (AFM) .....	17
1.7. Termodesorpční spektroskopie (TDS) .....	18
<b>2. Experimentální zařízení</b> .....	<b>19</b>
2.1. Aparatura XPS/TDS .....	20
2.2. Materials Science Beamline .....	21
2.3. Aparatura XPS/LEED/ISS .....	22
2.4. Aparatura v laboratořích NIMS .....	23
<b>3. Modelový systém Sn/Rh(110)</b> .....	<b>25</b>
3.1. Sn/Rh(110) .....	26
3.2. Čištění vzorků a pořizovaná spektra .....	27
3.3. První depozice (1,7 monovrstvy) .....	29
3.4. Spektra při ohřevu vzorku po depozici 1,7 ML .....	31
3.5. Rekonstrukce při ohřevu vzorku po depozici 1,7 ML .....	34
3.6. Druhá depozice (0,7 monovrstvy) .....	36
3.7. Spektra při ohřevu vzorku po depozici 0,7 ML .....	36
3.8. Rekonstrukce při ohřevu vzorku po depozici 0,7 ML .....	38
3.9. Adsorpce CO .....	38
3.10. Adsorpce $\text{O}_2$ .....	41
3.11. Hypotézy o struktuře rekonstrukcí .....	42

3.12. Měření spektroskopie rozptylu pomalých iontů (ISS) .....	44
3.13. Revize hypotéz o struktuře rekonstrukcí .....	47
3.14. Shrnutí .....	48
3.15. Porovnání se systémem Sn/Rh(111) .....	49
<b>4. SnO<sub>2</sub> vrstvy .....</b>	<b>52</b>
4.1. Epitaxní SnO <sub>2</sub> vrstvy .....	52
4.1.1. Příprava substrátů .....	52
4.1.2. Depozice Sn .....	56
4.1.3. Deponované vrstvy a jejich vlastnosti .....	58
4.1.4. Srovnání stechiometrie získaných vrstev a Augerova parametru s referencí práškového SnO <sub>2</sub> .....	61
4.1.5. Povrchové rekonstrukce epitaxních SnO <sub>2</sub> vrstev .....	62
4.1.6. Depozice Rh na epitaxním SnO <sub>2</sub> a adsorpce CO .....	64
4.2. Modelový systém Rh / polykrystalické SnO <sub>2</sub> .....	66
4.2.1. Srovnání s epitaxním SnO <sub>2</sub> .....	68
<b>Závěr .....</b>	<b>69</b>
<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>70</b>
<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>80</b>
<b>Seznam použitých zkratk .....</b>	<b>81</b>

# Úvod

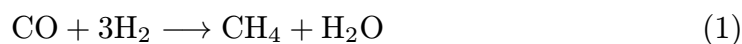
Interakce dvou odlišných fází probíhají principiálně prostřednictvím jejich rozhraní či povrchu. I z tohoto důvodu se ve 20. století postupně vydělila fyzika povrchů jako samostatná disciplína, která hraje čím dál větší roli i v průmyslových aplikacích. Fyzika povrchů je klíčová například pro výrobu polovodičů, konstrukci palivových článků nebo vznik adhezivních vrstev.

V předložené práci jsou studovány systémy na bázi cínu (Sn) a rhodia (Rh) připravené in situ metodami povrchové fyziky. Soustředili jsme se na současné studium geometrických vlastností a elektronové struktury povrchů systémů Sn/Rh a dále systémů oxid cínčitý ( $\text{SnO}_2$ ) a Rh/ $\text{SnO}_2$ . Studium povrchových vlastností těchto systémů přispívá k pochopení procesů souvisejících s jejich možným využitím v oblasti heterogenní katalýzy (pro tzv. de- $\text{NO}_x$  proces, nebo oxidaci oxidu uhelnatého (CO) [1]). Dále je systém Rh/ $\text{SnO}_2$ , perspektivní jako sensor CO a jiných plynů [2, 3].

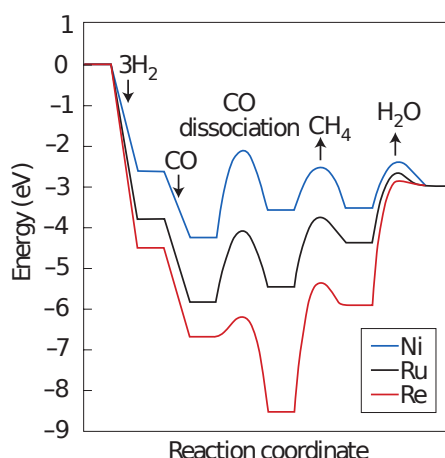
## Modelové systémy pro katalytickou oxidaci CO

Heterogenní katalyzátory jsou systémy, měnící rychlost chemické reakce. Rozdíl v rychlosti katalyzované reakce a reakce bez katalyzátoru bývá dosti značný: dá se říct, že mnohé v praxi používané katalytické reakce bez katalyzátoru prakticky neprobíhají nebo by probíhaly za technologicky nevhodných podmínek, jako např. za příliš vysoké teploty.

Katalyzovaná reakce probíhá na povrchu katalyzátoru. Na ten reaktanty adsorbují, obvykle aspoň jeden z nich disociativně. Ke katalytickému ději dochází na tzv. *aktivních centrech*, kde dochází ke konverzi reaktantů na meziprodukty a produkty reakce, které nakonec desorbují [1, 4]. Energie jednotlivých stavů v průběhu reakce se liší v závislosti na typu použitého katalyzátoru a od případu bez něj: vezměme jako příklad reakci hydrogenace oxidu uhelnatého (CO) na methan ( $\text{CH}_4$ )



Energetické schéma reakce je na obr. 1. Rychlost celé reakce je daná rychlostí přechodů mezi jednotlivými mezistupni a ty závisí na výšce energetických bariér, které je oddělují. A mezi nimi jsou energie adsorpce, disociace, desorpce a rychlost difúze reaktantů. Změna energií meziproductů a výšek bariér má za následek změnu aktivačních energií jednotlivých kroků reakcí a tím pádem i jiné reakční rychlosti.



Obr. 1. Energetický průběh reakce (1). Převzato z [5]

Katalyzátory je možné charakterizovat z hlediska jejich tří základních vlastností:

- aktivita katalyzátoru — jaký je rozsah reakce, tj. celkový výtěžek produktů z daného množství reaktantů; katalyzátory umožňují posunout rovnovážnou konstantu reakce směrem k produktům,
- selektivita katalyzátoru — distribuce produktů: z reaktantů mohou chemickými reakcemi vznikat různé produkty a katalyzátor může ovlivnit, kolik produktů jakého druhu vznikne,
- stabilita katalyzátoru — odolnost vůči deaktivaci (tzv. zakoksování), např. blokáci katalytického centra adsorpcí nežádoucí molekuly, nebo změna struktury katalyzátoru.

Vlastnosti katalyzátorů je možné ovlivnit řadou způsobů, mezi které patří:

- Dopování jiným prvkem — např. v [6] přidání 0,3% zlata (Au) do niklového (Ni) katalyzátoru brání disociaci  $\text{CH}_4$  a tím deaktivaci katalyzátoru.
- Využití rozměrových jevů — částice tvořené  $\sim 10^1$ – $10^3$  atomů (tzv. nanočástice, s charakteristickým rozměrem  $\leq 10^2$  nm) mají odlišnou elektronovou strukturu oproti makroskopickému vzorku, mají rozmanitější strukturu povrchu — roviny různých krystalografických orientací, hrany, atomární schody... Typickým příkladem je Au, které je v makroskopickém případě poměrně inertní, ale v podobě nanočástic aktivní pro mnoho reakcí [7]. Podobné rozměrové jevy je možné sledovat i u jiných kovů, dalším příkladem jsou v [8].
- Ovlivnění vlastností částic nosičem, na který jsou deponovány — jako příklady je možno uvést oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) [9, 10], oxid ceričitý ( $\text{CeO}_2$ ) [11] a další [12], na kterých byl pozorován tzv. jev silné interakce dispergovaného kovu s podložkou (Strong Metal-Support Interaction — SMSI).

Pro oxidaci CO se nejčastěji používají katalyzátory, jejichž základ tvoří  $d$ -prvky s téměř nebo úplně zaplněným  $d$  orbitalem, jako je Ni a platinové kovy — rhodium (Rh), paládium (Pd), platina (Pt).

Jevy, které se sledují při detailním zkoumání katalytických procesů, vyžadují specifické měřicí metody. Většina z těchto experimentálních metod, např. metody fyziky povrchů, jsou nepoužitelné pro reálné katalytické systémy: v praxi vede snaha o efektivní využití katalyzátoru z drahého kovu k systémům s co největší aktivní plochou, jako např. mikroskopické částice katalyzátoru nesené na porézním povrchu. Přitom použití metod fyziky povrchů, případně v kombinaci s výpočetními metodami kvantové fyziky, je ale jedinou cestou k porozumění jejich fungování a k návrhu lepších katalyzátorů.

Proto studium základů heterogenní katalýzy vyžaduje přípravu a charakterizaci dostatečně jednoduchých, *modelových systémů*, které mají např. stejné nebo podobné složení jako zkoumaný katalyzátor, ale jsou ve formě vhodné pro aplikaci povrchových metod. Zkoumání modelových systémů nemá za cíl řešení problémů katalýzy jako celku, ale umožňuje charakterizaci povrchu z hlediska katalytických center. V krajním případě se jedná o systémy, jejichž základ tvoří monokrystal, kde je dána uspořádanost povrchu na dlouhou vzdálenost, rovnost povrchu, čistota atd. Takovýto systém je použitelný pro nejširší spektrum analytických metod, je v něm omezený počet možných geometrických konfigurací

povrchových pozic, s čímž obvykle souvisí dobrá interpretovatelnost naměřených dat. Modelové systémy typu nesené částice se oproti tomu více podobají reálným katalyzátorům.

Tato práce se věnuje studiu jednoho z kroků katalytické oxidace CO, a to jeho adsorpci. Oxidace CO na oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ )



patří mezi nejstudovanější katalytické reakce, což je dáno jednak její relativní jednoduchostí, ale také jejím mimořádným praktickým významem v katalyzátorech spalovacích motorů. Průběh reakce, katalyzované Rh, je zhruba následovný: molekuly  $\text{O}_2$  na Rh adsorbují disociativně a vzniklé atomy kyslíku reagují s chemisorbovanými molekulami CO za vzniku  $\text{CO}_2$ , které okamžitě desorbuje [13].

Na Rh je počet adsorpčních pozic pro CO obecně vyšší, než pro  $\text{O}_2$  — např. na povrchu o orientaci (111) CO adsorbuje v pozicích „on-top“ se strukturou až  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , tj. pokrytí 33%, kdežto kyslík v „hollow“ pozicích se strukturou  $(2 \times 2)$ , pokrytí 25% [14]. Jelikož pro adsorpci a disociaci molekuly  $\text{O}_2$  je potřeba několik sousedních atomů volných (nepokrytých adsorbátem), proces adsorpce  $\text{O}_2$  se zastaví, když pokrytí adsorbátem CO dosáhne určité úrovně. Na druhou stranu, do otevřenější struktury adsorbovaného O je adsorpce CO molekul při obdobném pokrytí povrchu kyslíkem ještě možná. V takovýchto podmínkách může docházet k oxidaci molekul CO, které adsorbují na pozice sousedící s adsorbovanými atomy O. Postupem času by ale došlo ke spotřebování všech adsorbovaných atomů O a blokováním pozic pro jejich další adsorpci molekulami CO. K průběhu reakce je nutná vyšší teplota: část molekul CO pak samovolně desorbuje, rovnovážné pokrytí je nižší než saturační a tím se vytvoří místo pro adsorpci kyslíku. Je tedy vidět, jak zásadní vliv na průběh reakce může mít energie desorpce (s níž úzce souvisí teplota, při které k desorpci dojde).

V [4] Nørskov shrnul základy v dnešní době všeobecně uznávaného modelu chemisorpce na površích přechodových kovů, pocházejícího od Blyholdera [15]. Hlavní význam v něm má poloha  $d$  pásu relativně vůči nejvyššímu obsazenému (HOMO), což je  $5\sigma$ , a nejnižšímu neobsazenému (LUMO)  $2\pi$  molekulovému

orbitu adsorbátu. Model předpokládá úzký vztah mezi geometrickou a elektronickou strukturou adsorbovaných stavů [16]. Ukazuje se přítomnost korelace mezi podélnou vibrační frekvencí molekuly CO a rozdílem energií molekulových orbitů  $5\sigma$  a  $1\pi$  [17]. Např. pro adsorpci CO na Ni jsou možné pozice „hollow“, „bridge“ i „on-top“, které se významně liší elektronickou strukturou, přestože energie adsorpce jsou velmi podobné [18].

A právě ke studiu geometrických a elektronických struktur modelových systémů lze dobře použít metody, popsané v části 1.

Vlivem Sn na katalytické vlastnosti Rh v podobě nesených částic se zabývala práce [19]. Ukazuje, že atomy Sn ve slitině s Rh mohou zvyšovat efektivní adsorpční kapacitu pro  $O_2$  tím, že pozice na redukovaných Sn atomech mohou fungovat jako zásobník pro O z povrchu Rh.

Experimentálně se systémem Sn/Rh(111) zabývaly práce [20] a [21]. V první z nich jde o uspořádané povrchové slitiny, vzniklé zahřátím 1 a 2 ML Sn. Byly pozorovány povrchové struktury  $(2 \times 2)$  a  $c(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  s tím, že druhá ze struktur je tvořena 33% atomů Sn a ty jsou součástí povrchové vrstvy Rh. Druhá práce se zabývá strukturami, vzniklými z depozic  $< 0,65$  ML. Byly pozorovány struktury  $c(2 \times 4)$  a několik nesouměřitelných struktur, všechny v přidané vrstvě (overlayer) a vzniklé po depozici za laboratorní teploty.

O systému Sn/Rh(110) není autorovi známa dosud žádná publikace. Některé paralely lze předpokládat u chování podobných systémů, jakými jsou např. Sn/Pd(110) [22] nebo u již zmíněného Sn/Rh(111).

Adsorpcí  $O_2$  na Rh(110) se zabývají práce [23–32].  $O_2$  adsorbuje na Rh disociativně, atomy O jsou v „hollow“ pozicích (s výjimkou případu nízké teploty (100 K) a malého pokrytí  $\sim 0,3$ – $0,4$  [27]). Relativní pokrytí se liší v závislosti na rekonstrukci povrchu, u nerekonstruovaného povrchu za nízkých teplot může být až 1. Povrch Rh(110) může vlivem adsorpce  $O_2$  rekonstruovat několika způsoby, typ rekonstrukce závisí na teplotě vzorku a expozici  $O_2$ .

Adsorpcí CO na Rh(110), případně jeho oxidací, se zabývají práce [29–37]. CO adsorbuje molekulárně v „on-top“ a „bridge“ pozicích, na zrekonstruovaných površích je možná i „hollow“ pozice. V [36] je detailně sledován mechanismus oxidace CO na Rh(110) za pokojové teploty. Odlišný reakční mechanismus za teploty 160 K je popsán v [37].

## Vrstvy oxidu cíničitého ( $\text{SnO}_2$ ) — modelový systém senzoru plynů

Materiálové a povrchové vlastnosti  $\text{SnO}_2$  ho předurčují ke třem hlavním praktickým aplikacím: (i) transparentní vodivý oxid, (ii) katalyzátor pro oxidaci a (iii) senzor pro detekci plynů [38]. Pro druhou a třetí ze zmiňovaných aplikací jsou povrchové vlastnosti klíčové. Co se týká tenkých vrstev  $\text{SnO}_2$ , nejdůležitější průmyslová aplikace je poslení jmenovaná — použití jako materiálu pro senzory na detekci plynů [39]. Princip detekce je založen na efektu reverzibilní změny měrné vodivosti vrstvy  $\text{SnO}_2$ , ke které dochází při adsorpci molekul plynů na povrchu vrstvy [40]. Při interakci molekuly plynu s povrchem vrstvy dojde ke vzniku chemické vazby mezi molekulou a materiálem  $\text{SnO}_2$ , přičemž se mění oxidační stav Sn. Povrchová vodivost oxidů Sn je silně závislá na oxidačním stavu Sn.

Příprava epitaxních  $\text{SnO}_2$  vrstev není v současné době uspokojivě vyřešený problém. Dosud existuje pouze pouze velmi málo prací, ve kterých byly publikovány elektronové difraktogramy z  $\text{SnO}_2$  vrstvy [41, 42]. To je dáno zejména tím, že je značně obtížné dosáhnout takové kvality vrstvy, aby difraktogramy byly dobře vyhodnotitelné. Struktura, která dává dobrý difraktogram, musí splňovat tyto parametry: Geometrie povrchu musí být velmi přesně rovinná. Povrch musí být pokud možno atomárně hladký, uspořádání atomů na povrchu musí být neporušené na relativně dlouhé vzdálenosti (v porovnání s mřížkovou konstantou). Vrstvy, které dávají kvalitní difraktogramy, se podobají povrchu monokrystalu.

Aktivní vrstvy v průmyslově vyráběných detektorech zdaleka nesplňují takovéto parametry, nicméně fyzikální principy detekce zůstávají zachovány. Pro průmyslovou výrobu se optimalizují zcela jiné parametry, než je dokonalost povrchu: cílem je zde vyrobit senzor objemově malý, s velkým povrchem a tedy citlivostí. Pro výzkum fyzikálních principů je naopak důležitá právě kvalita povrchu.

Povrch podobný monokrystalu je v podstatě nejjednodušší uspořádání, které lze dobře zkoumat experimentálně a zároveň je možno snadněji sestavit fyzikální modely takovéto struktury.

V přírodě se vyskytují v malém množství monokrystalu  $\text{SnO}_2$  známé jako kasiterit. Synteticky vyráběné krystaly malých rozměrů jsou, i když v poněkud omezené míře, dostupné: jedna z metod vedoucích ke kvalitním výsledkům je popsána v [43]. Tato metoda poskytuje velmi kvalitní krystaly, které jsou hojně



používané ve vědeckých pracech, zabývajících se SnO<sub>2</sub> [44–48]. Deponované vrstvy se z hlediska námi zkoumaných povrchových vlastností chovají velmi podobně a zároveň jim zůstávají výhody tenkých vrstev. SnO<sub>2</sub> ve formě tenké vrstvy umožňuje měřit povrchovou vodivost a její změnu.

Příprava epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstev pro účely měření difrakcí je netriviální technologický úkol. Přesto, díky vědeckému zájmu o takovéto vrstvy bylo publikováno použití nejrůznějších metod k jejich přípravě: magnetronové napařování [49], chemická depozice z plynné fáze (Chemical vapour deposition — CVD) [50, 51], pulsní laserová depozice [52, 53], napařování SnO<sub>2</sub> metodou epitaxe molekulárním svazkem (Molecular Beam Epitaxy, MBE) [41], MBE Sn v plasmě kyslíku [42, 54].

V této práci použitý postup depozice je varianta MBE, napařování cínu v oxidační atmosféře pyrolyzovaného oxidu dusičitého (NO<sub>2</sub>). Tato technologie je principiálně jednoduchá, dá se zvládnout s použitím snadno dostupné aparatury, ale je potřeba zvládnout optimalizaci několika parametrů, které značně ovlivňují výsledek procesu. Výsledek procesu závisí zejména na pohyblivosti atomů Sn a oxidačních vlastnostech atmosféry.

Vrstvy SnO<sub>2</sub> byly v této práci deponovány na podložku TiO<sub>2</sub>. Teplota substrátu ovlivňuje pohyblivost atomů Sn na povrchu a tím i kvalitu deponované struktury. Při vysoké teplotě dochází ke shlukování do kapek (koalescenci) a současně k rozkladu SnO<sub>2</sub>. Výsledkem je nerovný, špatně zoxidovaný vzorek. Při příliš nízké teplotě dochází k náhodné depozici na povrchu substrátu a díky nízké pohyblivosti je vzniklé uspořádání krátkodosahové. Oxidační atmosféra je přítomna v části aparatury, kde probíhá vypařování Sn. To omezuje maximální tlak NO<sub>2</sub> tak, aby vydržely žhavené komponenty vypařovací cely. Nalezení správných parametrů depozice mezi těmito protichůdnými požadavky není snadno řešitelný úkol. Vyžaduje dosti pracné experimentování, než je dosaženo dobrých výsledků. Po nalezení správných parametrů je ale možno celkem snadno připravovat kvalitní vzorky na snadno dostupném zařízení.

Review [38] shrnuje základní vlastnosti SnO<sub>2</sub> z hlediska povrchové fyziky. Jak již bylo řečeno, schopnost povrchu SnO<sub>2</sub> vykazovat senzorické vlastnosti souvisí s redukcí a oxidací povrchu vlivem adsorbujících molekul. Redukční vlastnosti povrchů TiO<sub>2</sub> a SnO<sub>2</sub> porovnává [55]: povrch SnO<sub>2</sub> se redukuje snadněji. V případě objemové redukce je tomu naopak, relativně snadno se redukuje TiO<sub>2</sub>

[56, 57]. Redukovaný povrch  $\text{SnO}_2(110)$  vlivem kyslíkových vakancí rekonstruuje. Strukturou povrchových rekonstrukcí  $\text{SnO}_2$  se zabývají práce [44–48, 58].

Konkrétními výsledky uvedenými v těchto pracech a jejich souvislostmi s daty předkládanými v této práci se budeme zabývat v příslušných kapitolách.

# 1. Přehled použitých experimentálních metod

V této části jsou uvedeny základní charakteristiky použitých metod a účel k němuž byly využity v této práci. Bližší informace je možno nalézt v odkazované literatuře.

## 1.1. Fotoelektronové spektroskopie

Fotoelektronové spektroskopie jsou metody zkoumání elektronické struktury látek, založených na využití fotoelektrického jevu: zkoumáme energetické rozložení (spektrum) elektronů, emitovaných materiálem při jeho ozáření elektromagnetickým vlněním definované vlnové délky. Emitovaný elektron nese ve své energii informaci o elektronové hladině, ve které se nacházel.

Naměřené energetické spektrum ovšem není přímo obraz hustoty hladin zkoumaného vzorku: pravděpodobnost ionizace je charakteristická pro každou kombinaci hladiny a energie dopadajícího fotonu, po opuštění hladiny může dojít k neelastickým srážkám různého druhu (excitace elektronů z vnitřních hladin do volných hladin, excitace fononů, povrchových a objemových plazmonů,...), dochází k emisi sekundárních elektronů atd. Díky tomu, že detektor zaznamenává elektrony jen z malé části prostorového úhlu, může u monokrystalických vzorků díky difrakci a interferenci záležet na směru, ve kterém elektrony detekujeme.<sup>1</sup>

V závislosti na druhu použitého zdroje záření a analyzátoru energií elektronů existuje několik druhů elektronových spektroskopii.

---

<sup>1</sup> Jsou metody, kde se posledně jmenovaného jevu využívá a úhlově rozlišené měření dovolí získat dodatečnou informaci: např. o prostorovém uspořádání sousedících atomů (metoda XPD, využívá difrakci elektronů z vnitřních hladin); nebo tzv. mapování valenčního pásu, tj. závislost energie valenčního elektronu na jeho vektoru hybnosti (metoda ARUPS).

### 1.1.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Fotoelektronová spektroskopie s využitím měkkého rentgenového záření (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, též nazývaná ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) využívá jako zdroj záření  $K\alpha$  čáru některého z kovů, nejčastěji Mg, Al, Ag. Zdroj záření může být opatřen monochromátorem, což umožňuje za cenu snížení intenzity zúžení emisní čáry a potlačení nežádoucího záření (sekundární emisní čáry, čáry z nečistot, brzdné záření,...)

Technika a použití XPS je podrobně popsána např. v [59].

XPS je díky energii primárního záření (1–1.5 keV) vhodná ke zkoumání vnitřních elektronových hladin atomů. Naměřená šířka čáry až  $\sim 1$  eV (u ne-monochromatizovaného zdroje) a rozlišení 0.1 eV umožňuje nejen indentifikovat atom, ale i chemický stav, ve kterém se nachází.

Hloubka vniku záření o energii v řádu jednotek keV je podstatně vyšší, než jaká je střední volná dráha elektronu s touto energií. Tím pádem střední volná dráha elektronu ( $\lambda$ ) v daném materiálu určuje informační hloubku metody, tj. z jaké hloubky pod povrchem materiálu může pocházet naměřená informace.

Signál fotoelektronů z atomů v hloubce  $t$  pod povrchem vrstvy je tedy utlušen faktorem  $e^{-t/\lambda}$ . Z této závislosti lze odvodit nejjednodušší odhad tloušťky souvislé deponované vrstvy:

$$t = \lambda \cos \theta \ln \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

kde  $\lambda$  je střední volná dráha elektronu v deponovaném materiálu,  $\theta$  úhel detekce fotoelektronů a  $I_0$  a  $I$  intenzity signálu fotoelektronů materiálu podložky před depozicí a po ní. Existují i postatně sofistikovanější a přesnější metody analýzy hloubkového profilu, např. [60].

Použití metody XPS v této práci je velmi široké a byla součástí všech prezentovaných experimentů — používala se na analýzu složení vzorku, kontrolu jeho čistoty, k odhladu tlouštěk deponovaných vrstev. Schopnosti rozlišovat chemické stavy bylo využito např. ke zjišťování změny oxidačního stupně kovů v důsledku interakce s adsorbovanými molekulami nebo k rozlišení atomů uhlíku z adsorbovaných molekul CO od uhlíkových nečistot v karbidickém stavu.

### 1.1.2. Fotoelektronová spektroskopie s použitím synchrotronového záření (SRPES)

Druhá z použitých variant fotoelektronové spektroskopie je SRPES: Synchrotron Radiation Photo-Electron Spectroscopy.

Synchrotronové záření má mnoho vlastností, pro které je skvělým zdrojem primární energie pro fotoelektronovou spektroskopii, jako např. vysokou intenzitu nebo koherenci, ale v čem je naprosto vyjíméčné, je možnost plynulého nastavení energie v širokém rozsahu. To umožňuje jednak měnit informační hloubku — použitím různých primárních energií mají elektrony, pocházející z jedné hladiny, různé kinetické energie a tím pádem různé střední volné dráhy v materiálu — ale také, díky závislosti pravděpodobnosti ionizace elektronové hladiny na energii dopadajícího záření, měnit relativní citlivost měření na různé elektronové hladiny. Tento tzv. fotoionizační účinný průřez některých prvků (správněji bychom měli hovořit o jednotlivých hladinách, protože tyto závislosti se liší i pro různé hladiny téhož prvku) se může měnit v rozsahu několika řádů, čehož bylo při měření využito: konkrétní příklad včetně průběhů některých hladin Sn a Rh je v podkapitole 3.2 na obr. 9.

Krom zkoumání vnitřních hladin atomů lze při použití nižší primární energie (50–100 eV) zkoumat valenční obal atomu s vysokým rozlišením, neboť šířka čáry, kterou dává mřížkový monochromátor, je pro danou vzdálenost jeho výstupních štěrbin úměrná energii, na kterou je nastaven ( $\Delta E/E = \text{const}$ ).

Metoda SRPES byla použita v experimentech zabývajících se povrchovými slitinami (Sn/Rh v části ) ke studiu chování valenčního pásu, ke zkoumání stavu Sn 4d a molekulových orbitalů adsorbovaných molekul CO.

### 1.1.3. Modifikovaný Augerův parametr (MAP) a jeho určení pomocí AES

Fotoionizací způsobená vakance ve vnitřní slupce se zaplní elektronem z vyšší hladiny. Energie z přechodu elektronu z vyšší na nižší hladinu se buďto vyzáří jako kvantum elmg. záření, nebo se předá dalšímu elektronu, tzv. Augerovu elektronu, který může být emitován a poté detekován spolu s fotoelektrony. Jeho kinetická energie je daná hladinami elektronů fotoionizovaného, rekombinačního i Augerova a nezávisí na způsobu vzniku první vakance, tedy ani na energii dopadajícího záření. Na analýze těchto elektronů je založena samostatná metoda Augerova elektronová spektroskopie (AES).

Součet kinetické energie Augerova elektronu a vazebné energie fotoemisního elektronu je veličina nezávislá na energii fotoionizačního záření a i na případném posunu celého spektra např. z důvodu nabíjení vzorku. Nazývá se Modifikovaný Augerův parametr, značí  $\alpha'$  a obvykle se uvádí pro kombinaci nejostřejšího Augerova a nejintenzivnějšího fotoemisního píku. Vzhledem k přímé souvislosti změny MAP se změnou tzv. relaxační energie je MAP cenný parametr pro určování chemického stavu sledovaných atomů [59].

MAP je v této práci použit k určování stupně oxidace  $\text{SnO}_2$  v kapitole 4.1.

## 1.2. Spektroskopie rozptylu pomalých iontů (ISS)

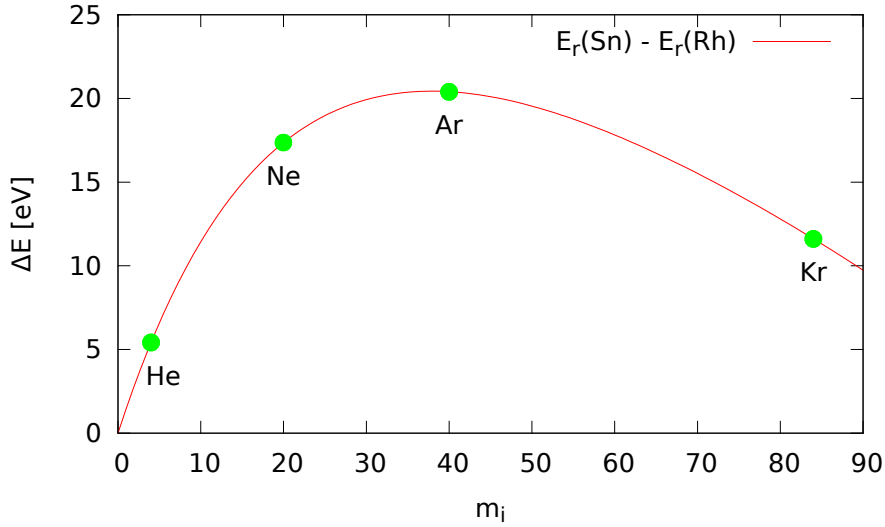
Při spektroskopii rozptylu pomalých iontů (ISS: Ion Scattering Spectroscopy, někdy též LEIS: Low Energy Ion Scattering) na vzorek dopadá svazek iontů s energií v řádu stovek až několika málo tisíc eV a detekuje se energie rozptýlených iontů. Energie iontu po pružné srážce s atomem povrchu je daná pouze úhlem rozptylu a poměrem hmotností iontu a atomu. Detekujeme-li ionty v jednom rozptylovém úhlu, můžeme tak z píků elasticky interagujících iontů ve spektru určit složení povrchové vrstvy vzorku. Metoda ISS je popsána např. v review [61].

Účinný průřez interakce iontu s povrchovým atomem je při energiích, používaných v ISS (zhruba v rozsahu 500 eV–10 keV) relativně vysoký. Stejně tak je vysoká i pravděpodobnost deionizace, zejména při použití kladně nabitých iontů vzácných plynů. V důsledku toho prakticky všechny ionty, u nichž nedošlo při interakci se vzorkem k rekombinaci a je možné je tedy detekovat, pocházejí z první povrchové vrstvy atomů, což dává metodě mimořádnou povrchovou citlivost.

Pro energii  $E_r$  jedenkrát pružně odražených iontů v závislosti na energii dopadajících iontů  $E_0$  a hmotnostech  $m_i$  a  $m_s$  iontu a atomu vzorku vyplývá ze zákonů zachování energie a hybnosti (podrobné odvození např. v [62])

$$E_r = E_0 \left( \frac{m_i \cos \theta + \sqrt{m_s^2 - m_i^2 \sin^2 \theta}}{m_i + m_s} \right)^2, \quad (4)$$

kde  $\theta$  je úhel rozptylu iontu; v uvedené formě vzorec platí pro  $m_i < m_s$  a  $\theta > 90^\circ$ . V praxi tato energie odpovídá spíše horní hraně naměřeného píku —



Obr. 2. Závislost rozdílu energií rozptýlených iontů na atomtech Sn a Rh na atomové hmotnosti rozptylovaného iontu pro  $E_0 = 1000$  eV a  $\theta = 135^\circ$ .

pík bývá rozšířen směrem k nižším kinetickým energiím z důvodu ztrát z nepružných interakcí dopadajícího iontu s elektronovými obaly atomů povrchu.

Metoda byla použita ke kvantitativní analýze složení povrchové vrstvy atomů v experimentu Sn/Rh(110), kapitola 3.1. Podle vztahu 4 závisí energie rozptýleného iontu (při daném  $m_i$  a  $\theta$ ) jen na atomové hmotnosti detekovaného atomu: chceme-li na spektru rozlišit píky atomů s blízkou atomovou hmotností (jakými Sn a Rh jsou: jejich relativní atomové hmotnosti jsou 118,71 a 102,91), zajímá nás rozdíl energií rozptýlených iontů na těchto atomech. Pro primární energii  $E_0 = 1000$  eV a rozptylový úhel  $\theta = 135^\circ$  (rozptylový úhel odpovídající konfiguraci aparatury, popsané v kapitole 2.3. a na které měření ISS probíhala) je závislost rozdílu energií pružně rozptýlených iontů na hmotnosti primárního iontu znázorněna na obrázku 2. Je vidět, že  $\text{Ne}^+$  nebo  $\text{Ar}^+$  ionty jsou v tomto případě podstatně vhodnější, než jinak nejběžněji používané  $\text{He}^+$  ionty, separace píků je téměř  $4\times$  větší.

### 1.3. Ruthefordův zpětný rozptyl (RBS)

Spektrometrie Ruthefordova zpětného rozptylu (též nazývaná HEIS, High Energy Ion Scattering) je metoda metoda principiálně velmi podobná ISS, avšak používá zhruba o tři řády vyšší energie primárního svazku. Umožňuje získávat nedestruktivním způsobem hloubkové profily složení vzorku [63].

Na vzorek dopadá svazek iontů (nejčastěji se používají jádra hélia nebo  $\text{He}^+$  ionty) s primární energií typicky jednotek MeV. Při těchto energiích je forma interakce dopadajících iontů s atomy dosti odlišná než při ISS: částice postupně proniká atomovými vrstvami do objemu vzorku, přičemž ztrácí energii při nepružných interakcích s elektronovými obaly atomů. Ztráty jsou v řádu eV (excitace valenčních elektronů) až jednotek keV (excitace elektronů z K-slupky), ty ale nemají zásadní vliv na energii směr pohybu iontu, ten takto může proniknout do hloubky řádově několik  $\mu\text{m}$ , než dojde ke srážce s jádrem atomu, která má za následek změnu směru pohybu a při které iont předá energii v řádu stovek keV.

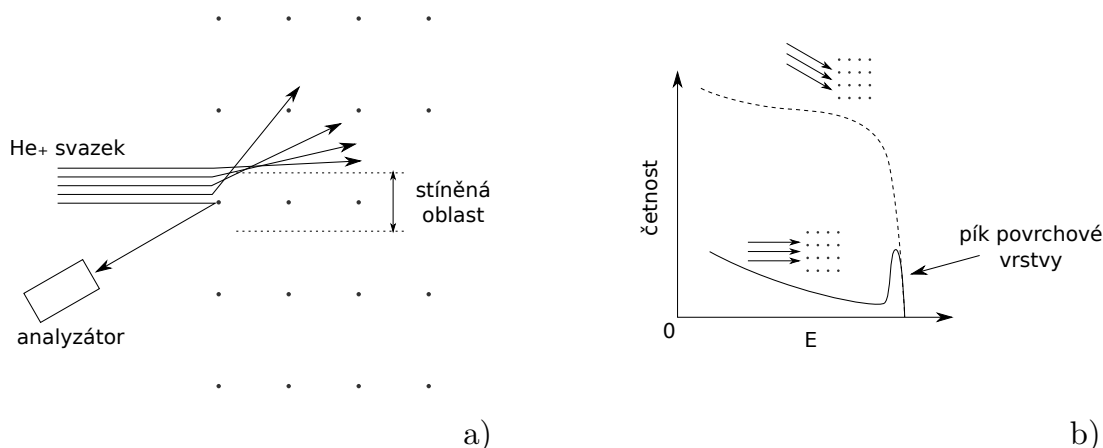
Dopadnuvší iont uvnitř může s jádrem atomu vzorku interagovat také nepružně, může dojít k jaderné reakci. Její pravděpodobnost je podstatně menší, než pružný rozptyl.

Počet detekovaných částic s hloubkou atomu, od jehož jádra se odrazily, klesá, ale jejich energie nese informaci o hmotnosti jádra, od něhož se odrazila — ztráta v řádu stovek keV — i jak hluboko tato strážka nastala — ztráty z interakcí s elektrony v celkové výši od nuly (povrch) do stovek keV.

Energetickou ztrátu iontu nepružnými interakcemi při pohybu ve vzorku je v prvním přiblížení považovat za úměrnou dráze. Pro vrstvu atomů jednoho typu v určité hloubce pod povrchem tak dostaneme pík na energii odpovídající podle vzorce (4), s rozšířením daným tloušťkou vrstvy a posunutý směrem k nižším kinetickým energiím podle hloubky uložení této vrstvy. Pro předpokládaný hloubkový profil složení vzorku je možné sestavit model s parametry složení, koncentrací, tlouštěk a hloubek uložení vrstev, kterým je možné nafitovat experimentální data.

Při měření monokrystalických vzorků má zásadní význam orientace vzorku vůči svazku a detektoru, neboť dochází ke kanálování (channeling) podél významných krystalografických směrů, viz obr. 3. Na spektru se projeví jako pík na energii odpovídající povrchu vzorku, plus případně další píky, pokud se vzorek skládá z vrstev různých materiálů s různými mřížkovými konstantami





Obr. 3. Schéma jevu kanálování při použití metody RBS na monokrystalický vzorek: a) vznik jevu, b) vliv jevu na naměřené spektrum: plně svazek rovnoběžný s nízkoindexovým směrem, čárkovane nerovnoběžný (podle [63])

ale orientováými význačným krystalografickým směrem ve směru dopadajícího svazku.

Nejobvyklejším případem tohoto typu je směr normálový vůči povrchu. I relativně malá odchylka dopadajícího svazku od kolmého směru má za následek značně odlišná spektra, nepoužitelná jako vstup pro modely počítající s vlivem kanálování.

Metodou RBS byla zjišťována tloušťka a změna tloušťky SnO<sub>2</sub> vrstvy v podkapitole 4.1.5. K simulaci a jejímu nafitování na naměřená data byl použit program RUMP [64]. Jeho výstupem je množství atomů daného druhu na čtvereční jednotku plochy. Tento údaj byl přepočítán podle objemu elementární buňky a počtu atomů v ní na tloušťku vrstvy.

#### 1.4. Difrakce pomalých elektronů (LEED)

Účelem metody LEED (Low-Energy Electron Diffraction) [65] je získat informaci o uspořádání atomů na povrchu vzorku. Využívá k tomu difrakci nízkoenergetických (desítky až stovky eV) elektronů na povrchových vrstvách atomů krystalové mřížky. Předpokladem pro použití této metody je tedy uspořádání povrchu na dlouhou vzdálenost, aby mohlo vůbec k difrakci docházet.

Kolmo na vzorek dopadá svazek elektronů o dané energii. Směry konstruktivní interference elektronů na periodicitě povrchu, tj. směry vyhovující Braggově podmínce

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

( $d$  je velikost periody povrchu,  $\theta$  úhel od normály,  $\lambda$  vlnová délka dopadajících elektronů), jsou vidět jako body na stínítku.

Před stínítkem je sada mřížek, zajišťujících, že na stínítko dopadnou jen elasticky rozptýlené elektrony. Zjednodušeně řečeno na stínítku tedy vidíme Fourierův obraz povrchové vrstvy. Dostaneme tak informaci o periodicitě a symetriích povrchu.

Podmínkou (5) je daná energie použitých elektronů — jejich vlnová délka musí být srovnatelná s mřížkovou konstantou, čemuž odpovídají energie v řádu desítek až několik málo stovek eV. V této oblasti energií mají elektrony zároveň i nejkratší volnou dráhu uvnitř pevné látky, což znamená, že obrazec, který vznikne na stínítku, je dán téměř výhradně povrchovou vrstvou atomů.

Metoda LEED byla použita ke studiu struktury povrchových rekonstrukcí, příp. adsorpčních pozic na systémech Sn/Rh, část 3a k určování úspěšnosti tvorby a kvality epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstev a studiu jejich rekonstrukcí v kapitole 4.1.

## 1.5. Difrakce rychlých elektronů na odraz (RHEED)

Metoda RHEED (Reflection-High-Energy Electron Diffraction) [66] je velmi podobná metodě LEED v použití difrakce elektronového svazku na uspořádaném povrchu, ale liší se v experimentálním uspořádání a primární energii. Svazek elektronů má energii v řádu několik keV až 100 keV a dopadá na vzorek pod téměř tečným úhlem. Výhodou tohoto uspořádání je mimo jiné to, že elektronové dělo i stínítko se mohou nacházet relativně daleko od vzorku a téměř v rovině vzorku, tj. vzorek nechávají odkrytý pro současné použití jiných měřících metod, nebo lze měření provádět přímo v průběhu depozice vrstvy a poskytovat tak okamžitou zpětnou vazbu.

K difrakci elektronů na atomech povrchu může dojít i přes jejich vysokou energii (a tím pádem vlnovou délku mnohem kratší, než jsou meziatomární vzdálenosti) díky tomu, že např. složka rychlosti elektronu kolmá k povrchu

vzorku je díky tečnému úhlu minimálně o řád nižší, než složka rovnoběžná, a proto odpovídající vlnová délka (úměrná rychlosti na druhou) je na úrovni mřížkové konstanty.

V případě hladkého povrchu lze pomocí difraktogramů z různých axiálních úhlů získat podobnou informaci, jako z LEEDu. V jiných případech, například při výskytu trojrozměrných struktur na povrchu, se může projevit i difrakce ve směru kolmém na povrch, kdy RHEED dává kvalitativně novou informaci.

Metoda RHEED byla použita ke kontrole kvality substrátu a ke sledování růstu epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstev v kapitole 4.1.

## 1.6. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Princip mikroskopie atomárních sil [67] je poměrně jednoduchý: mapování topografie povrchu pomocí pružně uloženého ostrého hrotu, který se vychyluje díky působení meziatomárních sil mezi špičkou hrotu a povrchem vzorku. Z tohoto jednoduchého principu se pak odvíjí celá řada realizací, od ultravakuových variant, kde je možné dosáhnout až atomárního rozlišení, po přístroje pracující za atmosférického tlaku, jejichž rozlišovací limit je významně horší. I vlastní mechanické řešení mikroskopu má celou řadu specifických uspořádání, nejčastěji je hrot mikroskopu zavěšen na raménku a raménko s hrotem je schopno pohybu ve všech třech osách (XYZ posun) za pomoci piezomotorů. Poloha raménka je pak různými metodami snímána, v přístrojích pracujících za atmosférického tlaku nejčastěji opticky za pomoci laseru.

Existují dvě základní varianty interakce hrotu s povrchem vzorku: kontaktní a semikontaktní, nazývaná též poklepová nebo nekontaktní.

Při kontaktním režimu je hrot v takové vzdálenosti od vzorku, že mezi špičkou hrotu a vzorkem již převažují odpudivé meziatomární síly. Během pohybu podél povrchu vzorku je výška hrotu udržována tak, aby tato síla byla konstantní.

V nekontaktním módu raménko s hrotem kmitá na frekvenci blízké své rezonanční. Při pohybu hrotu v oblasti, kde na jeho špičku působí meziatomární síly ze vzorku, dojde ke změně zdánlivé tuhosti raménka a tím pádem ke změně amplitudy kmitů a k jejich fázovému posunu.

Metoda AFM byla použita ke kontrole kvality substrátu a epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstev v kapitole 4.1.

## 1.7. Termodesorpční spektroskopie (TDS)

Metoda TDS (Thermal Desorption Spectroscopy, používá se též obecnější označení TPD — Temperature Programmed Desorption) spočívá ve sledování parciálních tlaků plynů desorbujících z povrchu vzorku, zahříváného určitým definovaným způsobem (v našem případě lineární nárůst,  $T = T_0 + \beta t$ ). Z naměřených průběhů parciálních tlaků (případně celkového tlaku) v závislosti na čase nebo na teplotě (tzv. *termodesorpční spektrum*) je možné určit důležité parametry desorpce [68]. Těmi jsou energie desorpce  $E_d$ , povrchová koncentrace adsorbátu, relativní pokrytí vzorku adsorbátem a tzv. kinetický řád desorpce  $n$ , který charakterizuje rychlost desorpce  $r$  v závislosti na relativním pokrytí  $\theta$  (poměr počtu obsazených adsorpčních pozic a jejich celkovému počtu) podle vztahu

$$r = k\theta^n, \quad (6)$$

kde  $k$  je konstanta pro danou desorpci.

Samotný proces tepelné desorpce je popsán Polanyi-Wignerovou rovnicí pro desorpční rychlost [69, str. 94]

$$r(t) = -\frac{d\theta}{dt} = \nu(\theta)\theta^n \exp\left(-\frac{E_d(\theta)}{RT}\right), \quad (7)$$

kde  $t$  je čas,  $T$  teplota vzorku a  $R$  je molární plynová konstanta. Rychlost desorpce je možné určit z naměřeného parciálního tlaku.

V této práci bylo metody TDS použito k určování energie desorpce  $E_d$  z maxima desorpčního píku Redheadovou metodou [70]. Tato metoda je na použití velmi jednoduchá, ale vychází z mnoha omezujících předpokladů; předpokládá mj. konstantní předexponenciální faktor  $\nu$  a nezávislost  $E_d$  na pokrytí. Pro první řád kinetiky desorpce ( $n = 1$ ) souvisí  $E_d$  s teplotou maxima  $T_m$  desorpčního píku vztahem

$$E_d = RT_m \left( \ln \frac{\nu T_m}{\beta} - 3.64 \right). \quad (8)$$

Vztah je uveden pro jednotky:  $E_d$ : kJ/mol,  $T_m$ : K,  $\nu$ : s<sup>-1</sup>,  $\beta$ : Ks<sup>-1</sup>.

Termodesorpční spektroskopie byla použita k měření desorpce molekul CO na systému Rh/SnO<sub>2</sub> v části 4.

## 2. Experimentální zařízení

Při zkoumání Sn / SnO<sub>2</sub> / Rh vrstev bylo použito několik různých experimentálních aparatur.

Aparatura XPS/TDS, která se nachází na pracovišti KFPP, MFF UK v Praze Troji, byla použita k měření složení vzorků a termodesorpčních spekter Rh částic deponovaných na polykrystalických a epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstvách.

Na pracovišti Materials Science Beamline (MSB) na synchrotronu Elettra v Terstu v Itálii bylo zrealizováno měření na monokrystalech Rh s orientacemi povrchu (110) a (111) a měření na monokrystalu Ni(111). Využitím synchrotronového záření jako zdroje světla pro fotoelektronové spektroskopie bylo možné získat zejména jiným způsobem těžko získatelná spektra valenčního pásu s vysokým rozlišením a s vhodnou energií primárních fotonů.

Kombinace experimentálních metod dostupných na aparatuře XPS/LEED/ISS na pracovišti KFPP, MFF UK v Praze Troji umožnila vytvoření stejných povrchových rekonstrukcí, kterých se dosáhlo při měřeních na MSB v Terstu a na těchto vrstvách provést měření ISS.

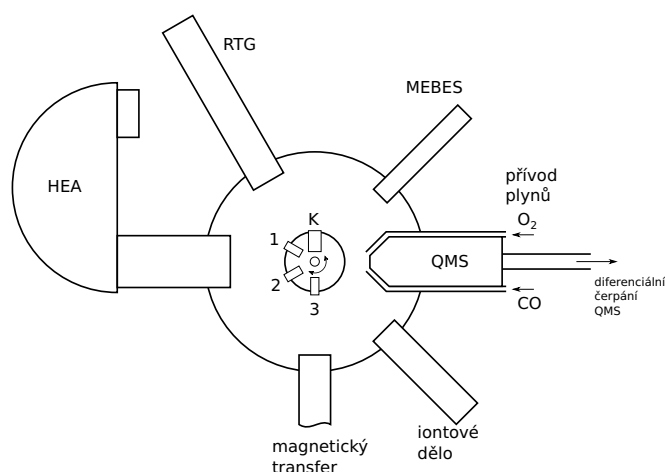
Na aparatuře v laboratoři na Katedře chemického inženýrství Univerzity v Patrasu byla provedena termodesorpční spektra systému Sn/Ni(111) a související měření.

Laboratoř pro výzkum a modifikaci materiálů pomocí vysokoenergetických iontů, která je součástí japonského NIMSu (National Institute for Materials Science, Národní ústav pro materiálový výzkum), je určena pro studium interakce vysokoenergetických iontů s materiály. Měření probíhala na poměrně rozsáhlém zařízení, jehož základ tvořilo iontové dělo pro energie do 2 MeV, 3 dráhy svazků (pro RBS, MBE a iontovou implantaci) a několik propojených komor vybavených dalšími metodami pro vytváření a výzkum povrchů a tenkých vrstev (MBE, XPS, UPS, LEED, RHEED). Proběhl zde vývoj metody pro tvorbu epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstev a jejich charakterizace.

## 2.1. Aparatura XPS/TDS

Aparatura XPS/TDS se nachází na pracovišti skupiny fyziky povrchů KFPP MFF UK v Praze. Probíhalo na ní měření složení a reaktivity systémů Rh / polykrystalický SnO<sub>2</sub> a Rh / epitaxní SnO<sub>2</sub>.

Tato aparatura má mezní tlak  $4 \cdot 10^{-8}$  Pa, je čerpaná titanovou triodovou iontovou vývěvou a pomocnou titanovou sublimační vývěvou. Předčerpání z atmosférického tlaku je zajištěno dvěma kryosorpčními vývěvami.



Obr. 4. Uspořádání hlavní komory aparatury (HEA — hemisférický analyzátor energií elektronů, RTG — zdroj rentgenového záření, QMS — kvadrupólový hmotnostní spektrometr, MEBES — vypařovadlo, 1, 2, 3 — pozice pro vzorky a reference, K — krystalový měřič tloušťek

Vzorky jsou při měření uchyceny na karuselu, který je upevněn na manipulátoru umožňujícím pohyb ve třech směrech a otáčení kolem vlastní osy. Jedna z pozic pro vzorek je vyhřívatelná elektrony urychlenými z wolframové katody umístěné uvnitř držáku vzorku, chlazení je možné odvodem tepla pomocí měděného lanka spojujícího držák vzorku s nádobkou na kapalný dusík. Teplota je snímána termočlánkem připevněným k držáku vzorku. Rozsah dosažitelných teplot chlazení a ohřevu vzorku je  $-150$  až  $500$  °C, systém umožňuje programové řízení průběhu teploty v závislosti na čase.

Hlavní komora aparatury je přes deskový ventil spojena s vkládací komorou. Ta, za pomoci magnetického transferu, umožňuje vkládat vzorky do aparatury bez přerušení vakua v hlavní komoře.

K čištění vzorku před měřením slouží v aparatuře iontové dělo.

V aparatuře je zdroj rentgenového záření s katodami Mg a Al (výrobce VG Microtech). Aparatura je vybavena hemisférickým analyzátozem energií elektronů s pěti kanálkovými násobiči (výrobce Omicron, typ EA 125).

Dále je v aparatuře kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QMS, výrobce Leybold Inficon). Jeho diferenciálně čerpaná komora je oddělena od hlavní komory otvorem o průměru 3 mm. Přívod plynů pro experimenty adropční, desopční a reakční experimenty je realizován trubičkami zakončenými dvojitou clonou. Proud plynů je nastavitelný safírovými ventily. Toto uspořádání hmotnostního spektrometru a přívodu plynů dovoluje expozici vzorku o řád vyšším tlakem plynu, než je tlak zbytkové atmosféry v aparatuře, což adsorpční experimenty urychluje a zpřesňuje (díky vyššímu parciálnímu tlaku použitého plynu vůči zbytkové atmosféře). Také je tím umožněno měření adsorpčních odrazových křivek, reakcí v závislosti na teplotě a samozřejmě termodesorpčních spekter.

K napařování Rh byla aparatura vybavena napařovacím zařízením MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source), které umožňuje napařování kovů s vysokým bodem tání a nízkou tenzí par.

## 2.2. Materials Science Beamline

Optická dráha materiálového výzkumu je společné pracoviště KFPP MFF UK v Praze, Oddělení tenkých vrstev Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR a Synchrotronu Elettra Terst (v současné době Výzkumné centrum studia materiálů s využitím synchrotronového záření).

Prováděla se zde tvorba a měření povrchových rekonstrukcí Sn na Rh a Ni pomocí metod SRPES, XPS a LEED.

Jako zdroj světla slouží synchrotronové záření, vznikající v ohybovém magnetu (Bending magnet) dráhy prstence urychlovače. Toto záření je pomocí odrazu na toroidním zrcadle fokusováno do monochromátoru, který je nastavitelý pro výstupní energie fotonů v rozsahu 40–900 eV. Podrobnější popis monochromátoru je v [71].

Aparatura je tvořena hlavní komorou a menší přípravnou komorou pro výměnu vzorku bez přerušení vakua v hlavní experimentální komoře. Manipulátor umožňuje pohyb vzorku v osách  $xyz$  a otáčení kolem os  $\theta$ ,  $\phi$  (azimutální

a polární úhel), jeho ohřev (přímým průchodem proudem) a chlazení v rozsahu  $-150$  až  $1000$  °C.

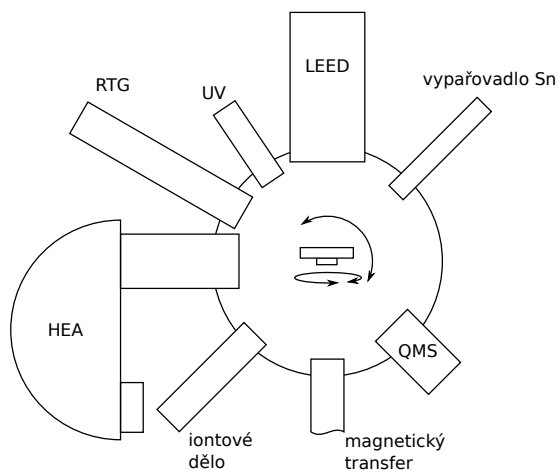
Experimentální komora je vybavena iontovým dělem k čištění vzorků, zdrojem rentgenového záření s katodami Mg a Al (výrobce SPECS), devítikanálovým hemisférickým analyzátozem energií elektronů (SPECS, model Phoibos HA-150), UV lampou, kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem a LEED optikou.

Dále je v komoře několik pozic pro napařovací zařízení, do jedné z nich bylo pro potřeby experimentu umístěno zařízení na napařování Sn (molybdenový kelímek odporově ohříváný tantalovým drátem).

### 2.3. Aparatura XPS/LEED/ISS

Tato aparatura se nachází na pracovišti skupiny fyziky povrchů KFPP MFF UK v Praze. Prováděla se na ní měření ISS systému Sn/Rh(110) a s ním související příprava vzorku a další k tomu potřebná měření (XPS, LEED).

Na mezní tlak  $2 \cdot 10^{-8}$  Pa je čerpána turbomolekulární vývěvou, předčerpání které zajišťuje suchá membránová vývěva.



Obr. 5. Schéma hlavní komory aparatury XPS/LEED/ISS: (HEA — analyzátor energií elektronů, RTG — zdroj rentgenového záření, UV — zdroj UV záření, QMS — kvadrupólový hmotnostní spektrometr



Manipulátor umožňuje pohyb vzorku v osách  $xyz$  a otáčení kolem os  $\theta$ ,  $\phi$  a ohřev elektronovým bombardem do teploty 1200 K. Výměnu vzorku bez přerušování vakua v hlavní komoře umožňuje deskovým ventilem oddělená vkládací komora s magnetickým transferem vzorku.

Aparatura je vybavena zdrojem rentgenového záření s katodami Mg a Al (výrobce SPECS), devítikanálovým hemisférickým analyzátozem energií elektronů (výrobce SPECS, model Phoibos HA-150), iontovým dělem k čištění vzorků a k ISS (osy iontového děla a vstupní optiky analyzátoru energií elektronů svírají úhel  $45^\circ$ ), UV lampou (výrobce Omicron), kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem a LEED optikou.

Aparatura je vybavena několika pozicemi pro napařovací zařízení, do jedné z nichž bylo nainstalováno vypařovač Sn (safírový kelímek odporově ohříváný wolframovým drátem).

## 2.4. Aparatura v laboratořích NIMS

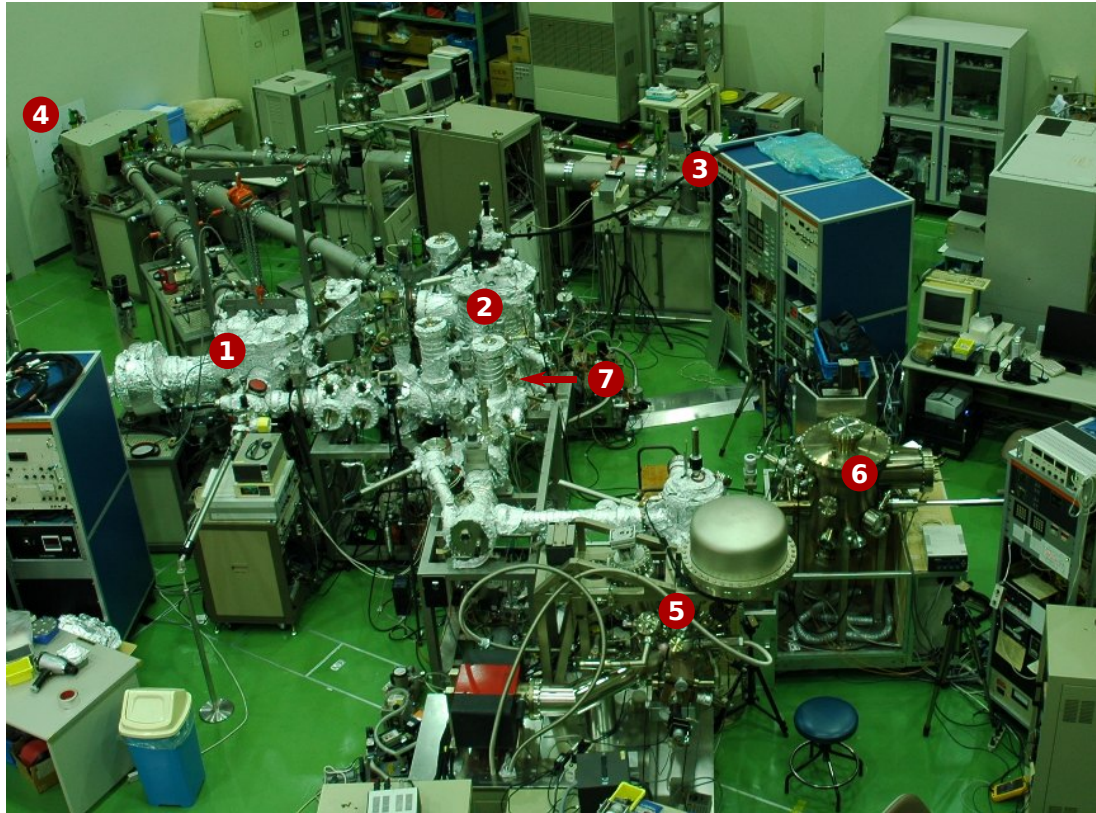
Autor práce po dobu jednoho roku pracoval v rámci výměnného programu, který byl součástí smlouvy o spolupráci mezi UK a japonským NIMSem. Měření byla prováděna na zařízení v laboratoři pro výzkum a modifikaci materiálů pomocí vysokoenergetických iontů, patřící do Ceramics Chemistry Group, která je součástí Optical and Electronic Materials Unit NIMSu.

Probíhal zde výzkum epitaxních  $\text{SnO}_2$  vrstev při využití spektroskopických (XPS, RBS), difrakčních (LEED, RHEED) a mikroskopických (AFM) experimentálních metod.

Základ hlavní aparatury tvoří iontové dělo s univerzálním zdrojem iontů (dodavatel High Voltage Engineering Europa). Van der Graafův generátor poskytuje urychlovací napětí, které může dosáhnout hodnoty až 2 MV. U výstupu děla je umístěn vodou chlazený magnet, který nasměruje svazek do jedné ze tří drah svazku.

Na konci první dráhy svazku je komora pro iontovou implantaci. Druhá dráha svazku je zakončena zařízením pro epitaxi molekulárním svazkem (MBE).

Poslední dráha svazku je určena pro měření RBS. Komora je vybavena přesným robotizovaným manipulátorem, 1000 kanálovým analyzátozem energií iontů a oddělenou vkládací komorou. Komora RBS je dále napojena na



Obr. 6. Aparatura v NIMS: 1. komora pro RBS, 2. komora pro MBE v proudu iontů (+RHEED), 3. komora pro iontovou implantaci, 4. iontové dělo (v místnosti za zdí), 5. komora pro fotoelektronové spektroskopie, 6. komora pro MBE (+RHEED), 7. LEED

komoru vybavenou kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem, pozicí pro ohřev vzorku infračerveným zářením a zařízením pro měření LEED.

Tato komora je napojena přes transfery na napařovací komoru, vybavenou manipulátorem, umožňujícím pohyb v osách  $xyz$  a otáčení kolem osy kolmé na vzorek, a elektronovým dělem a stínítkem pro měření metodou RHEED během napařování.

Druhá odbočka transferu ústí do komory pro fotoelektronové spektroskopie. Ta je vybavena zdrojem rentgenového záření s katodami Mg a Al, zdrojem rentgenového záření s Ag katodou a monochromátorem, zdrojem UV záření a hemisférickým analyzátozem energií elektronů (vše výrobce VG).

Ke kontrole substrátů před depozicí a ke zkoumání struktury vytvořených vrstev bylo využíváno AFM zařízení (výrobce Seiko). V chemické laboratoři bylo prováděno chemické čištění vzorků a byla využívána speciální pec pro ohřev vzorku v proudu plynu.

### 3. Modelový systém Sn/Rh(110)

Rhodium se v praxi využívá pro heterogenní katalýzu, například pro oxidaci CO a disociaci  $\text{NO}_x$ . Vzhledem k tomu že rhodium je velmi vzácný materiál (tím není mezi materiály pro katalýzu vůbec výjimkou, vhodné katalytické vlastnosti mají často právě vzácné kovy), je zřejmá snaha využít ho v katalyzátorech co nejefektivněji. Tato snaha se projevuje v několika rovinách:

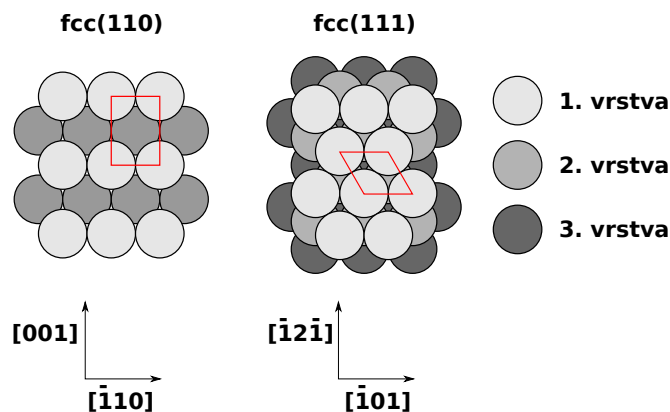
- maximalizace aktivního povrchu katalyzátoru (např. použití malých částic katalyticky aktivního kovu nesených porézním materiálem),
- snaha o co nejdelší životnost katalyzátoru (během používání může docházet k trvalé blokaci adsorpčních pozic katalyzátoru molekulami nečistot, čímž se snižuje rychlost nebo až úplně znemožňuje katalytická reakce),
- snaha o nejpríznivější parametry katalytické reakce, jako například reakční rychlost, rozsah teplot, za kterých reakce probíhá, apod.

Na energii desorpce závisí, jak rychle budou produkty reakce opouštět katalyzátor a tím uvolňovat adsorpční pozice pro další reaktanty. Existuje proto obecná snaha o snížení energie desorpce a o průběh reakcí za nižších teplot (což bývá žádoucí z technologických důvodů) za pomoci dopování základního materiálu dalším kovem. Poměrně často jsou používány kombinace d-katalyzátoru a p-kovu jako dopantu. Z tohoto důvodu byl v naší studii použit cín jako dopant.

Při zahřívání vzniká na povrchu vzorku slitina Sn a Rh, při vyšších teplotách pak cín difunduje dovnitř do objemu vzorku, čímž se snižuje množství cínu na povrchu (tedy tento úbytek ještě není způsoben odpařováním cínu, i když se jedná o teploty, při kterých by se už bulkový cín odpařoval). Procesu odpařování cínu na těchto teplotách brání rhodium. Z důvodu jeho elektronové konfigurace je méně energeticky výhodné být na povrchu, a proto vzniká energetická bariéra pro odpaření cínu.

Rh má fcc (face-centered cubic; kubickou plošně centrovanou) krystalografickou strukturu. Byly zkoumány krystalografické orientace (110) a (111).

V případě orientace fcc(110), kde je povrch krystalu určen rovinou kolmou na úhlopříčku stěny elementární buňky, je povrch tvořen brázdami ve směru



Obr. 7. Schéma uspořádání atomů na povrchu krystalu se strukturou fcc pro roviny o indexech (110) a (111).

$[\bar{1}10]$  a koordinační číslo povrchového atomu je pouze 7. Tento povrch patří v kategorii nízkoindexových rovin mezi nejvolněji uspořádané.

Oproti tomu ve struktuře (111) je povrch krystalu určen rovinou, kolmou na tělesovou úhlopříčku elementární buňky. U fcc struktury atomy této roviny tvoří trojúhelníkovou síť, kde každý z povrchových atomů má 6 nejbližších sousedů v první vrstvě a 3 ve druhé, tj. koordinační číslo je rovno 9. Takovýto povrch je velmi hladký, je nejkompaktnější ze všech možných povrchů fcc krystalu.

Z nízkoindexových rovin jde patrně o dvě nejvíce odlišné konfigurace s lišícími se adsorpčními pozicemi. V případě konfigurace fcc (110) mohou být pro adsorpci malých molekul dostupné krom atomů povrchové vrstvy i atomy první „podpovrchové“ vrstvy (atomy v brázdách), které mají koordinační číslo ještě vyšší — 11.

### 3.1. Sn/Rh(110)

Měření probíhala na Materials Science Beamline na synchrotronu v Terstu v Itálii a na aparatuře XPS/LEED/ISS v Praze.

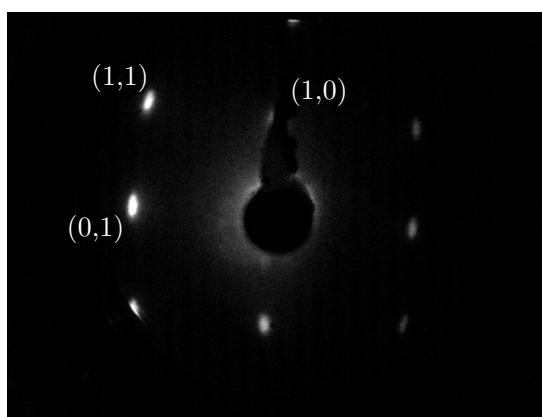
Na Materials Science Beamline proběhly dvě různé depozice Sn, při každé z nich byl měřen XPS, SRPES a LEED a zkoušena adsorpce molekul CO a O<sub>2</sub>. Cílem bylo dosáhnout po depozici uspořádaného povrchu (povrchová rekonstrukce) a prozkoumat jeho vlastnosti. Existence uspořádané povrchové slitiny u systému Sn/Rh(110) sice zatím nebyla z literatury známa, ale z existence

takových slitin na podobných systémech — jako např. na Sn/Rh(111) [20], která se liší jen orientací povrchu, nebo na Sn/Pd(110) [22], která má stejnou strukturu a orientaci substrátu a je použit stejný deponovaný materiál, pouze atomové číslo prvku substrátu je o 1 rozdílné — se dá předpokládat její existence za zhruba podobných podmínek.

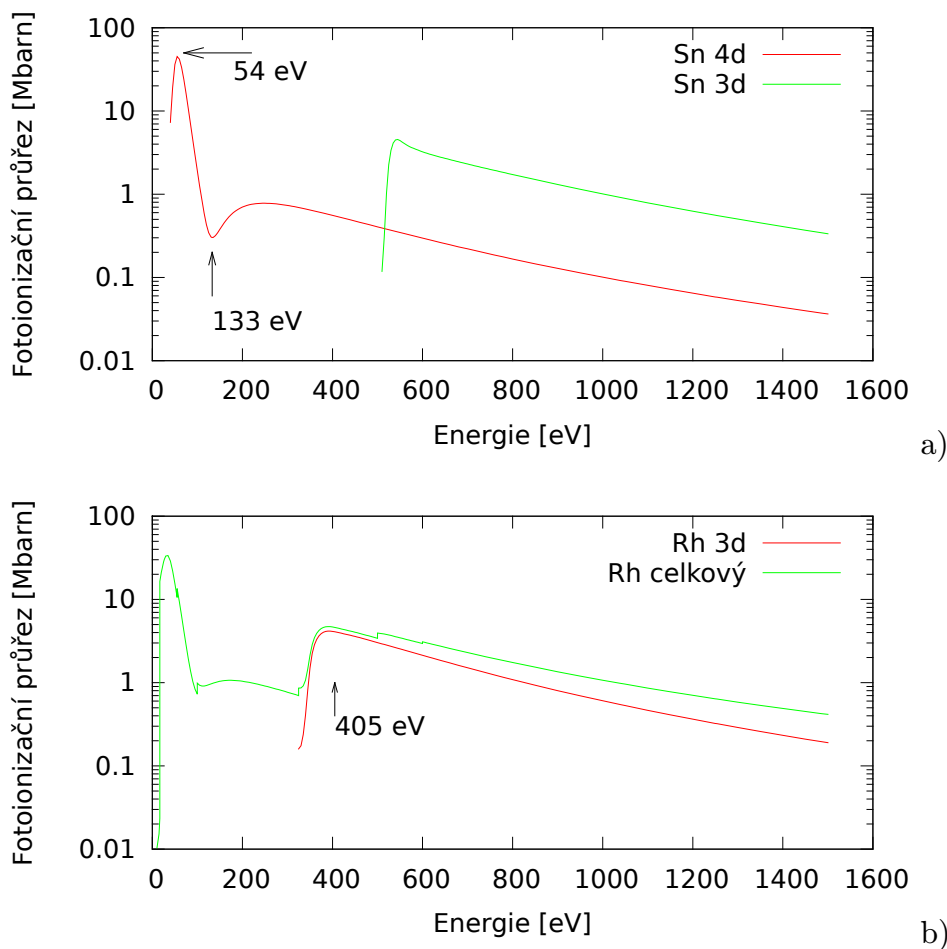
Na pracovišti v Praze byla provedena obdobná depozice Sn (množství ověřeno pomocí XPS), následně byla mezi ohřevy zjišťována rekonstrukce pomocí LEED byla a bylo měřeno ISS. Cílem bylo pomocí povrchově citlivější metody ISS upřesnit složení a uspořádání povrchové vrstvy atomů.

### 3.2. Čištění vzorků a pořizovaná spektra

Monokrystal Rh(110) o průměru 1 cm a tloušťce 2 mm (výrobce MaTecK GmbH) byl v celkem čtyřech čistících cyklech iontově bombardován, kdy byly použity ionty  $\text{Ar}^+$  o energii 1 keV, a následně zahříván metodou resistive heating (odporového zahřívání) na teplotu 1200 K. Výsledná čistota byla průběžně kontrolována pomocí XPS a čistící cykly byly opakovány do doby, kdy se signál uhlíku dostal pod hranici měřitelnosti a zároveň vznikl kvalitní povrch, jehož krystalografická struktura, pozorovaná s pomocí LEED, odpovídala struktuře fcc(110), viz obr. 8.



Obr. 8. Čistý Rh(110) povrch, LEED,  $E_i = 86 \text{ eV}$ .



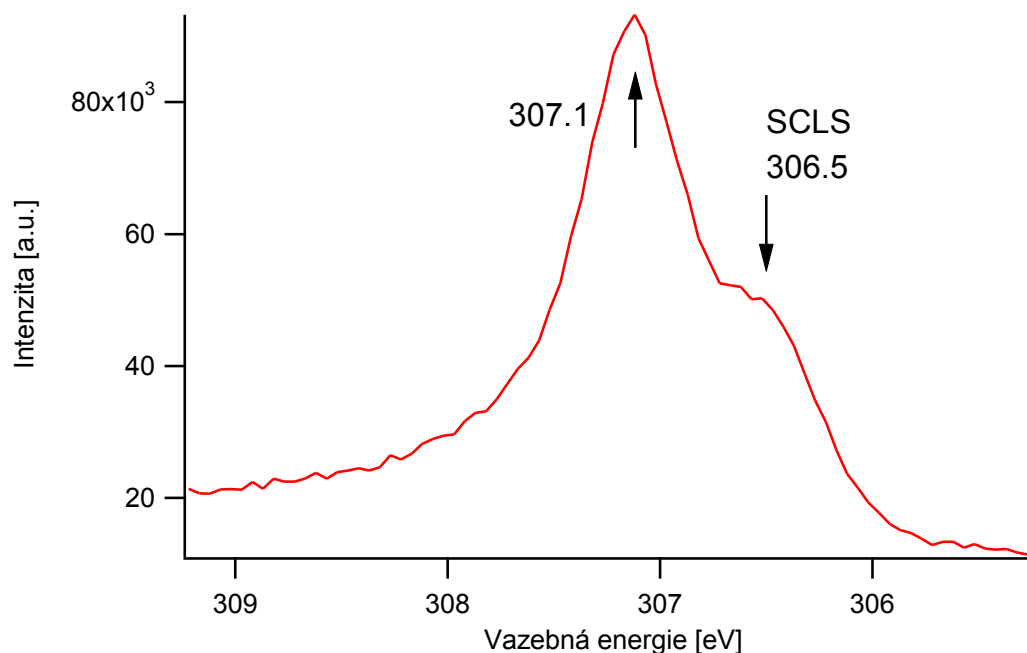
Obr. 9. Teoretické atomové účinné průřezy pro fotoionizaci hladin a) Sn 3d, 4d, a b) Rh 3d v závislosti na energii dopadajícího záření. Data převzata z [72, 73, 74].

Po vyčištění vzorku byla měřena fotoelektronová spektra. Tato měření byla realizována i následně po každém ohřevu vzorku. Bylo pořízeno spektrum valenčního pásu a Sn 4d (do vazebné energie 30 eV) s primární energií 54 eV a 133 eV. Pro primární energií 54 eV jsou dobře pozorovatelné Sn 4d stavy, kdy se v této oblasti nachází globální maximum jejich fotoionizačního průřezu, viz půběh na obr. 9 a). Při této energii též měřené elektrony pocházejí z minimální hloubky.

Měření s primární energií 133 eV byla prováděna s cílem co nejlépe zaznamenat přítomnost případného adsorbovaného CO. Na energii 133 eV je Cooperovo minimum [75] pro fotoionizační průřez stavů Sn 4d (viz obr. 9a a i z hlediska Rh je to vhodná energie (je na platu, které tvoří lokální minimum), viz

jeho celkový fotoionizační průřez na obr. 9b. Díky tomu je signál cínu a rhodia z podložky potlačen a signál z molekulárního orbitalu CO tak může být dobře pozorovatelný.

Dále bylo pořízeno spektrum s primární energií 405 eV, kdy je dobře pozorovatelná hladina 3d rhodia, viz obr. 9b. Konečně byla použita klasická rentgenovská elektronová spektroskopie, čára  $MgK\alpha$  s energií 1253,6 eV.

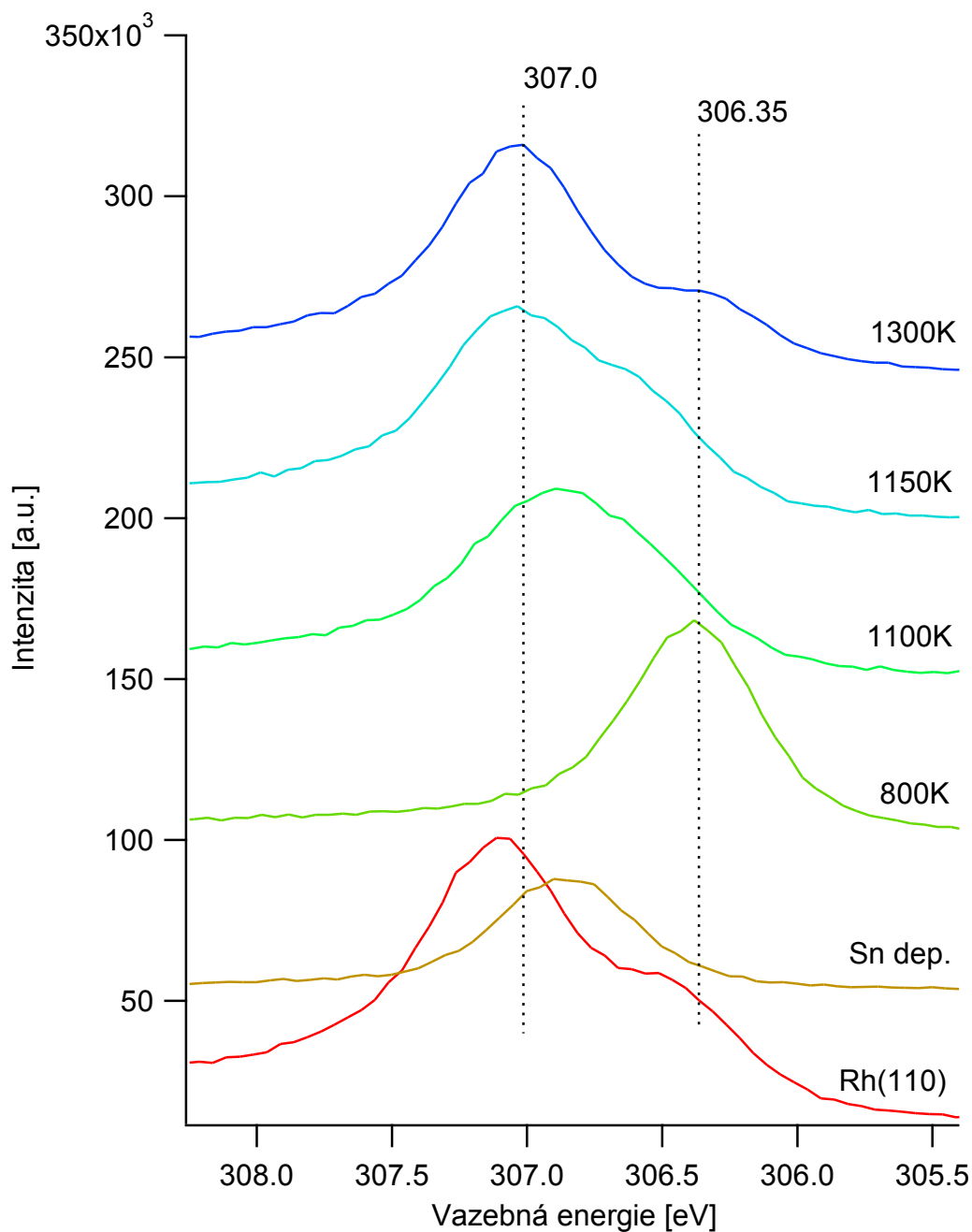


Obr. 10. Povrch Rh(110) po vyčištění, SRPE spektrum Rh 3d<sub>5/2</sub>,  $h\nu = 405$  eV

Pro spektrum na primární energii 405 eV má peak Rh 3d<sub>5/2</sub> pro vyčištěný povrch (na obrázku 10) netriviální strukturu, kde kromě hlavního peaku na 307,1 eV je pozorovatelný i stav na 306,5 eV, tzv. SCLS (Surface Core Level Shift), což je posun vnitřní energetické hladiny způsobený tím, že daný atom je na povrchu a má proto méně sousedů [76, 77].

### 3.3. První depozice (1,7 monovrstvy)

Jako vypařovací cela byl použit tantalový kelímek zahříváný wolframovým drátem. Depozice probíhala při teplotě vypařovací cely 1200 K po dobu 10



Obr. 11. Vývoj SRPE spekter Rh 3d<sub>5/2</sub>,  $h\nu = 405$  eV během depozice a ohřevu

minut na vyčištěný vzorek na laboratorní teplotě. Odhadem z intenzit XPS peaků Rh podle (3) bylo nanášeno 1,7 monovrstvy (ML) Sn.

Po depozici nebyl povrch uspořádaný, pozorování přístrojem LEED tedy nevykázalo žádnou strukturu, což je v souladu s očekáváním — deponovaná vrstva byla dostatečně silná k zakrytí struktury monokrystalu a povrchové rekonstrukce na podobných systémech vznikají až za vyšších teplot, viz např. [20, 22, 78].



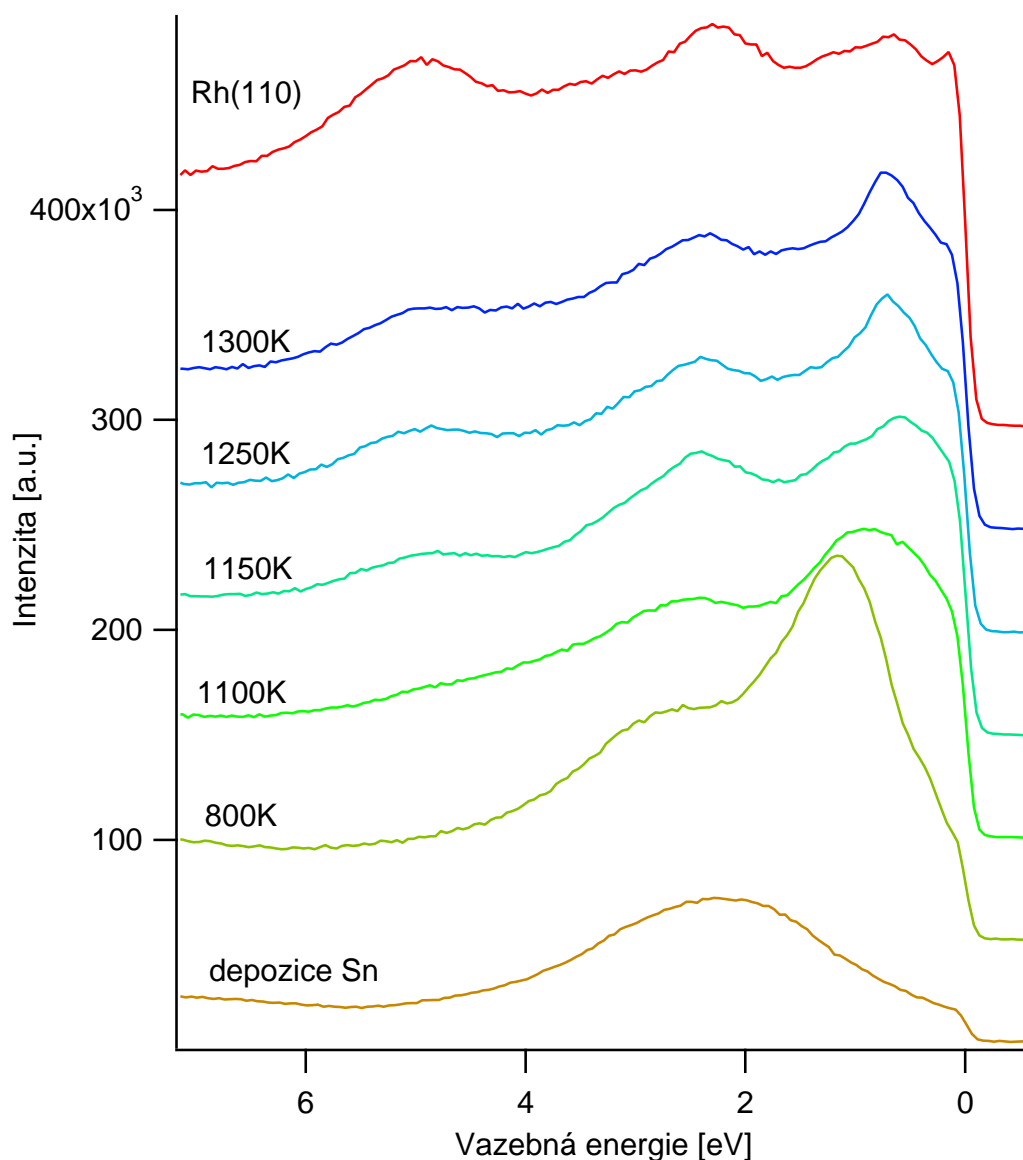
Ve spektru hladiny Rh 3d<sub>5/2</sub> měřené na primární energii 405 eV (viz obrázek 11) je po depozici krom očekávaného snížení intenzity zřejmá změna tvaru a jeho posuv, konkrétně zmizí SCLS stav a hlavní pík se posune o cca 0,3 eV směrem k nižším vazebným energiím.

### 3.4. Spektra při ohřevu vzorku po depozici 1,7 ML

Po ohřevu na 800 K a teplotě udržované na této hodnotě po dobu 5 minut vzorek stále nejevil žádné uspořádání povrchu, pomocí přístroje LEED opět nebyla pozorována žádná struktura. Došlo však ke změně v pozorovaných spektrech Rh, viz obr. 11. Peak Rh 3d<sub>5/2</sub> se posunul o 0,7 eV k nižším vazebným energiím a jeho intenzita výrazně vzrostla, přibližně k hodnotě 0,8násobku své intenzity před depozicí (z hodnoty zhruba 0,3násobku, na kterou klesla následkem depozice). Oba tyto jevy lze vysvětlit vytvořením (neuspořádané) povrchové slitiny Sn a Rh a vznikem vazeb mezi přítomnými dvěma prvky — posun vnitřní hladiny je v případě vzniku slitiny podstatně větší, než když je hladina ovlivněna pouze přítomností deponované vrstvy [79]. Při vzniku slitiny a tedy promísení Sn a Rh atomů se nutně musí část Rh atomů dostat do Sn vrstvy, tj. směrem k povrchu, a část Sn atomů naopak do bulku Rh, čímž dojde ke zvýšení intenzity signálu Rh na úkor Sn.

Vzorek byl ohříván postupně až na teplotu 1300 K, což byla limitní teplota pro použitý držák vzorku. V průběhu ohřívání docházelo ve spektru s primární energií 405 eV s rostoucí teplotou k posuvu peaku Rh 3d<sub>5/2</sub> postupně zpět k vyšším vazebným energiím, kdy pro nejvyšší dosažené teploty byl průběh tohoto spektra velmi podobný jako spektrum pro čisté rhodium před depozicí cínu (viz obrázek 11). Není ovšem pravděpodobné, že stav na 306.4 eV je čistě SCLS, spíše se jedná o projev struktury slitiny Sn a Rh (odpovídající píku na křivce 800 K) — vnitřní hladiny atomů Rh v povrchové vrstvě jsou určitě ovlivněny nejen nižším počtem sousedů a tím pádem i vazeb, ale i tím, že mnohé z těchto vazeb nejsou s Rh, ale se Sn, které se drží zejména v povrchové vrstvě.

Zajímavá struktura je pozorována i ve spektru s primární energií 54 eV. Po depozici cínu vypadalo spektrum valenčního pásu stejně jako spektrum čistého cínu, zatímco po ohřevu na 800 K došlo k zřetelné změně, kdy se objevil dominantní pík na energii 1,17 eV. Je charakteristický pro neuspořádanou slitinu: na podobné energii nemá maximum ani jeden z kovů Sn a Rh a zmizí po ohřevu

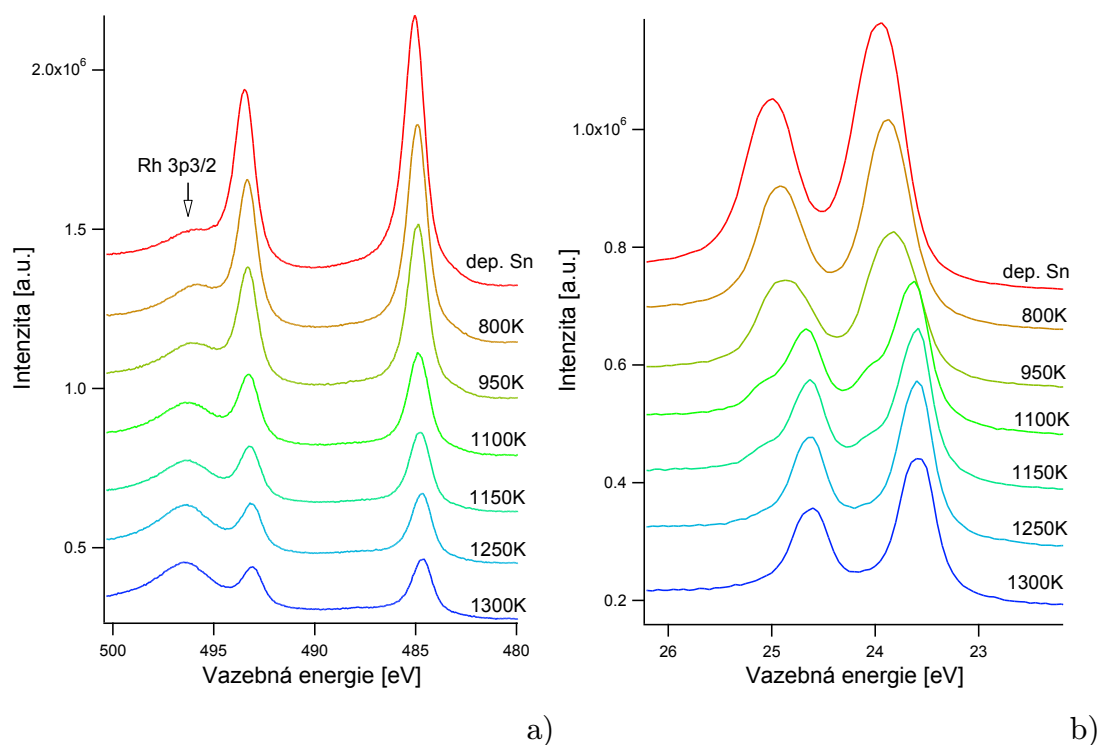


Obr. 12. Vývoj SRPE spekter valenčního pásu po depozici Sn a zahřívání,  $h\nu = 54 \text{ eV}$ . Pro lepší přehlednost je spektrum čistého Rh(110) zcela nahoře. .

na teploty, při kterých uspořádaná povrchová slitina vznikne. Tyto struktury a jejich vývoj jsou uvedeny na obr. 12.

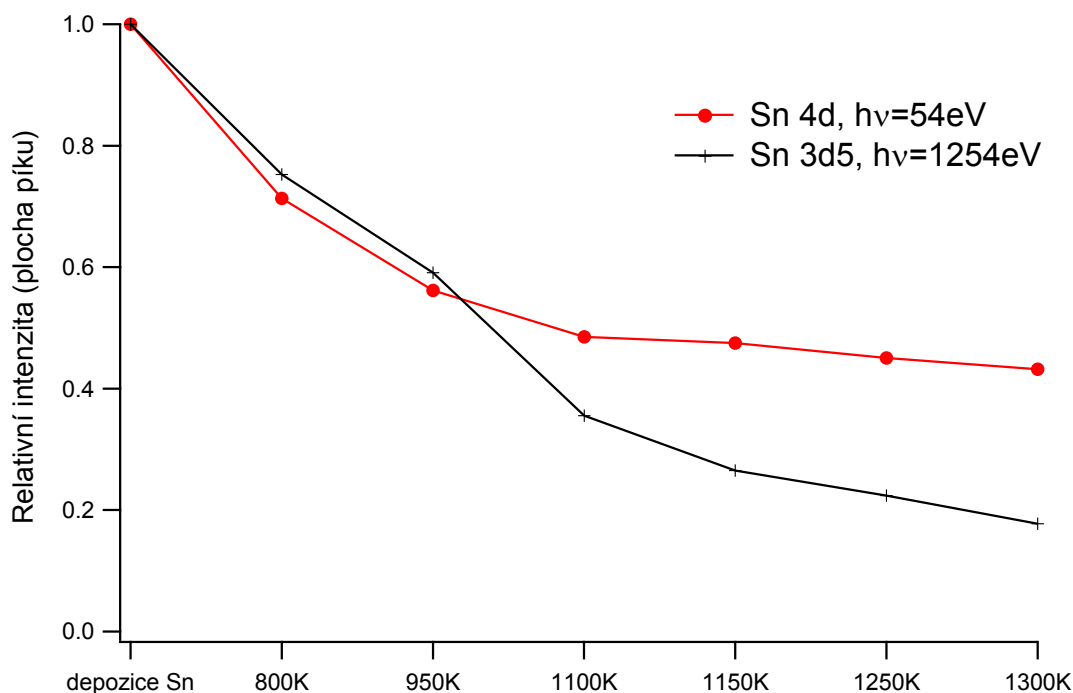
S dalším ohřevem na vyšší teploty dochází k postupné transformaci pozorované struktury opět až ke stavu, který strukturou přibližně odpovídá spektru čistého rhodia na této energii. Ve spektru jsou při maximální teplotě 1300 K patrné tři peaky (jako pro rhodium) a Fermiho hrana (Fermi edge) je téměř stejně výrazná jako pro rhodium — oproti počátečnímu stavu po depozici Sn,

kdy byla Fermiho hrana nevýrazná, tak jak je to typické pro p-kovy. Se zvyšováním teploty ohřevu dochází ke zvyšování koncentrace Rh atomů v povrchových vrstvách na úkor Sn, takže i jejich stavy pod Fermiho mezí začnou být dominantní.



Obr. 13. Fotoelektronová spektra hladin Sn po depozici a po jednotlivých ohřevech: a) dublet Sn 3d, XPS,  $h\nu = 1253,6$  eV, b) dublet Sn 4d, SRPES,  $h\nu = 54$  eV.

Při postupných ohřevech do 1300 K byla sledována i spektra dubletů Sn 3d (s pomocí XPS s prim. energií 1253,6 eV) a Sn 4d (s primární energií 54 eV). S rostoucí teplotou byl pozorován pokles Sn intenzity, který je důsledkem difúze (rozpouštění) cínu v objemu rhodia. Relativní pokles intenzit obou sledovaných dubletů (počítaný jako poměr ploch píků po odečtení pozadí Shirleyovou metodou [80]) v závislosti na jejich intenzitě po depozici Sn je znázorněn na grafu 14. Hlavní příčinou rozdílného vývoje poklesu intenzit je informační hloubka, která je nižší v případě nižší primární energie. Při ohřevech je pro nejvyšší dosažené teploty (1100 K – 1300 K) při energii 54 eV intenzita Sn 4d téměř konstantní, zatímco pro měření XPS vykazuje intenzita Sn 3d průběžný pokles až do maximální teploty (1300 K).

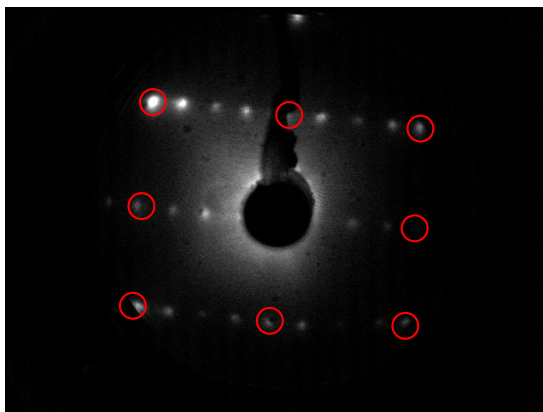


Obr. 14. Depozice 1,7 monovrstvy: vývoj relativních intenzit Sn 4d a Sn 3d5/2 stavů při zahřívání. Intenzity byly určeny z ploch píků po odečtení pozadí Shirleyho metodou [80] a vztaženy k intenzitě po depozici. U Sn 3d použita pouze hladina 3d5/2, z důvodu blízkosti stavů Sn 3d3/2 a Rh 3p3/2 (viz obr. 13)

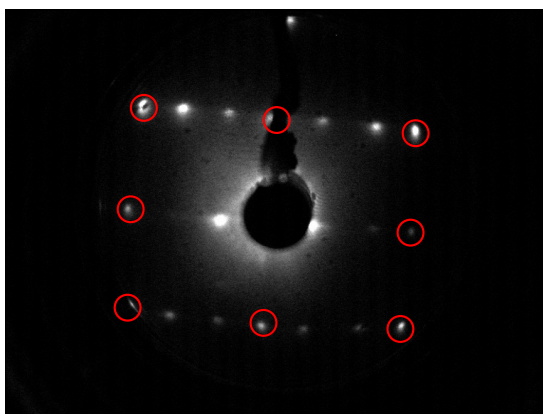
Cín se rozpouští v objemu rhodia (atomy Sn difundují z povrchu do bulku ve směru koncentračního spádu), avšak ve zvoleném rozmezí teplot vždy zůstává jistý počet Sn atomů v povrchové vrstvě, které nebudou difundovat do objemu rhodia. Příčina této pozorované skutečnosti je v tom, že Rh má vyšší měrné skupenské teplo vypařování, než Sn (493 kJ/mol a 295,8 kJ/mol [81, 82]) a s ním související [83] volnou povrchovou energii:  $2,7 \text{ J m}^{-2}$  pro Rh oproti  $0,7 \text{ J m}^{-2}$  pro Sn [84]. Povrch obsahující atomy cínu tak má nižší volnou povrchovou energii ve srovnání s povrchem tvořeným pouze atomy rhodia.

### 3.5. Rekonstrukce při ohřevu vzorku po depozici 1,7 ML

Od teploty 1000 K začíná být na LEEDu pozorovatelná struktura ( $4 \times 1$ ), v rozmezí teplot 1100 K až 1250 K pak tato struktura byla pozorovatelná



Obr. 15. Sn/Rh(110), rekonstrukce  $(4 \times 1)$ , pozorovaná po vyhřátí na 1200 K, LEED,  $E_i = 86$  eV. Stopy odpovídající struktuře  $(1 \times 1)$  substrátu jsou označeny kroužky.



Obr. 16. Sn/Rh(110), rekonstrukce  $(3 \times 1)$ , pozorovaná po vyhřátí na 1300 K, LEED,  $E_i = 86$  eV. Stopy odpovídající struktuře  $(1 \times 1)$  substrátu jsou označeny kroužky.

kvalitně a velmi výrazně, viz obr. 15. Na 1300 K pak dochází ke změně struktury na  $(3 \times 1)$ , viz obr. 16.

Z vývoje intenzit lze předpokládat, že ohřevem na vyšší teplotu (který však vzhledem k teplotním omezením držáku vzorku není možný) či dlouhodobým ohřevem na 1300 K by pravděpodobně došlo k dalšímu vývoji struktury. Varianta dlouhodobého ohřevu je nevýhodná z důvodu, že potřebnou dobu ohřevu lze jen těžko odhadnout, a také je to nevýhodné z hlediska čištění krystalu po skončení experimentu: rozpuštěný Sn v objemu bude při zahřívacích cyklech během čištění postupně vystupovat na povrch, což by dále zvýšilo časovou nevýhodnost takového postupu. Proto jsme se rozhodli vzorek vyčistit a znovu

na něm deponovat menší množství Sn. S menším množstvím deponovaného Sn jsme předpokládali dosažení rekonstrukce při nižších teplotách, případně při kratších dobách ohřevu.

### 3.6. Druhá depozice (0,7 monovrstvy)

Před druhou depozicí byl vzorek opětovně vyčištěn stejným postupem, jaký je popsán výše v 3.2. Čistící cykly byly opakovány až do doby, kdy byl vzorek již bez jakékoli pozorovatelné kontaminace Sn a kdy na LEEDu byla dobře vidět struktura  $(1 \times 1)$  povrchu fcc(110).

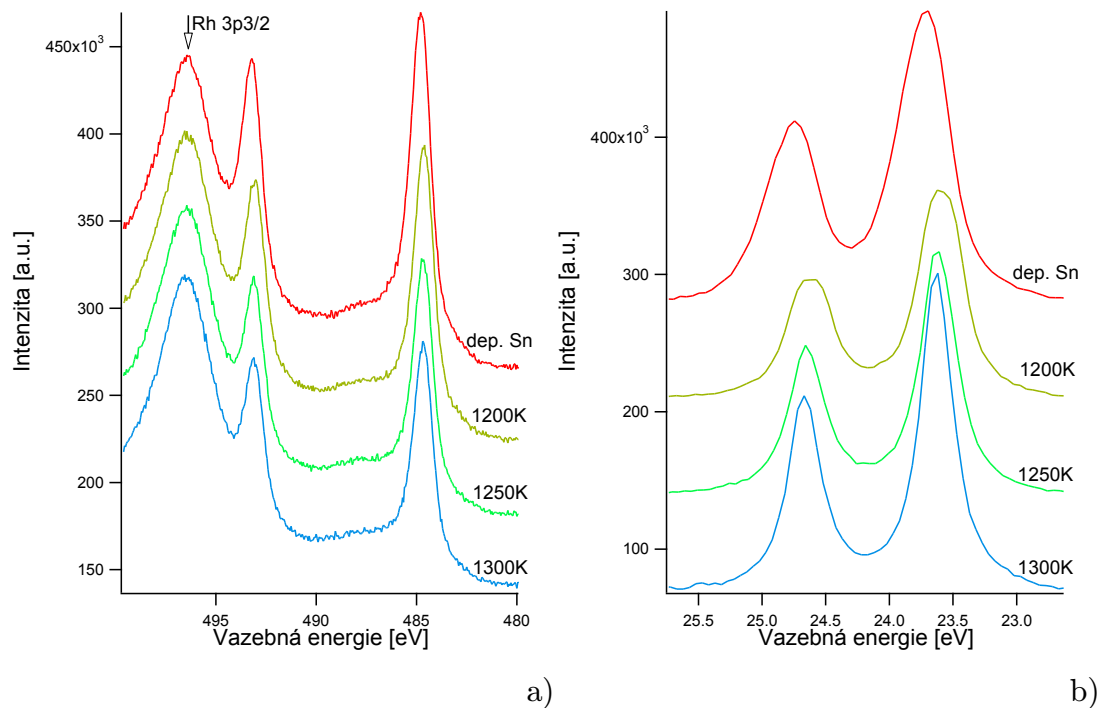
Následně byla provedena depozice Sn se stejnými parametry jako v prvním případě, ale pouze o délce 3 minuty, čemuž odpovídalo dle modelového výpočtu 0,7 monovrstvy Sn.

Nižší tloušťka vrstvy se projevila již na LEEDu tím, že struktura Rh(110) byla i po depozici stále ještě slabě patrná.

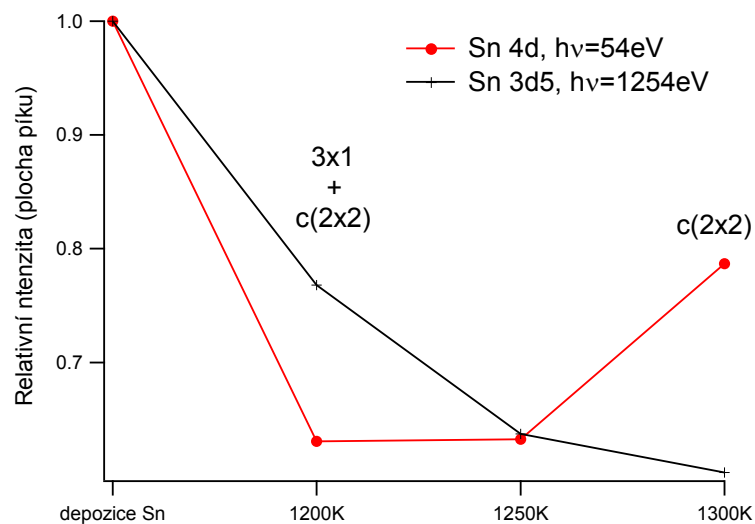
### 3.7. Spektra při ohřevu vzorku po depozici 0,7 ML

V tomto případě nebyl opakován postup ohřevů od nižších teplot jako v prvním případě, jelikož cílem druhé depozice bylo prozkoumat stavy a rekonstrukce, které u první deponované vrstvy byly za hranicí experimentálních možností (maximální teplota držáku vzorku). První ohřev proběhl na teplotu 1150 K (po dobu 10 minut), po kterém byla na vzorku pomocí LEEDu zjištěna struktura  $(3 \times 1)$ . Po tom to a dalších ohřevech (1200, 1250 a 1300 K, každá teplota 10 min) byla změřena spektra na všech sledovaných primárních energiích. Dále byla provedena saturační expozice  $O_2$  a CO, zkontrolován LEED a změřena spektra vzorku s adsorbovaným CO, obdobně jako v případě první depozice.

Na vývoji intenzit dubletů Sn 3d a Sn 4d (obr. 18) je pozorovatelný obdobný jev, jako po první depozici (1,7 ML): pokles intenzity se po zahřátí na 1200 K u SRPE spekter (Sn 4d,  $h\nu = 54$  eV, menší informační hloubka) zastaví a pokračuje jen u XPS spekter (Sn 3d), tzn. cín se rozpouští v bulku ale na povrchu se drží určitá koncentrace Sn, která je stabilní. Podobný proces byl pozorován na systému Sn na Rh(110) [20]. U stavu Sn 4d dokonce bylo naměřeno



Obr. 17. Fotoelektronová spektra hladin Sn po depozici 0,7 ML Sn a po jednotlivých ohřevech: a) dublet Sn 3d, XPS,  $h\nu = 1253,6$  eV b) dublet Sn 4d, SRPES,  $h\nu = 54$  eV. Na energii  $E_B = 496$  eV je patrný výrazný pík Rh 3p, protože deponovaná vrstva Sn je velmi tenká.



Obr. 18. Depozice 0,7 monovrstvy: vývoj intenzit Sn 4d a Sn 3d5/2 stavů při zahřívání relativně vůči intenzitě Sn 4d po depozici.

pro nejvyšší teplotu ohřevu zvýšení intenzity. Tento jev nedokážeme vysvětlit,

je velmi nepravděpodobné, že příčinou by bylo zvýšení koncentrace atomů Sn v povrchových vrstvách.

U spektra dubletu Sn 4d je, krom posunu k nižším vazebným energiím obdobně jako v případě ohřevu po depozici 1,7 ML, velmi dobře patrné zúžení obou píků po ohřevu na 1300 K. Do teploty 1200 K je každý z píků rozdělen na více stavů, po ohřevu na 1300 K je stav již jen jeden. K tomuto faktu se ještě vrátíme v diskuzi o struktuře povrchových rekonstrukcí v kapitole 3.13.

### 3.8. Rekonstrukce při ohřevu vzorku po depozici 0,7 ML

Po ohřevu na 1150 K byla pozorovatelná rekonstrukce ( $3 \times 1$ ) (viz obr. 19), čímž se potvrdil předpoklad, že se tyto rekonstrukce objeví u tenčí vrstvy dříve, tedy při nižší teplotě ohřevu. Je to způsobeno tím, že při tenčí deponované vrstvě Sn se musí rozpustit v objemu Rh menší množství Sn pro dosažení stejného množství Sn v povrchové vrstvě.

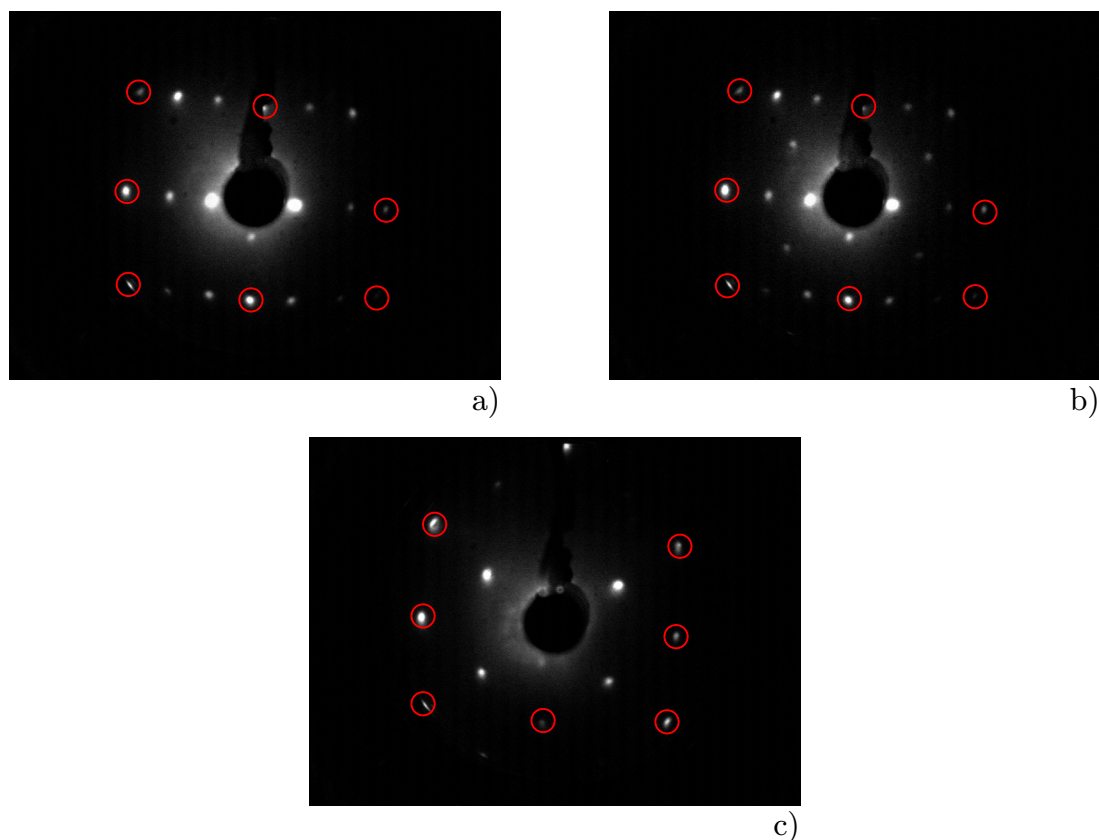
Že by se i při depozici 0,7 ML za ohřevu na ještě nižší teploty objevila rekonstrukce ( $4 \times 1$ ) se potvrdilo později, když byla na aparatuře v Praze provedena depozice se stejnými parametry za účelem měření ISS (bude popsáno v kapitole 3.12): rekonstrukce ( $4 \times 1$ ) se ukázala po ohřevu na teplotu 770 K.

Na 1200 K se pak objevuje superpozice rekonstrukce ( $3 \times 1$ ) a nové rekonstrukce  $c(2 \times 2)$ , jejíž existenci jsme předpokládali v 3.5, která je dále pozorovatelná i na teplotě 1250 K. Pouze u nejvyšší dosažitelné teploty 1300 K konfigurace ( $3 \times 1$ ) vymizí a je přítomná pouze rekonstrukce  $c(2 \times 2)$ .

### 3.9. Adsorpce CO

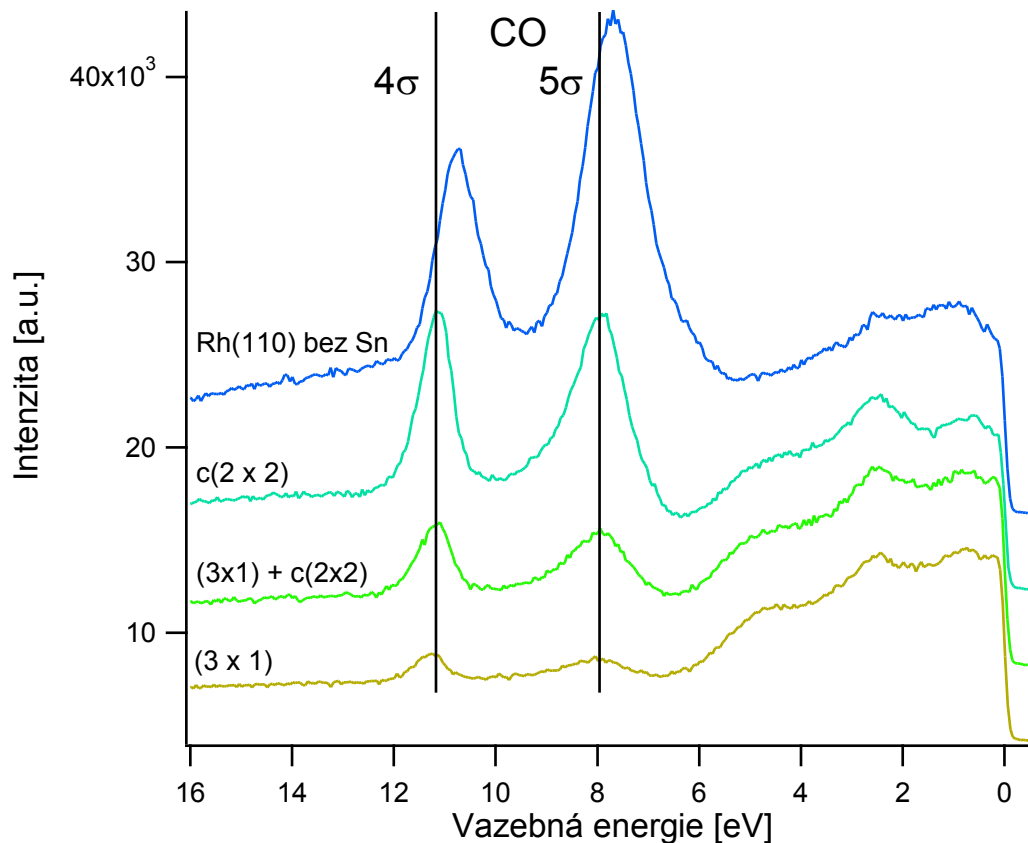
V průběhu ohřevu vzorku byla vždy po vychladnutí na pokojovou teplotu testována i adsorpce CO, kdy byla prováděna expozice 10 L CO (10 Langmuirů: expozice 1 L je definována jako expozice při tlaku  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr =  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa po dobu jedné sekundy). Pro rhodiový monokrystal je saturační expozice 3 L CO, čili více než trojnásobné použité množství je bezpečně saturační expozicí i pro případ, že koeficient ulpění CO se pro povrch se Sn o něco sníží. Adsorpce byla prováděna napuštěním CO na tlak  $1 \cdot 10^{-6}$  Pa v hlavní komoře aparatury bez přerušování čerpání turbomolekulární vývěvou.





Obr. 19. Sn/Rh(110), LEED, rekonstrukce a)  $(3 \times 1)$ , pozorovaná po vyhřátí na 1150 K,  $E_i = 80$  eV, b) superpozice  $(3 \times 1)$  a  $c(2 \times 2)$ , po vyhřátí na 1200 K,  $E_i = 80$  eV, c)  $c(2 \times 2)$  po vyhřátí na 1300 K,  $E_i = 86$  eV. Stopy odpovídající struktuře  $(1 \times 1)$  substrátu jsou označeny kroužky.

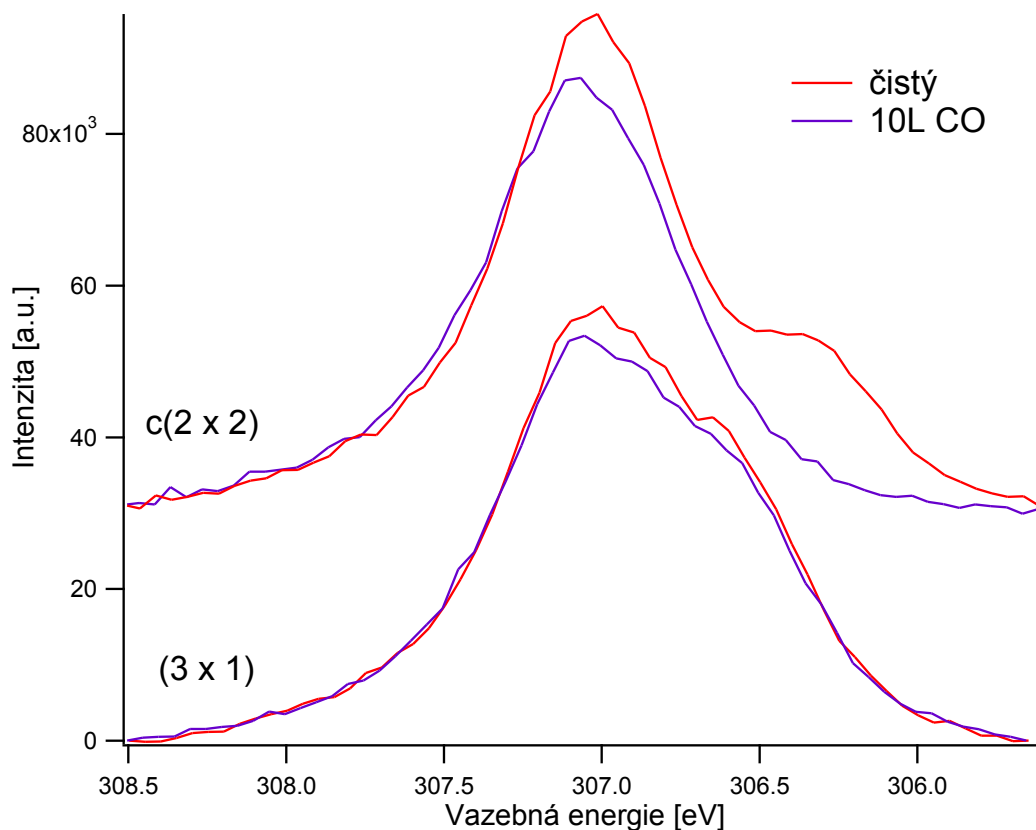
Pro neuspořádané povrchy (po ohřevu na nižší teploty) adsorpce CO neprobíhala. Pro povrch s rekonstrukcí  $(4 \times 1)$  adsorpce stále ještě neproběhla, avšak pro rekonstrukce  $(3 \times 1)$ ,  $c(2 \times 2)$  a pro přechodový stav mezi těmito dvěma rekonstrukcemi už CO adsorbovalo. Ukázalo se, že adsorbované množství silně závisí na struktuře povrchu, tedy na měřené rekonstrukci, jak ilustruje obr. 20. Struktura vzniklá při vyšší teplotě má vyšší adsorpční schopnost. Po adsorpci CO na žádnou ze vzniklých rekonstrukcí nebyla pozorována změna struktury na LEEDu. Do určité míry se to dalo předpokládat, protože periodicitou povrchové slitiny je daná periodicitu adsorpčních pozic pro CO, takže další struktura by se mohla objevit pouze v případě, že by adsorbované molekuly CO interagovaly na větší vzdálenost, než jsou rozměry elementární buňky povrchové slitiny.



Obr. 20. SRPE spektra valenčního pásu a molekulárních orbitalů CO po adsorpci CO na čistém Rh(110) a na různých povrchových rekonstrukcích Sn/Rh(110),  $h\nu = 133$  eV

Po adsorpci CO na struktuře  $(3 \times 1)$  SRPE spektrum s primární energií 405 eV Rh 3d<sub>5/2</sub> zůstalo prakticky neovlivněno (viz graf na obr. 21). Pro přechodový stav mezi dvěma rekonstrukcemi rovněž nebyl pozorován po adsorpci významný rozdíl spekter a pouze při adsorpci na struktuře  $c(2 \times 2)$  došlo k vymizení vedlejšího stavu na 306,3 eV, který by patrně mohl být jako na čistém rhodium stavem SCLS (povrchem způsobený posun vnitřní hladiny), avšak je možná i interpretace, že jde o stav, který souvisí s vazbami s cínem. Obdobný efekt je pozorován i při adsorpci CO na čistý povrch rhodia, kde SCLS stav rovněž zmizí, protože se valenční elektrony účastní vazby s CO.

Na spektru s primární energií 54 eV byly zkoumány stavy Sn 4d. Je pozoruhodné, že i když si atomy cínu přímo nevytváří vazby s CO, tak došlo k výraznému ovlivnění pozorovaných peaků. Konkrétně dojde k poklesu jejich intenzity, změně jejich tvaru a zároveň k posuvu o 0,23 eV k vyšším vazebným energiím, viz obr. 23.

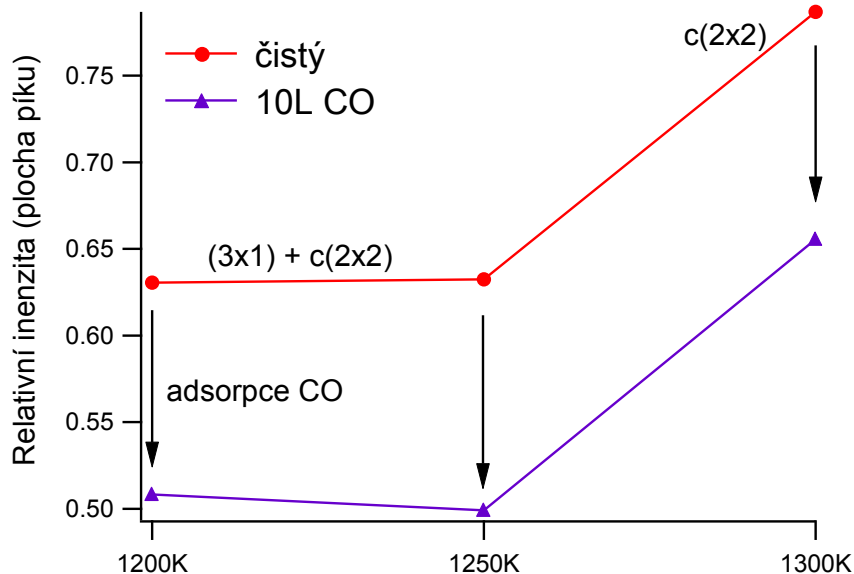


Obr. 21. Vliv adsorpce CO na Rh 3d<sub>5/2</sub>, SRPES,  $h\nu = 405$  eV.

### 3.10. Adsorpce O<sub>2</sub>

Krom adsorpce CO byla prováděna i adsorpce O<sub>2</sub>. Na atomech Sn kyslík chemisorbuje až při vysokých expozicích: podle SRPES měření oxidace Sn fólie [85] je vliv kyslíku zaznamenatelný od expozic 100 L, přičemž úroveň oxidace 50% bylo dosaženo při expozici 1000 L. Při námi použitých expozicích — do 20 L, cílem nebyla oxidace Sn, ale zjištění, jak povrchová slitina s cínem ovlivní adsorpční vlastnosti Rh — je možné počítat, že na atomech Sn adsorpční pozice nejsou.

Narozdíl od CO, na žádném z Sn/Rh(110) povrchů při použitých expozicích O<sub>2</sub> nebyla adsorpce O<sub>2</sub> pozorována. Vysvětlením může být to, že při adsorpci O<sub>2</sub> na čistém Rh(110) adsorbuje O<sub>2</sub> na tříatomových hollow pozicích [23–28] mezi dvěma atomy povrchové vrstvy a jedním atomem v brázdě, nebo, za nízkých pokrytí, na dvouatomových „long bridge“ pozicích (vazba na dva atomy v sousedních řadách povrchové vrstvy) [27, 23, 28]. Takovéto pozice



Obr. 22. Pokles relativní intenzity Sn4d píku (měřeného SRPES s  $h\nu = 54$  eV) následkem adsorpce CO v závislosti na struktuře povrchu / teplotě ohřevu. Vztaheno k intenzitě po depozici Sn.

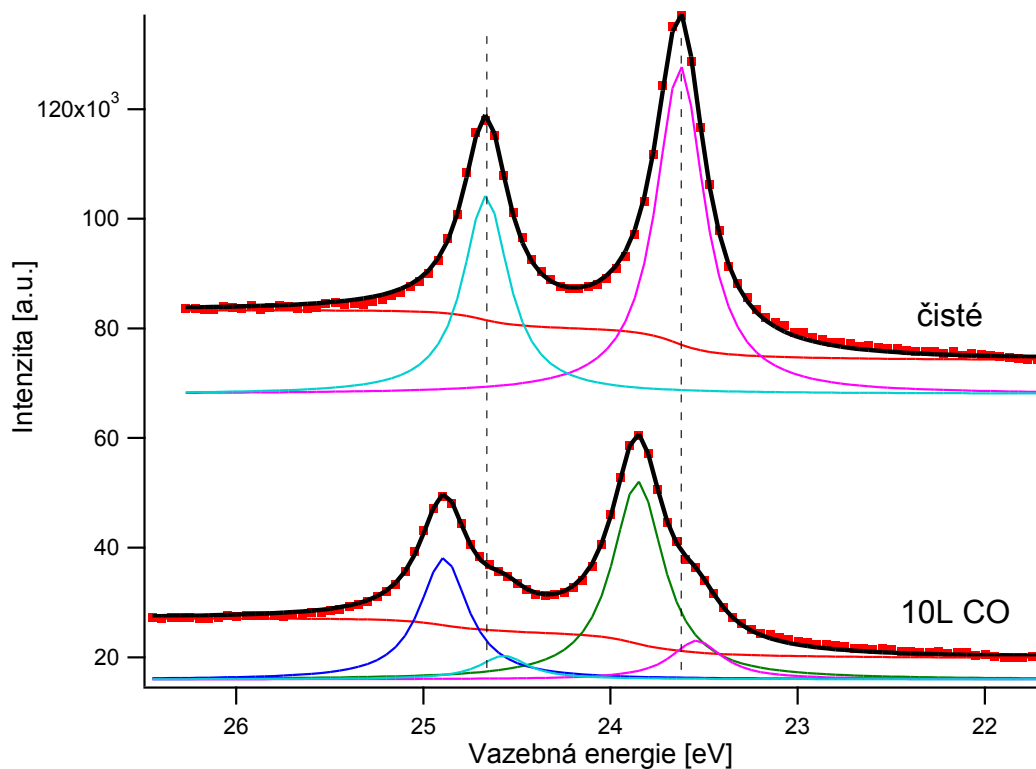
na Sn/Rh(110) površích tedy buďto zcela chybí, nebo je ovlivnění atomů Rh sousedními atomy Sn takové, že adsorpce na takovém Rh atomu je vyloučena.

### 3.11. Hypotézy o struktuře rekonstrukcí

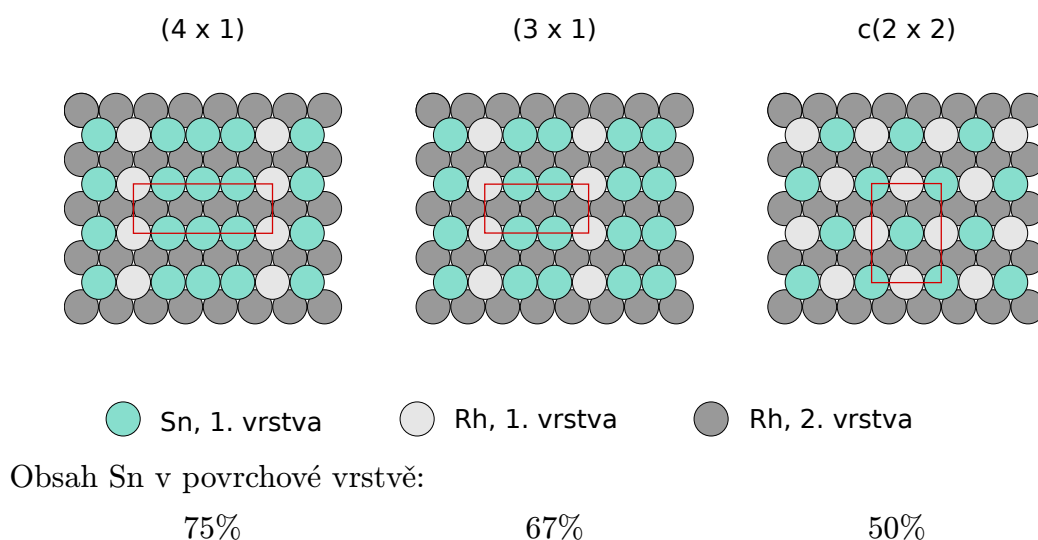
Po dokončení série výše uvedených měření jsme se pokusili o jejich interpretaci pomocí následující posloupnosti úvah:

Z vývoje intenzit Sn/Rh je zřejmé, že při ohřevu na vyšší teploty cín postupně proniká dovnitř do objemu rhodia, tedy množství cínu na povrchu postupně klesá, při rekonstrukci  $(4 \times 1)$  tedy můžeme předpokládat, že cín tvoří 75% povrchové vrstvy a je tak převažující složkou, jejíž obsah se s rostoucí teplotou a s dalšími typy rekonstrukcí postupně snižuje (viz obrázek 24).

Postupné rozpouštění Sn, tedy pronikání atomů z povrchu do objemu rhodia, hovoří spíše pro hypotézu substitučních pozic atomů Sn v povrchové vrstvě rhodia, oproti alternativní hypotéze výskytu atomů Sn v přidané vrstvě (adlayer). Slovním spojením „substituční pozice“ máme na mysli případ, kdy je atom povrchové vrstvy nahrazen jiným atomem ve smyslu že se účastní stejných vazeb s bezprostředně sousedícími atomy, kterých by se účastnil atom původní,



Obr. 23. SRPES, Sn 4d,  $h\nu = 54$  eV, rekonstrukce  $c(2 \times 2)$ : čistý povrch (nahore) a s adsorbovaným CO (dole). U fitu v dolním obrázku je přidán ještě jeden dublet se stejným poměrem ploch, pološířek a vzdáleností jako původní dublet, tedy fitovaly se pouze pozice dubletů a jejich poměr.



Obr. 24. Modely uvažovaných rekonstrukcí Sn/Rh(110).

ale jeho pozice je pouze přibližně na místě původního atomu: velikost jiného atomu a příslušné délky vazeb se mohou lišit.

V případě jiné orientace — Sn/Rh(111) — byla v [20] popsána povrchová rekonstrukce  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , vzniklá podobným postupem (napařením vždy většího množství Sn, než odpovídá jeho obsahu v zrekonstruované povrchové vrstvě — tedy  $> 1/3$  monovrstvy — a zahřátí) s atomy Sn v substitučních pozicích. Na systémech Sn/Pt(111) na za pomoci ohřevu připravených rekonstrukcí  $(2 \times 2)$  a  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  [86] a podobně na Sn/Ni(111) připravené  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  struktury [87] a na Sn/Ni(100)  $c(2 \times 2)$  [88] bylo krom zjištění atomů Sn v substitučních polohách změřeno i jejich vybočení z roviny povrchu.

Na systému Sn/Rh(111) byla popsána i povrchová struktura  $c(2 \times 4)$  a další, nesouměřitelné (incommensurate) struktury s atomy Sn v přidané vrstvě, pozorovaná pomocí LEED a STM [21]. Tyto ale byly pozorovány hned po napaření menšího množství Sn (0,45–0,65 ML) za laboratorní teploty a bez pozorované difúze atomů Sn do objemu Rh — množství napařeného Sn odpovídalo množství Sn v pozorované rekonstrukci.

Pro ověření našich hypotéz o struktuře povrchu se substitučními pozicemi atomů Sn jsme provedli měření metodou, která má velmi vysokou povrchovou citlivost, což je spektroskopie rozptylu pomalých iontů (ISS). Podle předpokladu by měl poměr atomů Sn a Rh klesat podle tabulky. Tato metoda by měla rovněž pomoci nalézt vysvětlení k již zmíněnému zvýšení intenzity píků Sn 4d, pozorovaném u rekonstrukce  $c(2 \times 2)$  (viz obr. 18).

### 3.12. Měření spektroskopie rozptylu pomalých iontů (ISS)

Metoda ISS je vysoce povrchově citlivou metodou, v tomto případě je však její použití komplikováno faktem, že cín a rhodium mají velmi blízké atomové hmotnosti. Není proto vhodné použít obvykle aplikované ionty  $\text{He}^+$ , jejichž použití by vedlo téměř k překryvu peaků Sn a Rh. V souladu se vztahem (4) a grafem na obr. 2 z kapitoly 1.2 je potřeba použít těžší primární ionty, díky čemu se pak podaří získat lepší energetické rozlišení.

Čistě z hlediska rozlišení jsou na tom nejlépe ionty  $\text{Ar}^+$ , i když rozdíl oproti  $\text{Ne}^+$  není významný. Použití iontů  $\text{Ne}^+$ , které jsou o polovinu lehčí než  $\text{Ar}^+$ , by mělo výhodu v menším ovlivnění (poškození) povrchu měřením: jak vyplývá ze vztahu (4), při stejné primární energii předá lehčí iont při pružné

interakci s relativně těžkým atomem Rh nebo Sn menší část energie, takže by bylo možné při stejném ovlivnění povrchu proudem iontů získat data s lepším odstupem signál/šum (šlo by provádět delší měření nebo s vyšším iontovým proudem).

Neon nebyl k dispozici, takže byl pro ISS použit argon. Při použití iontů argonu je tak zajištěno nejlepší rozlišení, ovšem bylo nutné používat jen nízkou intenzitu iontového proudu a jen krátce trvající měření. Krátká doba měření má za následek vyšší úroveň šumu u spektra rekonstruovaného povrchu na obr. ve srovnání s měřením čistého povrchu, kde podobné omezení nebylo.

Měření ISS probíhala v Praze na aparatuře XPS/LEED/ISS, kdy byla zopakována depozice jako v případě druhé depozice (0,7 ML Sn) na Materials Science Beamline v Terstu, následně byla mezi ohřevy zjišťována rekonstrukce pomocí LEED a bylo měřeno ISS. K měření byl použit stejný monokrystal Rh(110), který byl ještě v aparatuře na MSB zbaven cínu postupem podobně jako v kapitole 3.2.

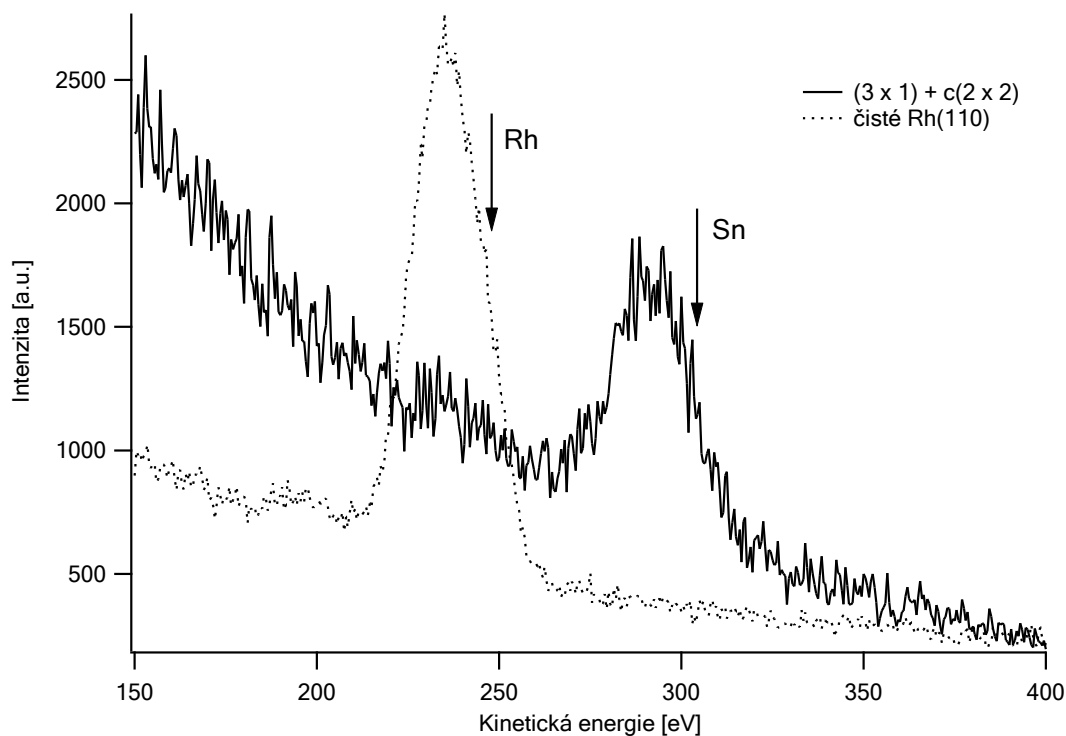
Vzorek byl po vložení do aparatury očištěn bombardem ionty  $\text{Ar}^+$  o energii 1 keV za teploty 770 K v délce 10 min a po jeho skončení vyhřát na teplotu 1030 K za účelem srovnání povrchu po bombardu. Podle měření XPS vzorek nejevil známky kontaminace a při měření LEED byla jasně patrný vzor ( $1 \times 1$ )-fcc(110).

Byla provedena kalibrační depozice Sn (byl použit jiný druh vypařovačla) následovaná měřením XPS, z něj určeno deponované množství a depoziční rychlost, vzorek opět očištěn a poté naneseo 0,7 ML cínu stejně jako u druhé depozice na MSB.

Vzorek byl postupně zahříván a po každém ohřevu byl sledován LEED a po každé změně pozorované struktury na LEED měřeno XPS a ISS.

Použitá energie  $\text{Ar}^+$  iontů byla 1 keV, rozptylový úhel  $\theta = 135^\circ$ . Vzorek byl umístěn v poloze kolmé na osu analyzátoru, úhel iontového děla byl  $45^\circ$  od normály. Tlak Ar v aparatuře během ISS měření byl  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa.

Byly pozorovány rekonstrukce ( $3 \times 1$ ) a její kombinace s  $c(2 \times 2)$  (ohřev vzorku umožňoval maximální teplotu 1200 K), viz tabulka 1. Kombinace rekonstrukcí ( $3 \times 1$ ) a  $c(2 \times 2)$  byla pozorována po ohřevu na stejnou teplotu (1200 K) jako v případě druhé depozice (0,7 ML) při měření na MSB. Jelikož tato teplota byla nejvyšší dosažitelná, setrváním na této teplotě po dobu dalších 20 minut



Obr. 25. Spektroskopie rozptylu pomalých  $\text{Ar}^+$  iontů (ISS) o primární energii 1000 eV.

ohřev	rekonstrukce
800 K 5 min	$(4 \times 1)$
850 K 5 min	$(4 \times 1)$
900 K 5 min	$(3 \times 1)$
950 K 5 min	$(3 \times 1)$
1000 K 5 min	$(3 \times 1)$
1200 K 5 min	$(3 \times 1) + \text{slabě } c(2 \times 2)$
+5 min	$(3 \times 1) + c(2 \times 2)$
+20 min	slabě $(3 \times 1) + c(2 \times 2)$

Tabulka 1. Struktury, pozorované na LEED v závislosti na teplotě ohřevu vzorku

se dosáhlo aspoň částečného potlačení struktury  $(3 \times 1)$  za zvýšení intenzity stop  $c(2 \times 2)$ , takže druhá ze struktur na vzorku převládala.

Oproti očekávání ani u rekonstrukce  $(3 \times 1)$  a dokonce ani u rekonstrukce  $c(2 \times 2)$  nebylo pozorován peak odpovídající rhodiu, viz obrázek 25, pouze při nejvyšší teplotě byl pozorován málo patrný náznak tohoto peaku, který však



mohl vznikat díky odprašování nebo začínající změnou v uspořádání na povrchu v průběhu skenu. Na tomto místě je vhodné zdůraznit, že se jednalo o rekonstrukce, na kterých již probíhala adsorpce CO, a proto je nepřítomnost Rh přinejmenším překvapivá. Byla vyvinuta snaha o „nalezení“ atomů Rh: některá měření, zejména měření po posledním ohřevu, byla opakována pro různá natočení vzorku, kdy byl vzorek natáčen do různých poloh v obou osách za účelem minimalizace případných geometrických stínících efektů. Úhel mezi iontovým dělem a analyzátozem byl 45 stupňů byl dán aparaturou a nebylo možné jej měnit. Nicméně pík Rh se na ISS spektrech neobjevil. To znamená, že představy o struktuře rekonstrukcí z kapitoly 3.11 je třeba korigovat.

### 3.13. Revize hypotéz o struktuře rekonstrukcí

Věnujme se nejprve struktuře  $c(2 \times 2)$ , pro níž vyplývá nejvíc určujících podmínek.

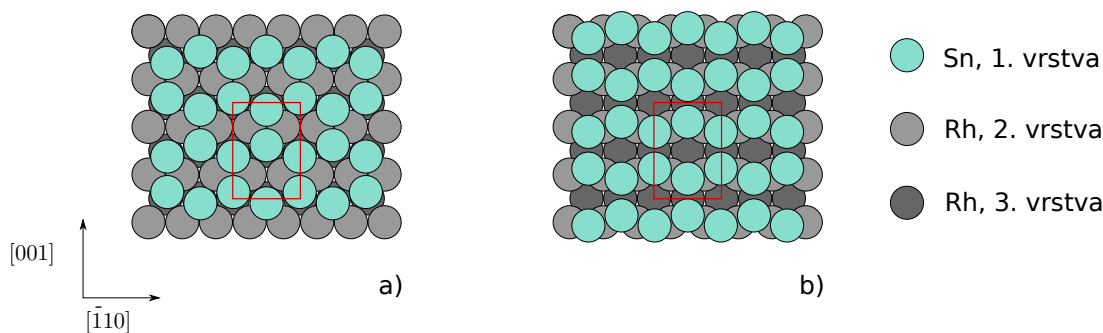
Variantu, že atomy Sn jsou součástí povrchové vrstvy Rh atomů můžeme vyloučit — pokud by byly atomy Rh v povrchové vrstvě, musely by být detekovány pomocí ISS. To znamená, že první vrstva je tvořená pouze atomy Sn.

Intenzita molekulových orbitalů CO na SRPES měřeních s  $h\nu = 133$  eV (obr. 20) je v řádu několika desítek procent intenzity pro čisté Rh(110). Takové množství CO nemůže adsorbovat pouze na defektech povrchu nebo rekonstrukce, takže v elementární buňce musí být adsorpční pozice, což znamená z povrchu přístupný atom Rh.

Sn má o 5 vyšší protonové číslo než Rh a i délka kovové vazby Sn-Sn je větší, než Rh-Rh: 281 pm v  $\alpha$ -Sn nebo 302 pm v  $\beta$ -Sn [89] oproti 269 pm v Rh.

Návrhy struktury rekonstrukcí, vyhovující těmto podmínkám, jsou na obrázku 26. Varianty a) a b) se liší jen posunem Sn vrstvy ve směru [001]. Délky vazeb mezi atomy Sn vychází  $\sim 285$  pm. Podobné uspořádání Sn atomů v šestiúhelníkové síti bylo navrženo pro rekonstrukci  $(2 \times 2)$  systému Sn/Ni(111) v [89].

Je-li rekonstrukce  $c(2 \times 2)$  struktura s nejnižším množstvím cínu na povrchu, potom u rekonstrukcí s ještě vyšším obsahem cínu musejí být další atomy Sn ještě pod nebo nad touto vrstvou. Variant, vyhovujícím těmto podmínkám



Obr. 26. Modely rekonstrukce  $c(2 \times 2)$  Sn/Rh(110)

pro rekonstrukce  $(4 \times 1)$  a  $(3 \times 1)$  je příliš mnoho a ze získaných informací o nich nelze říct nic bližšího.

Kromě výsledků ISS navržené struktury mohou vysvětlit i ještě jeden jev, zmíněný v 3.7 — zúžení píků Sn 4d po ohřevu na 1300 K a vzniku rekonstrukce  $c(2 \times 2)$ , obrázek 17b. V rekonstrukcích  $(4 \times 1)$  a  $(3 \times 1)$  musejí být z hlediska koordinačního čísla aspoň dva druhy atomů Sn — jednak atomy v jedné souvislé vrstvě a pak ještě další atom nad nebo pod touto vrstvou. Tomu odpovídají rozšířené píky Sn 4d na SRPE spektrech na obr. 17b, křivky „dep. Sn“ a „1200 K“. Oproti tomu u rekonstrukce  $c(2 \times 2)$  jsou všechny pozice Sn atomů ekvivalentní a tomu odpovídá i jeden stav na spektru, „1300 K“ na obr. 17b nebo na obr. 23 nahoře.

### 3.14. Shrnutí

Pro monokrystal rhodia s orientací fcc(110) byly pozorovány povrchové rekonstrukce  $(4 \times 1)$ ,  $(3 \times 1)$  a  $c(2 \times 2)$ . Z provedených měření vyplývá, že v těchto rekonstrukcích se atomy Sn nacházejí v přidané vrstvě (adlayer). Byly navrжены modely, vysvětlující strukturu rekonstrukcí v souladu s dalšími měřeními.

$O_2$  neadsorbuje na žádné z konfigurací povrchu Sn/Rh(110). Na žádné z rekonstrukcí není dost volných atomů Rh vedle sebe, nutných k disociaci  $O_2$ , krom toho na zrekonstruovaných površích nejsou „hollow“ pozice na Rh atomech, ve kterých  $O_2$  na Rh(110) adsorbuje.

Po depozici Sn CO neadsorbuje, stejně tak jako po vzniku neuspořádané slitiny a v případě rekonstrukce  $(4 \times 1)$ . CO adsorbuje na uspořádaných slitinách, vzniklých za vyšších teplot: rekonstrukce  $(3 \times 1)$  vykazovala  $\sim 10\%$  adsorpční kapacity čistého rhodia (110) a rekonstrukce  $c(2 \times 2) \sim 50\%$  adsorpční

kapacity rhodia (110) za pokojové teploty. Rovněž byl pozorován silný efekt adsorbovaného CO na elektronový stav Sn.

### 3.15. Porovnání se systémem Sn/Rh(111)

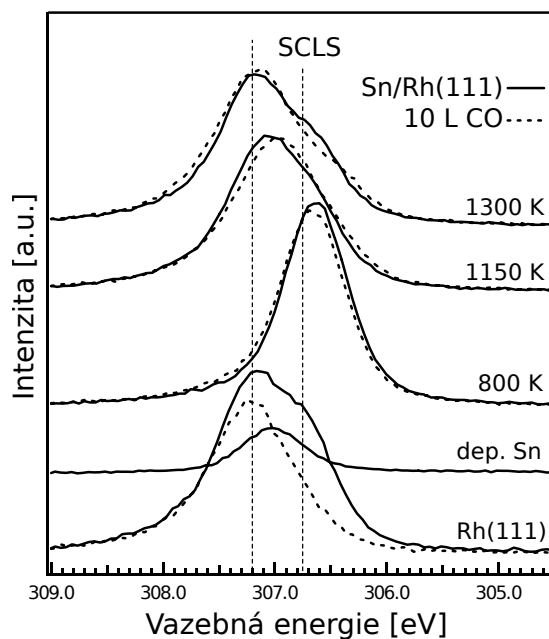
Autor se podílel na studiu podobného modelového systému, Sn deponovaném na Rh(111). Výsledky jsou shrnuty v článku [90], vyčerpávající diskuzi lze nalézt v práci P. Hanyše [91]. Hlavní výsledky jsou:

- Vlivem ohřevu deponované vrstvy dochází ke snižování povrchové koncentrace Sn atomů difúzí do objemu Rh a ke vzniku nejprve neuspořádané povrchové slitiny. Uspořádaná povrchová slitina  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  se tvoří od teplot ohřevu 1200 K. Atomy Sn jsou součástí povrchové vrstvy, ta je tvořena z 1/3 atomy Sn a z 2/3 atomy Rh.
- CO adsorbuje na uspořádané slitině v pozicích „on-top“, adsorpční kapacita je 33% adsorpční kapacity čistého Rh(111). Adsorpční kapacita stoupá se snižujícím se obsahem Sn ve vrstvě, naopak po depozici Sn a na neuspořádané slitině neadsorbuje vůbec.
- K adsorpci O<sub>2</sub> došlo jen na narušené struktuře  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  s nižším podílem Sn atomů než 1/3. O<sub>2</sub> adsorbuje jen v „hollow“ Rh pozicích, které na perfektní struktuře  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  nejsou.

Struktura  $c(2 \times 2)$  na Sn/Rh(110) má vyšší podíl atomů Sn na jednotku plochy, než struktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  systému Sn/Rh(111).

Na obr. 27 je vývoj SRPES píku Rh 3d<sub>5/2</sub> při primární energii  $h\nu = 405$  eV. Vývoj je kvalitativně podobný, jako u systému Sn/Rh(110) na obr. 11: při ohřevu vznik neuspořádané slitiny, doprovázený posunem k nižší vazebné energii, následovaný posunem zpět k vyšší vazebné energii při vzniku uspořádané struktury.

Rozdílná je struktura SCLS: u orientace Rh(111) má povrchový stav vyšší intenzitu, než u Rh(110) (obr. 21), ale rozdíl ve vazebné energii oproti stavu bulk je u něj menší: 0,45 eV u Rh(111), 0,6 eV u Rh(110) (obr. 10). Tato závislost — menší posuv energií pro kompaktnější povrch — je známa a platí i pro jiné kovy [92]. Rozdíl v intenzitách lze vysvětlit různým podílem povrchových atomů, tj. atomů, vykazujících SCLS, na signálu: u Rh(111) připadá jeden atom na plochu povrchu o velikosti  $\sqrt{3}/2$ , u Rh(110) je jeden atom na



Obr. 27. Vývoj SRPE spekter Rh 3d<sub>5/2</sub>,  $h\nu = 405$  eV po depozici Sn, po ohřevech a adsorpcích CO

plochu  $\sqrt{2}$  (jednotka plochy je zde čtverec o hraně délka vazby Rh-Rh), viz elementární buňky na obr. 7.

Rozdíl mezi Sn/Rh(110) a Sn/Rh(111) je vidět i v chování stavu, který se ve spektrech Rh 3d<sub>5/2</sub> na energii zhruba odpovídající SCLS (306,35 eV, označen na obr. 11) objeví po ohřevu na nejvyšší teplotu (1300 K). Při adsorpci CO tento stav v případě Sn/Rh(110) prakticky vymizí (obr. 21). Oproti tomu, odpovídající spektrum Sn/Rh(110) (na obr. 27) se adsorpcí CO příliš nezmění.

Podobné chování, jako zmíněný stav na  $E_B = 306,35$  eV u Sn/Rh(110), má SCLS stav čistého povrchu: v případě Rh(110) se hladina 3d<sub>5/2</sub> atomu Rh při adsorpci CO posune o 0,57 eV k vyšším vazebným energiím [35]. Jelikož vazebná energie SCLS volného atomu Rh je, jak bylo řečeno výše, o 0,6 eV nižší, než hodnota pro bulk, je stav atomu s adsorbovaným CO prakticky nerozlišitelný od bulku (rozdíl  $< 0,1$  eV). Tzn. SCLS se vlivem adsorpce CO posune na hodnotu bulku, tj. efektivně přestane být pozorovatelný.

Stav s  $E_B = 306,35$  eV tedy patří atomům Rh, na kterých může adsorbovat CO. To, že po saturační expozici CO je zcela potlačen, znamená, že na všech těchto atomech proběhne adsorpce. Což není překvapivé, vzhledem k tomu, že ve struktuře  $c(2 \times 2)$  zůstane odkrytá jen jedna adsorpční pozice v každé elementární buňce, a ta musí být využita, má-li k adsorpci vůbec dojít.

U struktury  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Sn/Rh(111) tvoří elementární buňku 1 atom Sn a 2 atomy Rh. Při saturační adsorpci je v elementární buňce obsazena pouze pozice „on-top“ na maximálně jednom ze dvou atomů Rh, tzn. adsorpci je ovlivněna pouze část atomů s povrchovým stavem. Tím pádem změna je mnohem méně významná, což je ještě umocněno tím, že se nachází mnohem blíže stavu pro bulk.

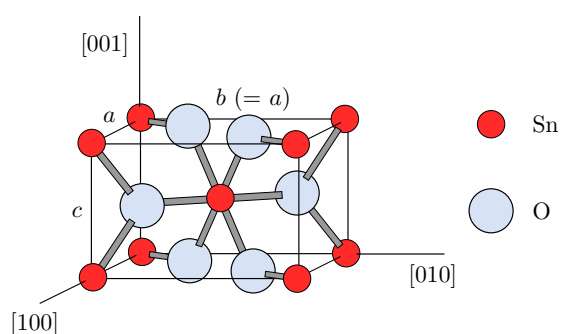
## 4. SnO<sub>2</sub> vrstvy

### 4.1. Epitaxní SnO<sub>2</sub> vrstvy

Experimentální práce na přípravě epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstev byly prováděny v laboratoři v NIMSu v Japonsku na aparatuře popsané v kapitole 2.4. V laboratoři v Praze pak proběhla depozice Rh na tyto vrstvy a experimenty s adsorpcí CO.

#### 4.1.1. Příprava substrátů

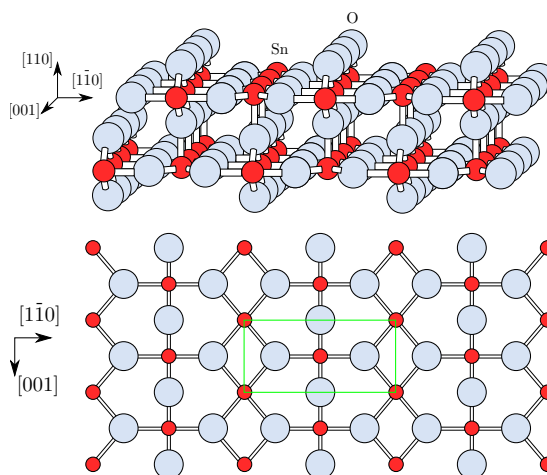
Jako substrát pro přípravu vzorků pro depozici byly použity monokrystaly TiO<sub>2</sub> (rutil). Tento materiál má stejnou krystalovou strukturu jako SnO<sub>2</sub> (tetragonální, prostorová grupa  $P42/mnm$ , se dvěma atomy kovu a čtyřmi atomy kyslíku v elementární buňce, viz obr. 28) a velmi podobné mřížkové konstanty, viz tabulka 2. Výhodou je také to, že je polovodivý, což oproti zcela nevodivým podložkám podstatnou měrou redukuje problémy s nabíjením při použití elektronových spektroskopických a difrakčních měřících metod.



Obr. 28. Schéma elementární buňky krystalové struktury SnO<sub>2</sub>.

	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	misfit [%]
$a$ [Å]	4,5937	4,7374	-3,03
$c$ [Å]	2,9581	3,1864	-7,16

Tabulka 2. Porovnání mřížkových konstant TiO<sub>2</sub> a SnO<sub>2</sub>. Hodnoty převzaty z [49]



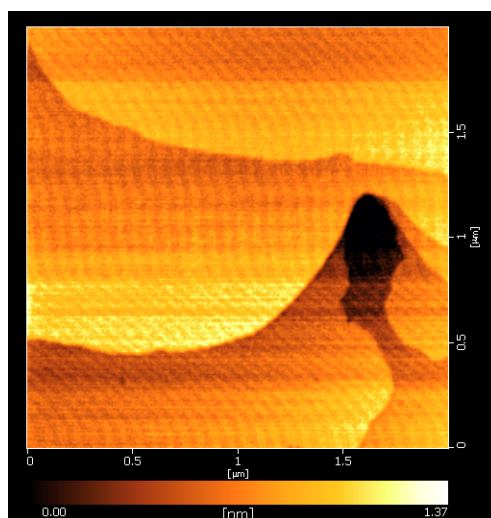
Obr. 29. Schéma povrchu SnO<sub>2</sub>(110). Vyznačená elementární povrchová buňka má rozměry  $\sqrt{2}a \times c$ , kde  $a$  a  $c$  jsou mřížkové konstanty. Struktura a povrch TiO<sub>2</sub> vypadá obdobně, jen na místech Sn atomů jsou Ti atomy a jsou odlišné mřížkové konstanty.

Před použitím TiO<sub>2</sub> substrátů se autor pokoušel vytvořit epitaxní SnO<sub>2</sub> vrstvy na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. To je zajímavý a snadno dostupný substrát, ale jeho nízká elektrická vodivost a s ní spojené nabíjení značně komplikovalo až znemožňovalo použití elektronových difrakčních metod ke zkoumání vytvořených vrstev. Dá se sice přepokládat, že kvalitní souvislá epitaxní SnO<sub>2</sub> vrstva by potřebnou vodivost zajistila, ale bez potřebné zpětné vazby v podobě difraktogramů nebylo dost dobře možné provádět optimalizaci parametrů depozice, a proto byl substrát nahrazen TiO<sub>2</sub>.

Parametry, získané optimalizací pro depozici na TiO<sub>2</sub>, mohou případně posloužit jako vhodný výchozí bod pro pokusy o depozici na jiné materiály, třeba i výše zmíněnou aluminu.

Monokrystaly TiO<sub>2</sub> o rozměrech 10 × 10 × 1 mm byly čištěny chemicky leptáním v 40% HNO<sub>3</sub> po dobu jedné minuty. To je poměrně standardní postup

čištění povrchů. Dojde k odstranění organických nečistot a odleptání povrchu kontaminovaného cizími atomy. Po opláchnutí destilovanou vodou (odstranění zbytků leptací lázně) byly žíhány v proudu kyslíku za atmosférického tlaku a při teplotě 1270 K po dobu dvou hodin. Tím se jednak dokončí operace čištění a zadruhé se dosáhne dobré stechiometrie povrchu  $\text{TiO}_2$ . V průběhu žíhání má  $\text{TiO}_2$  snahu ztrácet kyslík (redukovat se) z objemu. Kyslíková atmosféra změní rovnovážnou konstantu této reakce a redukci se zamezí. Pokud byl substrát použit opakovaně, a následkem čištění byl zredukován, je tímto procesem opět plně oxidován a dosáhne se požadovaného stechiometrického poměru mezi Ti a O.

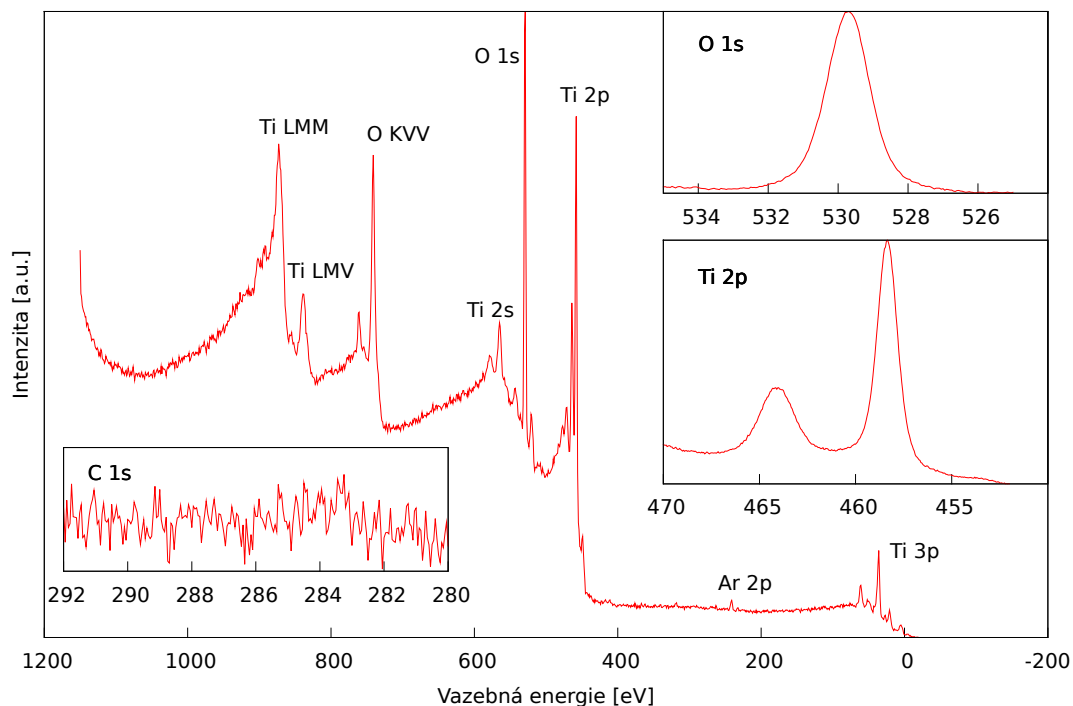


Obr. 30. AFM, příklad povrchu  $\text{TiO}_2$  monokrystalu po iontovém bombardu a ohřevu v  $\text{O}_2$

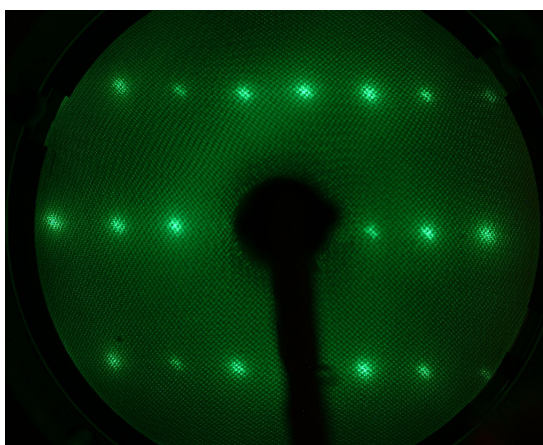
Tímto postupem byl povrch krystalu zbaven nečistot a zároveň bylo dosaženo hladkého povrchu, tvořeného plochami (110) oddělenými atomárními schody ve vzdálenostech 100 nm a větších, jak bylo zjištěno pomocí AFM (30).

Po vložení do aparatury byly vzorky vyhřívány na teplotu 1070 K v kyslíku při tlaku  $10^{-4}$  Pa po dobu 30 minut a poté byla zkontrolována jejich čistota pomocí XPS. Tímto procesem je provedeno vakuové oxidativní čištění povrchu, které zejména odstraňuje uhlík. V případě přetrvávající kontaminace (občas bylo přítomno malé množství uhlíku, pravděpodobně karbidicky vázaného) následovaly podle potřeby cykly čištění iontovým bombardem (5 minut





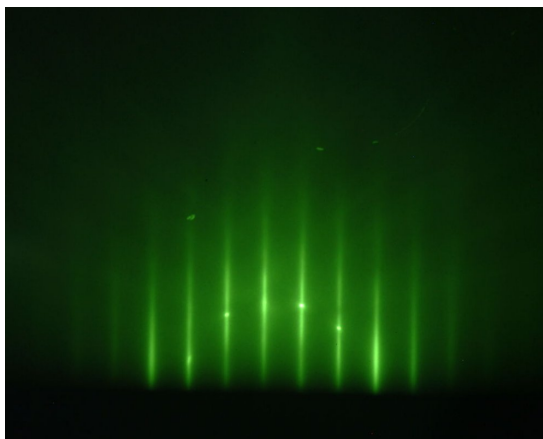
Obr. 31. XPS, čistý monokrystal  $\text{TiO}_2$



Obr. 32. LEED, čistý  $\text{TiO}_2$  monokrystal, primární energie  $E_i = 101 \text{ eV}$

1 keV  $\text{Ar}^+$ ) a ohřevu v kyslíku se stejnými parametry jak je uvedeno výše. Vyhřátí je nutné z důvodu srovnání povrchu porušeného bombardem, a provádí se v atmosféře kyslíku proto, že při iontovém bombardu dochází k preferenčnímu odprašování kyslíku, takže oxidace povrchu je nutná k zachování stechiometrie  $\text{TiO}_2$ .

Takto byly připraveny chemicky čisté podložky (obr. 31) s kvalitním povrchem (obr. 30), který dával ostré elektronové difrakce (obr. 32, 33).



Obr. 33. RHEED, čistý  $\text{TiO}_2$  monokrystal, azimut primárního svazku  $[1 \bar{1} 0]$

#### 4.1.2. Depozice Sn

Pro růst epitaxních  $\text{SnO}_2$  vrstev má zásadní význam stechiometrický poměr mezi Sn a O v deponované vrstvě. Při oxidaci získávají atomy Sn oxidační stupeň +II nebo +IV, přičemž běžně vzniká směs těchto oxidů. K získání čistého  $\text{SnO}_2$  je vhodné použít co nejsilnější oxidační činidlo. Krom toho, každá odchylka od stechiometrického poměru 1:2 má za následek kyslíkové vakance ve struktuře a v případě jejich většího množství ztrátu uspořádanosti vznikem SnO, příp. kovového Sn, což bylo za nižších tlaků oxidační atmosféry pozorováno a bude komentováno dále.

Cín byl deponován z Knudsenovy cely (keramický kelímek žhavený drátem), provozované na teplotě 1170 K. Při této teplotě byla depoziční rychlost relativně nízká, zhruba 10 nm/hod, aby byl maximalizován čas pro průběh oxidační reakce. Uvedená hodnota depoziční rychlosti je pouze přibližná a mírně se lišila pro různé parametry depozic, neboť nezávisí jen na vypařovací rychlosti — např. koeficient ulpění Sn na podložce ve zkoumaném rozsahu teplot vzorku (pokojová až 1020 K) již nelze považovat za konstantní.

Oxidující atmosféra byla tvořena  $\text{NO}_2$ , které bylo na vstupu do komory pyrolyzováno platinovým drátem na teplotu zhruba 1200 K. Pro dosažení správného oxidačního stupně Sn je žádoucí použití dostatečného tlaku oxidační atmosféry a tak vytvoření přebytku kyslíku, který zamezí reakci opačným směrem. Existují experimentální omezení, která použitelný tlak shora limitují. Tímto omezením zpočátku byla snaha kontrolovat růst vrstvy metodou RHEED během depozice, kde obavy o katodu elektronového děla omezily měření na tlak

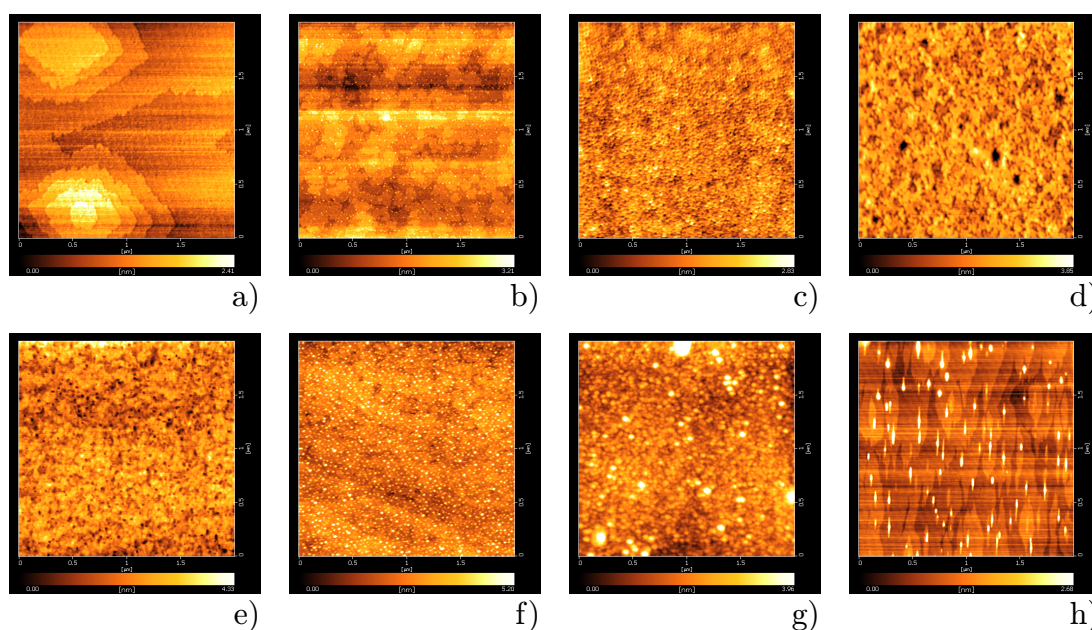
$3 \cdot 10^{-4}$  Pa. Tento tlak se ukázal jako nedostatečný a při napařováních za vyšších tlaků se měření RHEED prováděla jen před depozicí a po jejím skončení.

Hodnota tlaku oxidační atmosféry, při které bylo dosaženo potřebného stupně oxidace vrstvy, byla  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa.

Teplota vzorku při depozici má vliv na morfologii vrstvy a ovlivňuje i průběh oxidace. Pohyblivost adsorbovaných atomů Sn na povrchu je rostoucí funkcí teploty. Podle termodynamických předpokladů je při nízkých teplotách pohyblivost deponovaných atomů příliš nízká, takže atomy nejsou schopny změnit pozici, a díry ve vrstvě či naopak výrůstky nad vrstvou nejsou pohybem atomů rozrušeny a zůstávají zachovány.

Naopak příliš vysoká teplota působí proti oxidační reakci (při velmi vysoké teplotě by se oxid naopak rozkládal). Z uvedeného vyplývá existence určité optimální teploty nebo intervalu teplot pro růst epitaxní vrstvy.

Teplota vzorku byla udržována na 770 K. Při těchto parametrech byla depoziční rychlost 10 nm/hod. Tímto postupem byly vytvářeny vrstvy v tlouškách 6–20 nm.

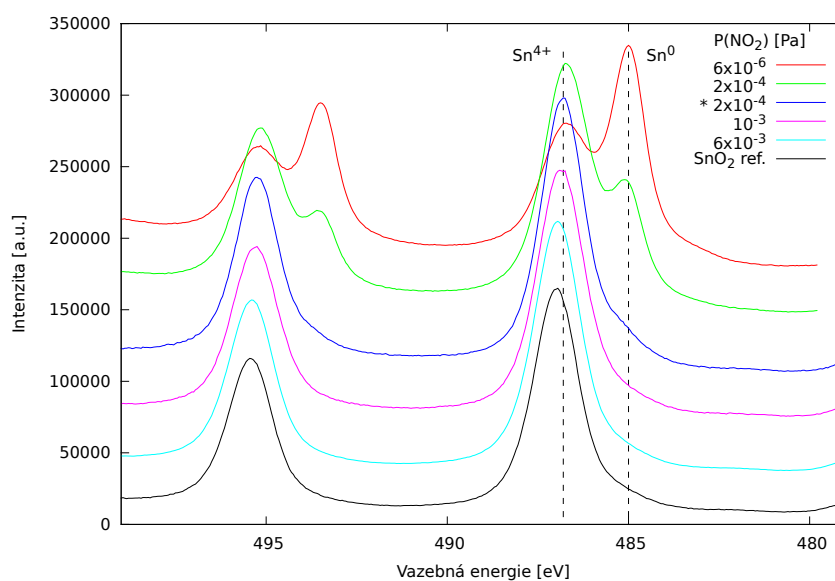


Obr. 34. Ukázky AFM vrstev připravených za různých podmínek. Teplota vzorku a tlak  $\text{NO}_2$  v jednotlivých případech: a) pokojová teplota,  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa, b) 380 K,  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa, c) 450 K,  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa, d) 670 K,  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa, e) 700 K,  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa, f) 730 K,  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa, g) 1020 K,  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa, h) 1070 K,  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa

### 4.1.3. Deponované vrstvy a jejich vlastnosti

Cílem této části je demonstrovat vliv různých parametrů depozice na vlastnosti získané vrstvy.

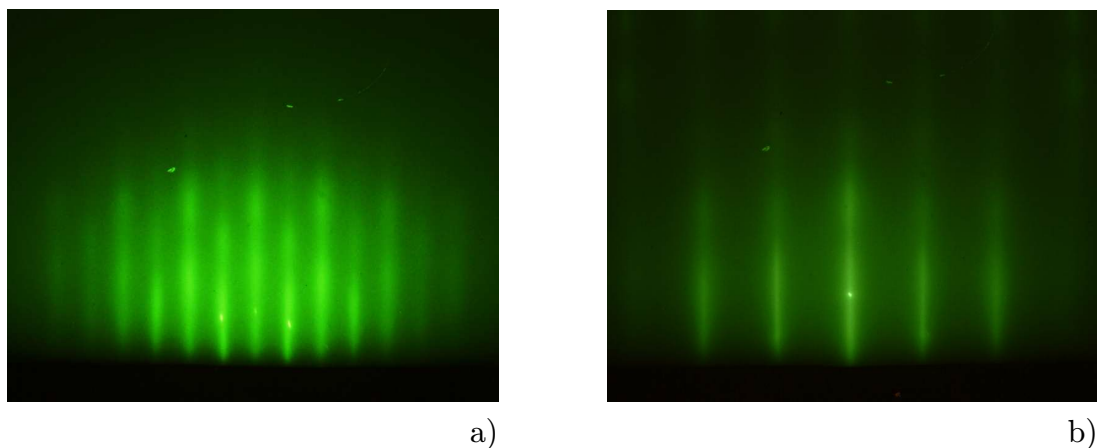
Během hledání optimálních depozičních parametrů byla provedena celkem 41 depozice. Morfologie deponovaných vrstev je, v závislosti na podmínkách depozice, značně variabilní; několik ukázek je na obr.34. Cílem bylo dosáhnout rovné, souvislé vrstvy.



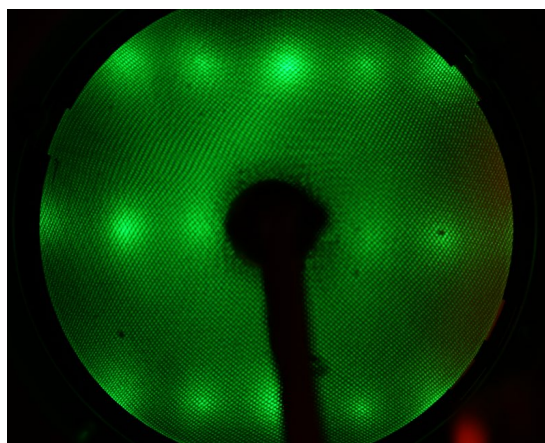
Obr. 35. XPS Sn3d spektra vrstev deponovaných za různých tlaků NO<sub>2</sub> a reference sintrovaného SnO<sub>2</sub> prášku. Teplota vzorku při depozici 770 K, kromě spektra označeného \*, kde byla 450 K

Na obrázku 35 jsou XPS spektra vzorku pro různé hodnoty tlaku oxidační atmosféry, deponované na vzorek o teplotě 770 K. Je vidět, že pro hodnoty tlaku NO<sub>2</sub>, nižší než 10<sup>-3</sup> Pa, je na spektrech přítomen kovový Sn. Spektrum označené \*, pořízené na vrstvě, deponované za nižší teploty vzorku (450 K), ilustruje jev, kdy za nižší teploty dochází k lepší oxidaci.

Od tlaků  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Pa výše se už míra oxidace vrstvy nemění: stechiometrický poměr z píků a je srovnatelná s práškovou referencí, rozpoznatelná struktura na LEEDu byla pozorována pouze u vzorků, deponovaných za tlaků 2 · 10<sup>-3</sup> Pa a vyšších.



Obr. 36. RHEED SnO<sub>2</sub> vrstvy, azimut primárního svazku a) [001], b) [1 $\bar{1}$ 0]

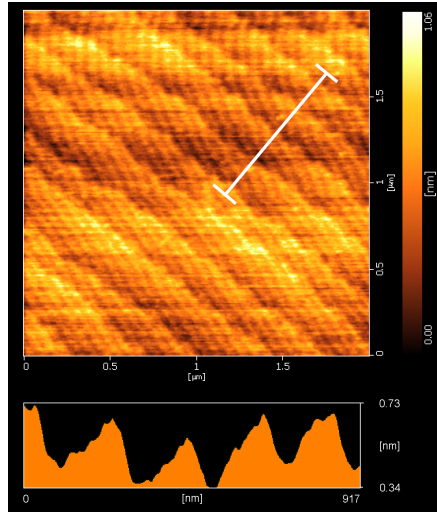


Obr. 37. LEED SnO<sub>2</sub> vrstvy,  $E_i = 49$  eV,  $p(\text{NO}_2) = 6 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $T_{\text{vz.}} = 770$  K,  $t_{\text{dep.}} = 30$  min.

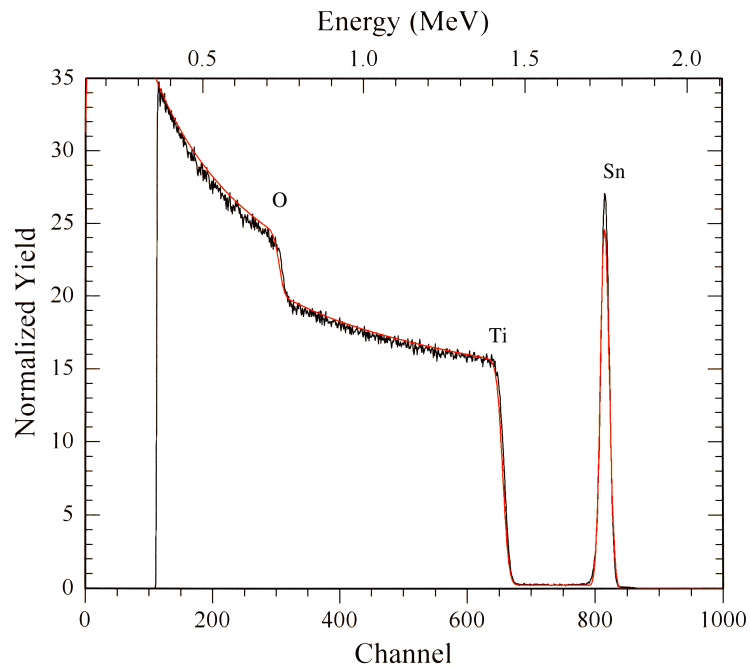
Z RHEED difraktogramů na obr. 36) a jejich porovnáním s difraktogramy před depozicí je patrné, že vrstva roste epitaxně SnO<sub>2</sub>(110) || TiO<sub>2</sub>(110), SnO<sub>2</sub>[001] || TiO<sub>2</sub>[001], SnO<sub>2</sub>[1 $\bar{1}$ 0] || TiO<sub>2</sub>[1 $\bar{1}$ 0].

Na difraktogramech LEED je vidět (obr. 37), že stopy jsou ve srovnání s TiO<sub>2</sub> substrátem rozšířené a méně kontrastní. To je způsobené patrně tím, že SnO<sub>2</sub> netvoří dokonalou souvislou vrstvu (jak je ostaně vidět i ze struktur stop na RHEEDu na obr. 36). Pravděpodobně se projevuje misfit mezi mřížkovými konstantami TiO<sub>2</sub> a SnO<sub>2</sub>: vrstva je rozdělena hranicemi na oblasti epitaxního SnO<sub>2</sub> (110), a tyto hranice umožňují relaxaci vnitřního napětí ve vrstvě vzniklého epitaxním růstem na materiálu s odlišnými mřížkovými konstantami.

V případě velmi malých depozic SnO<sub>2</sub> (v řádu jednotek ML) by se bylo možné domnívat, že viditelné struktury na LEEDu pocházejí ze substrátu a jsou



Obr. 38. AFM optimální vrstvy,  $T_{\text{vzorku}} = 770 \text{ K}$ ,  $p(\text{NO}_2) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ , doba depozice 60 min., tloušťka  $\sim 7 \text{ nm}$ . Výškový profil dole je proveden v místě označeném bílou úsečkou.



Obr. 39. RBS,  $\text{SnO}_2$  vrstva na  $\text{TiO}_2$ , délka depozice 120 min,  $p_{\text{NO}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{vzorek}} = 770 \text{ K}$ .

jen utlumené vrstvou  $\text{SnO}_2$ , která nemusí být epitaxní. Ale stejná struktura na LEEDu zůstává i při dlouhých depozicích — např. depozice 120 minut, při

které vznikla vrstva o tloušťce 14 nm, jak bylo zjištěno měřením metodou RBS (obr. 39).

Jak ukážeme v podkapitole 4.1.5, tyto oblasti vykazují mnohé, i některé velmi specifické vlastnosti jako povrch (110) monokrystalu SnO<sub>2</sub>. Což dává možnost jejich použití na místě monokrystalu pro účely zkoumání povrchových vlastností.

#### 4.1.4. Srovnání stechiometrie získaných vrstev a Augerova parametru s referencí práškového SnO<sub>2</sub>

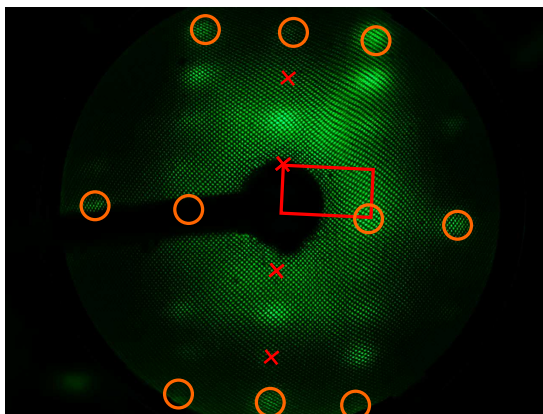
Stechiometrické poměry získané kvantitativní analýzou XPS spekter mají poměrně dobrou relativní přesnost. Ovšem pro získání absolutní informace o stechiometrickém poměru pro posouzení stupně oxidace Sn nemá výpočet z citlivostních faktorů pro Sn a O dostatečnou přesnost. Proto jsme jako referenci SnO<sub>2</sub> provedli měření sintrovaného práškového SnO<sub>2</sub> na stejné aparatuře, kde byla prováděna XPS měření deponovaných vrstev.

Dalším důvodem pro měření práškového vzorku bylo získání hodnoty Modifikovaného Auverova parametru, neboť hodnoty z literatury nebyly použitelné pro porovnání z důvodu jejich přílišného rozptylu (919,2 eV v [93] a < 918,6 eV v [94]). V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky kvantitativní analýzy XPS vrstev napařovaných za tlaku  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa. Hodnoty MAP byly určovány jako  $\alpha' = K.E.(Sn\ MNN) + B.E.(Sn\ 3d5/2)$ .

druh SnO <sub>2</sub>	Sn [%]	O [%]	$\alpha'$ [eV]
reference prášek	63	37	918,45
deponované vrstvy	$60 \pm 1$	$40 \pm 1$	$918,6 \pm 0,2$

Tabulka 3. XPS, údajů o složení a MAP: porovnání středních hodnot obsahu Sn a O deponovaných vrstev při  $p(\text{NO}_2) = 6 \cdot 10^{-3}$  Pa s referencí sintrovaného SnO<sub>2</sub> prášku.





Obr. 40. LEED, rekonstrukce  $(4 \times 1)$ ,  $E_i = 44$  eV. Body odpovídající struktuře povrchu  $(1 \times 1)$  jsou označeny kroužky, obdélníkem je vyznačena elementární buňka  $(4 \times 1)$ , křížky jsou označeny chybějící body  $((2n - 1)/4, 0)$ , způsobené  $p2mg$  symetrií.

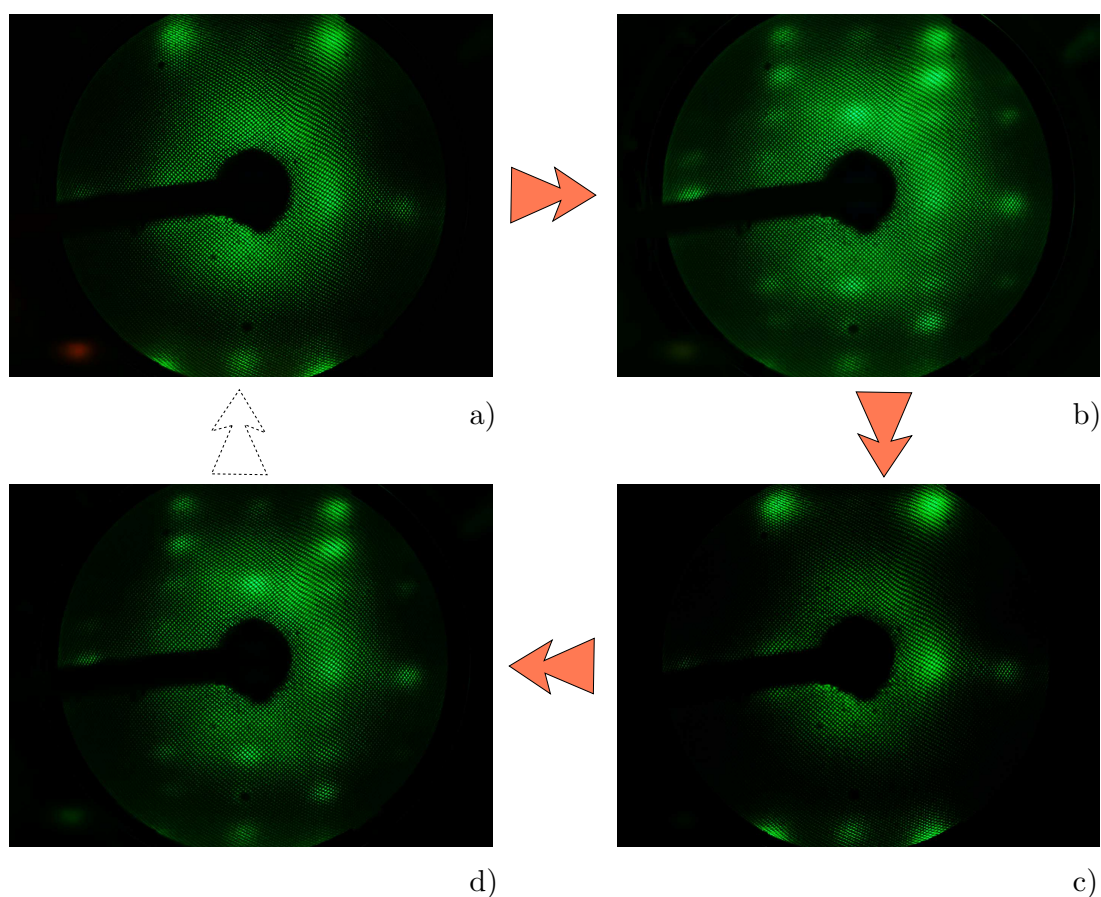
#### 4.1.5. Povrchové rekonstrukce epitaxních $\text{SnO}_2$ vrstev

Na povrchu  $(110)$  monokrystalů  $\text{SnO}_2$  je známa rekonstrukce  $(4 \times 1)$  [38, 45]. Na epitaxní vrstvě  $\text{SnO}_2$  jsme pozorovali stejnou rekonstrukci. Po zahřátí vzorku na 1200 K po dobu cca 30 min (potřebná doba pro vznik rekonstrukce je úměrná tloušťce vrstvy, 30 min odpovídá 6 nm vrstvy) dochází k vytvoření této struktury  $(4 \times 1)$ , viz obr. 40. V rekonstrukci chybí body  $((2n - 1)/4, 0)$  (na obr. 40 označené křížkem), což souhlasí s pozorováním této rekonstrukce na monokrystalu [45, 58] a je způsobeno tím, že struktura má navíc symetrii skluzná rovina ( $p2mg$ ). Při dalším zahřívání na 1350 K se pozorovaná rekonstrukce  $(4 \times 1)$  začne rozkládat a je možné vidět slabou rekonstrukci  $c(2 \times 2)$ . Pokud teplotu při zahřívání ještě dále zvýšíme (na 1400 K), vrstva  $\text{SnO}_2$  se ze substrátu začne odpařovat.

Při zahřátí na 1400 K v atmosféře  $\text{O}_2$  při tlaku  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa po dobu cca 30 min dojde k návratu do rekonstrukce  $(1 \times 1)$ . Tento povrch vypadá shodně jako původní rekonstrukce  $(1 \times 1)$ : měřením pomocí XPS byl zaznamenán obdobný poměr peaků O/Sn a zároveň povrch po tomto zahřátí vykazuje při měření na LEEDu stejnou rekonstrukci  $(1 \times 1)$ , kdy body mají stejnou velikost a tvar, stejný kontrast vůči pozadí a při změně energie se stejným způsobem objevují a mizí (viz obrázky rekonstrukcí 41).

Ze srovnání měření hloubkových profilů z RBS pořízených před a po cyklu  $(1 \times 1) \rightarrow (4 \times 1) \rightarrow (1 \times 1)$  vyplývá, že v rámci přesnosti měření ( $\sim 2$  ML) se celková tloušťka vrstvy nezměnila. To znamená, že v průběhu změn rekonstrukcí

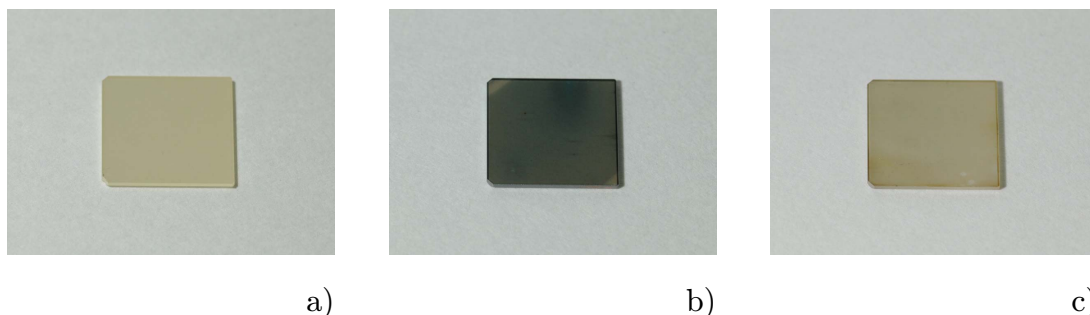




Obr. 41. Vývoj povrchových rekonstrukcí v závislosti na parametrech ohřevu: a) SnO<sub>2</sub> vrstva po napaření, b) po vyhřátí ve vakuu na teplotě 1200 K po dobu 30 min rekonstrukce (4 × 1), c) po vyhřátí v kyslíku na teplotu 1400 K — (1 × 1), d) opětovné vyhřátí ve vakuu jako v a)

povrch opouštěly či na něm adsorbovaly pouze atomy kyslíku. Ačkoliv při zahřívání byla dosažená teplota podstatně vyšší než byla teplota vypařovací cely při depozici, atomy Sn přítomné v oxidu přesto v zaznamatelné míře neunikají. Tedy rekonstrukce (4 × 1) vzniká výhradně vznikem vakancí kyslíkových atomů. Zahřátím v oxidační atmosféře se tyto vakance zaplní a rekonstrukce se změní na (1 × 1).

Při zahřátí monokrystalu TiO<sub>2</sub> na teploty přes 1200 K změní barvu — ztmavne nebo zmodrá [57]. Změnu způsobuje vznik kyslíkových vakancí v objemu krystalu. Je zajímavé, že při zahřátí TiO<sub>2</sub> krystalu s napařenou SnO<sub>2</sub>



Obr. 42. Krystaly  $\text{TiO}_2$ : a) čistý stechiometrický krystal  $\text{TiO}_2$ , b) čistý krystal po vyhřátí na 1200 K, c) krystal  $\text{TiO}_2$  s vrstvou  $\text{SnO}_2$ , vyhřátý na 1400 K

vrstvou na stejnou teplotu ke ztmavnutí nedochází, krystal pouze mírně zežloutne, viz obrázek 42. Z toho je možné usuzovat, že povrchová  $\text{SnO}_2$  vrstva brání objemové redukci krystalu uvnitř.

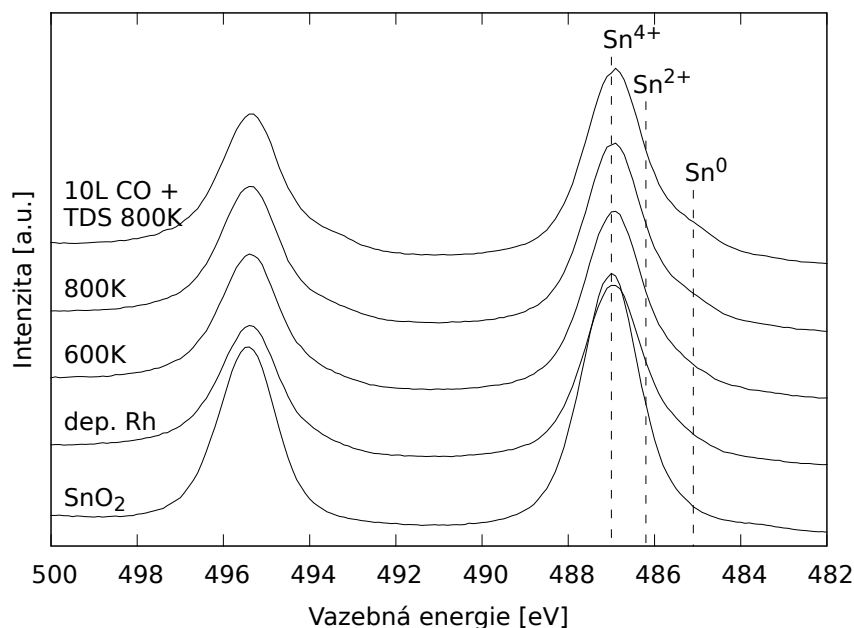
V [42], kde je popsána epitaxe  $\text{SnO}_2$  na  $\text{TiO}_2$  pomocí MBE v kyslíkovém plazmatu, pozorovali podobný jev z opačné strany: depozice probíhala za vyšších teplot vzorku, došlo k objemové redukci  $\text{TiO}_2$  substrátu a jeho ztmavnutí. Ani silně oxidační prostředí během depozice (kyslíkové plazma) nemělo za následek odstranění kyslíkových vakancí v objemu  $\text{TiO}_2$ .

Z hlediska aplikace na modelové systémy pro senzory je dobře zoxidovaný substrát vhodnější, protože kyslíkové vakance zvyšují jeho vodivost a změny vodivosti  $\text{SnO}_2$  vrstvy při sensorických jevech jsou pak méně podstatné.

#### 4.1.6. Depozice Rh na epitaxním $\text{SnO}_2$ a adsorpce CO

Na pracovišti KFPP MFF UK v Praze byly provedeny experimenty depozice Rh na epitaxní vrstvu  $\text{SnO}_2$  a adsorpce CO na vzniklý systém. Systémy Rh/polykrystalické  $\text{SnO}_2$  a jejich katalytické vlastnosti z hlediska oxidace CO studoval autor v minulosti pomocí metod AES, EELS a TDS [95, 96] a v rámci této práce metodami XPS a TDS v kapitole 4.2.

Vzorek  $\text{TiO}_2$  s  $\text{SnO}_2$  vrstvou byl po vložení do aparatury očištěn vyhřátím na 900 K v  $\text{O}_2$  o tlaku  $7 \cdot 10^{-5}$  Pa po dobu 15 minut. Samotné  $\text{SnO}_2$  vrstvy jsou poměrně odolné: na vzorku, vloženém do aparatury v NIMS po více než roce, kdy byl na vzduchu, po vložení do aparatury, lehkém  $\text{Ar}^+$  bombardu a vyhřátí v  $\text{O}_2$  na teplotu 1270 K byla pozorovatelná LEED struktura. Ohřev na držáku vzorku aparatury v Praze takovou teplotu neumožňoval, a přestože po vyhřátí



Obr. 43. Vývoj XPS Sn 3d dubletu vrstvy SnO<sub>2</sub> čisté, po depozici Rh, ohřevch, adsorpci CO a TDS

v O<sub>2</sub> desorbovala nebo zoxidovala a desorbovala většina nečistot, malé množství uhlíku na vzorku zůstalo.

Byla provedena depozice Rh z napařovadla MEBES za žhavicího proudu 5,2 A v délce 30 minut. Množství napařeného Rh podle předchozí kalibrace krystalovým měřičem tlouštěk bylo 5,2 Å, což odpovídá 1,5 ML.

Vzorek byl vyhřát na teploty 600 K a 800 K po dobu pěti minut, byla změřeno TDS ze zbytkové atmosféry, změřena odrazová křivka adsorpce CO metodou MB a změřeno TDS CO. Každý z těchto kroků byl následován měřením XPS.

Fotoelektronová spektra píku Sn 3d jsou na obr. 43. Po depozici Rh a ohřevch je znát slabý efekt částečné redukce Sn — přítomnost kovového Sn<sup>0</sup>.

Přítom na systému Rh / polykrystalické SnO<sub>2</sub> je efekt redukce SnO<sub>2</sub> v přítomnosti Rh velmi výrazný, jak bude ukázáno v kapitole 4.2, nebo jak bylo pozorováno v dřívější práci autora na polykrystalickém SnO<sub>2</sub> [95, 96]. Redukční efekt byl pozorován i na práškových vzorcích Rh/SnO<sub>2</sub>, Rh + Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a na nesených částicích Rh + Sn/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Rh + Sn/αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak je rozsáhle pojednáno v [91].

## 4.2. Modelový systém Rh / polykrystalické SnO<sub>2</sub>

Dopování SnO<sub>2</sub> se používá ke zvýšení selektivity a aktivity senzorů [39, 97, 98]. V této kapitole rozebereme výsledky získané z XPS a TDS experimentů na systému Rh deponovaném na vrstvě polykrystalického SnO<sub>2</sub>. Tyto experimenty probíhaly před přípravou epitaxního SnO<sub>2</sub> a jejich výsledky daly motivaci k přípravě epitaxních vrstev a zkoumání stejných efektů na tomto lépe definovaném systému. Měření probíhala na aparatuře XPS/TDS na KFPP MFF UK v Praze.

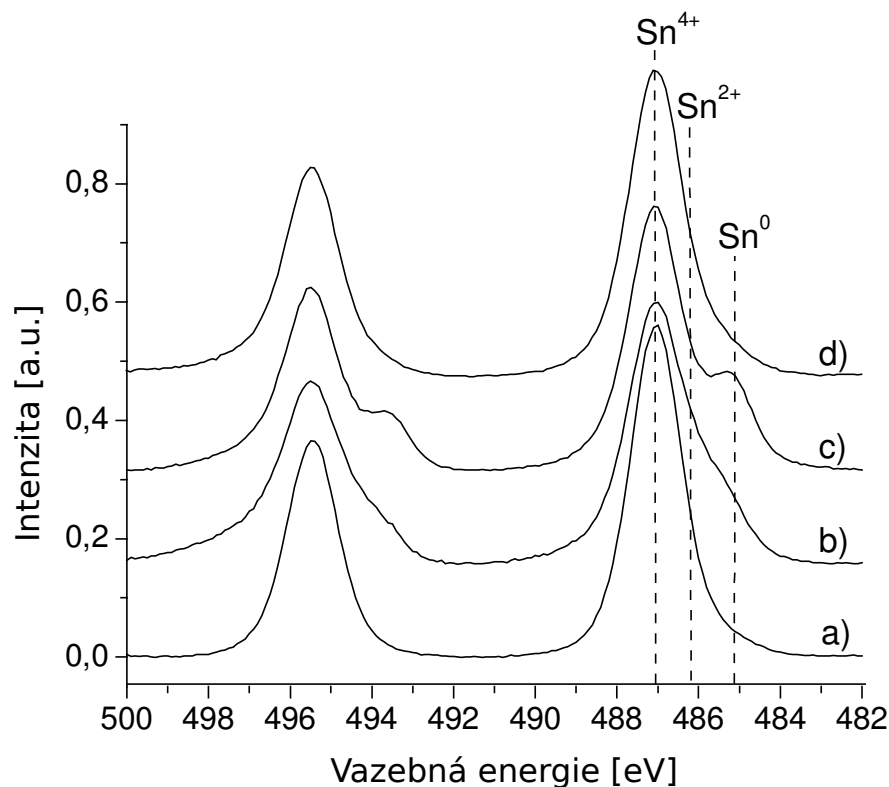
Použité polykrystalické vrstvy SnO<sub>2</sub> byly vyrobeny metodou pyrolýzy aerosolu za teplot 620–770 K, použitím 0,2 molárního vodního roztoku SnCl<sub>4</sub> [99]. Vrstvy byly připraveny v laboratoři autora uvedené citace. Vrstvy měly tloušťku 40 nm a byly deponovány na Si(111) substrátu s nízkou rezistivitou.

Na vrstvu SnO<sub>2</sub> bylo napařeno Rh jako dopant. Byla zkoumána adsorpce CO a kyslíku na takovýchto vzorcích. Expozice CO a O<sub>2</sub> se prováděla pomocí molekulárního svazku dopadajícího na vzorek. Intenzita svazku byla  $5 \cdot 10^{12}$  molekula cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. Desorpční data v časovém profilu byla zaznamenávána kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem. Před depozicí Rh byly vzorky vyčištěny iontovým bombardem Ar<sup>+</sup> s energií 500 eV, proudovou hustotou  $5 \cdot 10^{-8}$  nAcm<sup>-2</sup> po dobu 15 min. Při bombardu se vychází z předpokladu, že bombard s energií < 1 keV má minimální následky v redukci povrchu SnO<sub>2</sub>, protože před a po bombardu nebyla naměřena změna tvaru ani pozice O píku.

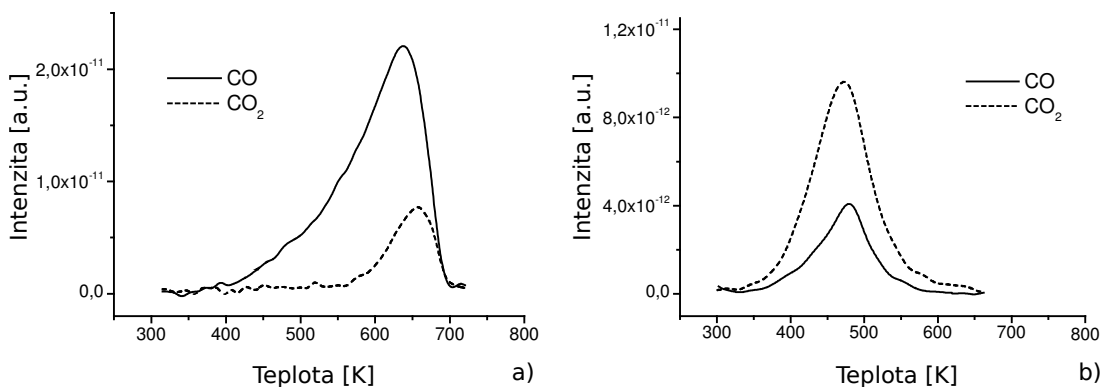
Experimentální postup se sestával z následujících kroků (po každém kroku následovalo měření XPS): První vzorek: příprava vzorku (čištění), depozice Rh (1 ML), zahřátí na teplotu 670 K (30 min.), oxidace 1 (20 L O<sub>2</sub> při 420 K), oxidace 2 (80 L O<sub>2</sub> při 600 K). Na druhém vzorku byla po čištění provedena depozice Rh (1 ML), adsorpce CO (3 L), TDS do 720 K, ohřev na 670 K (30 min.), adsorpce CO a TDS, oxidace (20 L O<sub>2</sub> při 420 K), 2× adsorpce CO a TDS.

Z XPS spekter (viz obr. 44) je patrné, že přítomnost Rh způsobuje redukci Sn. Redukce je patrná hned po napaření Rh (obr. 44b) a při zahřátí na 670 K je velmi výrazná (obr. 44c). Zde je vhodné upozornit, že na čistém SnO<sub>2</sub> při teplotě 670 K k viditelné redukci nedochází.

Po první oxidaci došlo k potlačení koncentrace kovového Sn (což je vidět na slabším signálu) zhruba na úroveň, kterou měla před ohřevem. Při druhé oxidaci (600 K, obr. 44d) bylo spektrum Sn velmi podobné spektru čistého vzorku před depozicí Rh.



Obr. 44. Vývoj XPS Sn 3d dubletu vrstvy SnO<sub>2</sub>: a) po napaření, b) po depozici Rh, c) po ohřevu na 670 K, 30 min., d) po druhé oxidaci 600 K, 80 L O<sub>2</sub>.



Obr. 45. TDS: a) spektrum po expozici 3 L CO na právě deponovanou vrstvu Rh, b) spektrum po expozici 3 L CO na oxidovaném vzorku (20 L O<sub>2</sub> za teploty 300 K).

XPS spektrum Rh 3d naproti tomu nevykazovalo během ohřevů a oxidací výrazné změny, s výjimkou posuvu vazebné energie se zahřátím: vazebná energie peaku Rh 3d<sub>5/2</sub> po depozici byla 307,6 eV, po vyhřátí na 670 K se snížila

na 307,2 eV. To je hodnota velmi blízká tabulkové hodnotě pro Rh (hodnota pro bulk), která činí 307,3 eV.

Výsledky měření TDS CO byly následující: (i) při první desorpci dojde k produkci malého množství CO<sub>2</sub> (obr. 45a), na redukovaném vzorku k produkci CO nedojde, (ii) při desorpci ze zoxidovaného vzorku větší část adsorbovaných molekul CO oxiduje a desorbuje ve formě CO<sub>2</sub>, desorpční pík CO je podstatně menší a dojde k přesunu jeho maxima na nižší teplotu (z 640 K na 480 K, na obr. 45 b). Je zde patrný v úvodu a v [19], zmiňovaný jev, kdy dochází k přesunu („spillover“) atomů mezi Rh a SnO<sub>2</sub> za jeho oxidace nebo redukce.

#### 4.2.1. Srovnání s epitaxním SnO<sub>2</sub>

Na polykrystalickém SnO<sub>2</sub> byly podobně jako na nesených Rh/Sn částicích pozorovány velmi výrazné jevy redukce Sn při depozici Rh a při ohřevu a s tím související předávání atomů O mezi Rh částicemi a Sn.

Na epitaxní SnO<sub>2</sub>(110) vrstvě byly efekty redukce Sn po depozici Rh a následném ohřevu velmi slabé. Naopak bylo pozorováno, že i velmi tenká vrstva epitaxního SnO<sub>2</sub> (desítky ML) je schopna zamezit přesunu O atomů z TiO<sub>2</sub> substrátu.

Tyto vlastnosti pravděpodobně souvisí se stabilitou SnO<sub>2</sub> vrstvy. Navíc, orientace (110) má ze všech povrchů SnO<sub>2</sub> nejnižší volnou energii. Z toho se dá předpokládat, že je častou orientací povrchu SnO<sub>2</sub> zrn. Relativně slabě jsou na v něm vázány O atomy v „bridge“ pozicích (viz obr. 29), které se mohou uvolnit následkem vysoké teploty nebo iontového bombardu a pravděpodobně hrají roli v rekonstrukci (4 × 1). Krom toho je ale povrch SnO<sub>2</sub>(110) velmi stabilní. Proto je pravděpodobné, že pro zmiňované jevy, pozorované na polykrystalickém SnO<sub>2</sub>, jsou klíčové jiné orientace povrchu nebo hrany, schody, defekty apod.

## Závěr

V práci byly představeny výsledky zkoumání struktury povrchů a adsorbčních vlastností vzhledem k molekulám CO a O<sub>2</sub> modelových systémů Sn/Rh a Rh/SnO<sub>2</sub>.

V části věnované Sn strukturám na dvou různě orientovaných površích Rh — (110) a (111) — byl prozkoumán vývoj vnitřních elektronových hladin a valenčního pásu v průběhu vzniku povrchových rekonstrukcí a při adsorpci molekul CO.

Na systému Sn/Rh(110) byly pozorovány povrchové rekonstrukce, prozkoumány jejich vlastnosti a navrženy strukturní modely pro některé z nich, odlišné od modelů navrhovaných v literatuře pro podobné systémy z důvodu zjištěných vlastností. Byly zjištěny a vysvětleny rozdíly ve struktuře povrchové slitiny atomů Sn a Rh mezi zkoumanými orientacemi. Výsledky o struktuře povrchových rekonstrukcí systému Sn/Rh(110) a jejich adsorpčních vlastností se připravují k publikaci. Žádná jiná studie systému Sn/Rh(110) není autorovi z literatury známa. Výsledky z Rh(111) byly publikovány v [90].

Část zabývající se SnO<sub>2</sub> vrstvami popisuje autorem nalezené parametry pro úspěšnou přípravu a charakterizaci epitaxních SnO<sub>2</sub>(110) vrstev. Na vytvořených epitaxních vrstvách byla, obdobně jako na odpovídajícím povrchu (110) monokrystalu SnO<sub>2</sub> a za podobných podmínek, pozorována povrchová rekonstrukce (4 × 1), což je podle informací autora poprvé, co byla tato (nebo jakákoliv jiná) rekonstrukce pozorována na epitaxní vrstvě SnO<sub>2</sub>. Výsledky byly prezentovány na konferenci Japanese Society of Applied Physics v Kyotu v r. 2006 a v článcích [102, 103].

Byly zkoumány i vlastnosti polykrystalických SnO<sub>2</sub> vrstev: růst Rh částic, jejich interakce s podložkou a adsorpční vlastnosti vůči molekulám CO a O<sub>2</sub>: byly pozorovány výrazné jevy redukce Sn v přítomnosti Rh a předávání atomů O mezi Sn a Rh. Výsledky byly publikovány v článku [104]. Analogické experimenty byly provedeny i na epitaxních SnO<sub>2</sub> vrstvách, na kterých byl efekt redukce Sn vlivem Rh téměř zanedbatelný. Bylo navrženo vysvětlení tohoto rozdílného chování.

## Seznam použité literatury

- [1] ERTL, G., KÖZINGER, H., WEITKAMP, G.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis, 5 Volume Set*, New York, Wiley, 1997, 2801s., ISBN 978-3527292127
- [2] ANTON, M., BÜDY, B.: *The influence of rhodium on SnO<sub>2</sub>-CO gas sensor*, Sens. Actuators B, 19 (1994), 500
- [3] LICZNERSKI, B.W., NITSCH, K., TETERYCZ, H., WISNIEWSKI, K.: *The influence of Rh surface doping on anomalous properties of thick-film SnO<sub>2</sub> gas sensors*, Sensors and Actuators B, 79 (2001), 157
- [4] NØRSKOV, J.K.: *Chemisorption on metal surfaces*, Rep. Prog. Phys., 53 (1990), 1253
- [5] NØRSKOV, J.K., BLIGAARD, T., ROSSMEISL, J., CHRISTENSEN, C.H.: *Towards the computational design of solid catalysts*, Nature Chemistry 1 (2009), 37
- [6] BESENBACHER, F., CHORKENDORFF, I., CLAUSEN, B.S., HAMMER, B., MOLENBROEK, A.M., NØRSKOV, J.K., STENSGAARD, I.: *Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming*, Science, 279 (1998), 1913
- [7] HARUTA, M.: *Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides*, Catech, 6 (2002), 102
- [8] BOND, G.C.: *The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis*, Surf. Sci., 156 (1985), 966
- [9] TAUSTER, S.J.: *Strong Metal-Support Interactions*, Acc. Chem. Res., 20 (1987), 389
- [10] DULUB, O., HEBENSTREIT, W., DIEBOLD, U.: *Imaging Cluster Surfaces with Atomic Resolution: The Strong Metal-Support Interaction State of Pt Supported on TiO<sub>2</sub>(110)*, Phys. Rev. Lett., 84 (2000), 3646
- [11] BERA, P., PATIL, K.C., JAYARAM, V., SUBBANNA, G.N., HEGDE, M.S.: *Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO<sub>2</sub> by Combustion Method: Effect of*



- MetalCeria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction and CO and Hydrocarbon Oxidation*, Journal of Catalysis, 196 (2000), 293
- [12] HARUTA, M.: *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*, Catalysis Today, 36 (1997), 153
- [13] ERTL, G.: *Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie International Edition, 47 (2008), 3524
- [14] SCHWEGMANN, S., OVER, H., DE RENZI, V., ERTL, G.: *The atomic geometry of the O and CO + O phases on Rh(111)*, Surf. Sci., 375 (1997), 91
- [15] BLYHOLDER, G.: *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*, J. Phys. Chem., 68 (1964), 2772
- [16] GAJDOŠ, M., EICHLER, A., HAFNER, J.: *CO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: trends from ab initio calculations*, J. Phys.: Condens. Matter, 16 (2004), 1141
- [17] ISHI, S., OHNO, Y., VISWANATHAN, B.: *An overview on the electronic and vibrational properties of adsorbed CO*, Surf. Sci., 161 (1985), 349
- [18] FÖHLISCH, A., NYBERG, M., HASSELSTRÖM, J., KARIS, O., PETTERSSON, L.G.M., NILSSON, A.: *How Carbon Monoxide Adsorbs in Different Sites*, Phys. Rev. Lett., 85 (2000), 3309
- [19] NISHIYAMA, S., YANAGI, H., NAKAYAMA, H., TSURUYA, S., MASAI, M.: *The Role of Tin in Supported Rhodium-Tin Bimetallic Catalysts*, Applied Catalysis, 47 (1989), 25
- [20] LI, Y., VOSS, M.R., SWAMI N., TSAI, Y.-L., KOEL, B.E.: *Probing the structures of bimetallic Sn/Rh(111) surfaces: Alkali-ion scattering and x-ray photoelectron diffraction studies*, Phys. Rev. B 56, 15982 (1997)
- [21] YUHARA, J., SCHMID, M., VARGA, P.: *Two-dimensional alloy of immiscible metals: Single and binary monolayer films of Pb and Sn on Rh(111)*, Phys. Rev. B, 67 (2003), 195407
- [22] TSUD, N., SKÁLA, T., ŠUTARA, F., VELTRUSKÁ, K., DUDR, V., FABÍK, S., SEDLÁČEK, L., CHÁB, V., PRINCE, K.C., MATOLÍN, V.: *Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110)*, Surf. Sci., 595 (2005), 138

- [23] COMELLI, G., DHANAK, V.R., KISKINOVA, M., PANGHER, N., PAOLUCCI, G., PRINCE, K.C., ROSEI, R.: *Adsorption of oxygen on Rh(110): a LEED, Auger electron spectroscopy and thermal desorption study*, Surf. Sci., 260 (1992), 7
- [24] COMELLI, G., DHANAK, V.R., KISKINOVA, M., PAOLUCCI, G., PRINCE, K.C., ROSEI, R.: *Adsorption of oxygen on Rh(110) and reactivity of different overlayer structures*, Surf. Sci., 269–270 (1992), 360
- [25] DHANAK, V.R., COMELLI, G., CAUTERO, G., PAOLUCCI, G., PRINCE, K.C., KISKINOVA, M., ROSEI R.: *(1 × n) reconstruction of the Rh (110) surface with n = 2, 3, 4, 5*, Surf. Sci., 188 (1991), 237
- [26] MURRAY, P.W., LEIBSLE, F.M., LI, Y., GUO, Q., BOWKER, M., THORNTON, G., DHANAK, V.R., PRINCE, K.C., ROSEI, R.: *Scanning-tunneling-microscopy study of the oxygen-induced reconstruction of Rh(110)*, Phys. Rev. B, 47 (1993), 12976
- [27] ALF, D., RUDOLF, P., KISKINOVA, M., ROSEI, R.: *HREEL spectra of various oxygen structures on Rh(110)*, Chem. Phys. Lett., 211 (1993), 220
- [28] COMELLI, G., DHANAK, V.R., KISKINOVA, M., PRINCE, K.C., ROSEI R.: *Oxygen and nitrogen interaction with rhodium single crystal surfaces*, Surf. Sci. Rep., 32 (1998), 165
- [29] BOWKER, M., GUO, Q., JOYNER, R.: *CO and O<sub>2</sub> adsorption on Rh(110)*, Surf. Sci., 253 (1991), 33
- [30] BOWKER, M., GUO, Q., JOYNER, R.: *Oxidation of carbon monoxide catalysed by rhodium (110)*, Surf. Sci., 280 (1993), 50
- [31] BARALDI, A., LIZZIT, S., COCCO, D., COMELLI, G., PAOLUCCI, G., ROSEI, R., KISKINOVA, M.: *Oxygen and carbon monoxide interactions on Rh(110) studied by real-time X-ray photoemission spectroscopy*, Surf. Sci., 385 (1997), 376
- [32] AFRICH, C., COMELLI, G.: *Scanning tunnelling microscopy investigations of simple surface reactions on Rh(110)*, J. Phys.: Condens. Matter, 18 (2006), R387

- [33] BARALDI, A., DHANAK, V.R., COMELLI, G., PRINCE, K.C., ROSEI, R.: *Comparative study of the adsorption of CO, NO and hydrogen on(1 1) and (1 2) Rh(110)*, Surf. Sci., 293 (1993), 246
- [34] DHANAK, V.R., BARALDI, A., COMELLI, G., PAOLUCCI, G., KISKINOVA, M., ROSEI, R.: *CO adsorption on unreconstructed and reconstructed Rh(110) surfaces: LEED and XPS studies*, Surf. Sci., 295 (1993), 294
- [35] PRINCE, K.C., A. SANTONI, A., MORGANTE, A., COMELLI, G.: *A synchrotron radiation study of NO, CO and hydrogen adsorption on Rh(110)*, Surf. Sci., 317 (1994), 397
- [36] LEIBSLE, F.M., MURRAY, P.W., FRANCIS, S.M., THORNTON, G., BOWKER, M.: *One-dimensional reactivity in catalysis studied with the scanning tunnelling microscope*, Nature, 363 (1993), 706
- [37] CASTELLARIN CUDIA, C., SAW WAI HLA, COMELLI, G., ŠLJIVANČANIN, Ž., HAMMER, B., BARALDI, A., PRINCE, K.C., ROSEI, R.: *Distinct Reaction Mechanisms in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Rh(110): Scanning Tunneling Microscopy and Density Functional Theory Studies*, Phys. Rev. Lett., 87 (2001), 196104
- [38] BATZILL, M., DIEBOLD, U.: *The surface and materials science of tin oxide*, Progress in Surface Science, 79 (2005), 47
- [39] GÖPEL, W., SCHIERBAUM, K.D.: *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*, Sensors and Actuators B: Chemical, 26 (1995), 1
- [40] BATZILL, M., CHAKA, A. M., DIEBOLD, U.: *Surface oxygen chemistry of a gas-sensing material: SnO<sub>2</sub>(101)*, Europhys. Lett., 65 (1), 61 (2004)
- [41] BATZILL, M., BURST, J.M., DIEBOLD, U.: *Pure and cobalt-doped SnO<sub>2</sub> (101) films grown by molecular beam epitaxy on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Thin Solid Films, 484 (2005) 132
- [42] PALGRAVE, R.G., BOURLANGE, A., PAYNE, D.J., FOORD, J.S., EGDELL, R.G.: *Interfacial Diffusion during Growth of SnO<sub>2</sub>(110) on TiO<sub>2</sub> (110) by Oxygen Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*, Cryst. Growth Des., 9 (2009), 1793
- [43] THIEL, B., HELBIG, R.: *Growth of SnO<sub>2</sub> single crystals by a vapour phase reaction method*, Journal of Crystal Growth, 32 (1976) 259

- [44] COX, D.F., FRYBERGER, T.B., SEMANCIK, S.: *Surface reconstructions of oxygen deficient SnO<sub>2</sub>(110)*, Surf. Sci., 224 (1989), 121
- [45] BATZILL, M., KATSIEV, K., DIEBOLD, U.: *Surface morphologies of SnO<sub>2</sub>(110)*, Surf. Sci., 529 (2003), 295
- [46] JONES, F.H., DIXON, R., FOORD, J.S., EGDELL, R.G., PETHICA, J.B.: *The surface structure of SnO<sub>2</sub>(110)(4×1) revealed by scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci., 376 (1997) 367
- [47] PANG, C.L., HAYCOCK, S.A., RAZA, H., MØLLER, P.J., THORNTON, G.: *Structures of the 4 × 1 and 1 × 2 reconstructions of SnO<sub>2</sub>(110)*, Phys. Rev. B, 62 (2000), R7775
- [48] SINNER-HETTENBACH, M., GÖTHELID, M., WEISSENRIEDER, J., VON SCHENK, H., VEISS, T., BARSAN, N., WEIMAR, U.: *Oxygen-deficient SnO<sub>2</sub>(110): a STM, LEED and XPS study*, Surf. Sci., 477 (2001) 50
- [49] SEMANCIK, S., CAVICCHI, R.E.: *The growth of thin, epitaxial SnO<sub>2</sub> films for gas sensing applications*, Thin Solid Films, 206 (1991) 81
- [50] SUNDQVIST, J., OTTOSSON, M., HÅRSTA, A.: *CVD of Epitaxial SnO<sub>2</sub> Films by the SnI<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Precursor Combination*, Chem. Vap. Deposition 2004, 10, No. 2
- [51] NAGANO, M.: *Chemical vapor deposition of SnO<sub>2</sub> thin films on rutile single crystals*, Journal of Crystal Growth, 67 (1984) 639
- [52] DOMINGUEZ, J.E., PAN, X.Q., FU, L., VAN ROMPAY, P.A., ZHANG, Z., NEES, J.A., PRONKO, P.P.: *Epitaxial SnO<sub>2</sub> thin films grown on (10 $\bar{1}$ 2) sapphire by femtosecond pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics, 91 (2002), 1060
- [53] DOMINGUEZ, J.E., FU, L., PAN, X.Q.: *Effect of crystal defects on the electrical properties in epitaxial tin dioxide thin films*, Appl. Phys. Lett., 81 (2002), 5168
- [54] TSAI, M.Y., WHITE, M.E., SPECK, J.S.: *Plasma-assisted molecular beam epitaxy of SnO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>*, J. Cryst. Growth, 310 (2008), 4256
- [55] BOUZOUBAA, A., MARKOVITS, A., CALATAYUD, M., MINOT, C.: *Comparison of the reduction of metal oxide surfaces: TiO<sub>2</sub>-anatase, TiO<sub>2</sub>-rutile and SnO<sub>2</sub>-rutile*, Surf. Sci., 583 (2005), 107

- [56] DIEBOLD, U.: *The surface science of titanium dioxide*, Surf. Sci. Rep., 48 (2003) 53
- [57] DIEBOLD, U., LI, M., DULUB, O., HEBENSTREIT, E.L.D., HEBENSTREIT, W.: *The relationship between bulk and surface properties of rutile  $TiO_2(110)$* , Surf. Rev. Lett., 5–6 (2000) 613
- [58] ATREI, A., ZANAZZI, E., BARDI, U., ROVIDA, G.: *The  $SnO_2(110)(4\times 1)$  structure determined by LEED intensity analysis*, Surf. Sci., 475 (2001) L223
- [59] SEAH, M.P, BRIGGS, D.: *Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., Chichester, Wiley-Blackwell, 1990, 674s., ISBN 978-0471920816
- [60] TOUGAARD, S., HANSEN, H.S.: *Non-destructive depth profiling through quantitative analysis of surface electron spectra*, Surf. Interface Anal., 14 (1989), 730
- [61] BRONGERSMA, H.H., DRAXLER, M., DE RIDDER, M., BAUER, P.: *Surface composition analysis by low-energy ion scattering*, Surf. Sci. Reports, 62 (2007), 63
- [62] NIEHUS, H., HEILAND, W., TAGLAUER, E.: *Low-energy ion scattering at surfaces*, Surf. Sci. Rep., 17 (1993), 213
- [63] FELDMAN, L.C.: *High energy ion scattering*, Surf. Sci., 299–300 (1994), 233
- [64] DOOLITTLE, L.R.: *A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis*, Nucl. Instrum. Meth. B, 15 (1986), 227
- [65] PENDRY, J.B.: *Low energy electron diffraction: the theory and its application to determination of surface structure*, London, Academic Press, 1974, 407s., ISBN 978-0125505505
- [66] BRAUN, W.: *Applied RHEED — Reflection High-Energy Electron Diffraction during crystal growth*, Heidelberg, Springer-Verlag, 1999, 232s., ISBN 978-3540651994
- [67] GIESSIBL, F.J.: *Advances in atomic force microscopy*, Rev. Mod. Phys., 75 (2003), 949

- [68] DE JONG, A.M., NIEMANTSVERDRIET, J.W.: , Surf. Sci., 233 (1990), 355
- [69] THOMAS, J.M., THOMAS, W.E.: *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 1st ed., Weinheim, VCH, 1997, 676s., ISBN 978-3527292394
- [70] REDHEAD, P.A.: *Thermal desorption of gases*, Vacuum, 12 (1962), 203
- [71] VAŠINA, R., KOLAŘÍK, V., DOLEŽEL, P., MYNÁŘ, M., VONDRÁČEK, M., CHÁB, V., SLEZÁK, J., COMICIOLI, C., PRINCE, K.C.: *Mechanical design aspects of a soft X-ray plane grating monochromator*, Nucl. Instrum. Meth. A, 467 (2001), 561
- [72] *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters* [online], URL: (<http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>)
- [73] YEH, J.J.: *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, PE (USA), 1993
- [74] YEH, J.J., LINDAU, I.: *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32, 1–155 (1985)
- [75] ROSSI, G., LINDAU, I., BRAICOVICH, L., ABATTI, I.: *Cooper-minimum effects in the photoionization cross sections of 4d and 5d electrons in solid compounds*, Phys. Rev. B 28, 3031 (1983)
- [76] BARALDI, A., LIZZIT, S., BONDINO, F., COMELLI, G., ROSEI, R., SBRACCIA, C., BONINI, N., BARONI, S., MIKKELSEN, A., ANDERSEN, J.N.: *Thermal stability of the Rh(110) missing-row reconstruction: Combination of real-time core-level spectroscopy and ab initio modeling*, Phys. Rev. B, 72, 75417 (2005)
- [77] PRINCE, K.C., RESSEL, B., ASTALDI, C., PELOI, M., ROSEI, R., POLCIK, M., CROTTI, C., ZACCHIGNA, M., COMICIOLI, C., OTTAVIANI, C., QUARESIMA, C., PERFETTI, P.: *Surface core level shift photoelectron diffraction of Rh(100)*, Surf. Sci., 377 (1997), 117
- [78] GUERTLER, K., JACOBI, K.: *Coverage and adsorption-site dependence of core-level binding energies for tin and lead on Al(111) and Ni(111)*, Surf. Sci., 134 (1983), 309

- [79] WEINERT, M., WATSON, R.E.: *Core-level shifts in bulk alloys and surface adlayers*, Phys. Rev. B, 51, 17168 (1995)
- [80] SHIRLEY, D.A.: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B, 5 (1972), 4709
- [81] “Rhodium.” *Chemicool Periodic Table. Chemicool.com. 24 Feb. 2011* [online], URL: <http://www.chemicool.com/elements/rhodium.html>
- [82] “Tin.” *Chemicool Periodic Table. Chemicool.com. 2 Feb. 2011* [online], URL: <http://www.chemicool.com/elements/tin.html>
- [83] BEERBOWER, A.: *Surface Free Energy: A New Relationship to Bulk Energies*, Journal of Colloid and Interface Science, 35 (1971), 126
- [84] VITOS, L., RUBAN, A.V., SKRIVER, H.L., KOLLÁR, J.: *The surface energy of metals*, Surf. Sci., 411 (1998), 186
- [85] DE PADOVA, P., FANFONI, M., LARCIPRETE, R., MANGIANTINI, M., PRIORI, S., PERFETTI, P.: *A synchrotron radiation photoemission study of the oxidation of tin*, Surf. Sci., 313 (1994), 379
- [86] OVERBURY, S.H., MULLINS, D.R., PAFFETT, M.T., KOEL, B.E.: *Surface structure determination of Sn deposited on Pt(111) by low energy alkali ion scattering*, Surf. Sci., 254 (1991), 45
- [87] YI-SHA KU, OVERBURY, S.H.: *Surface structure analysis of Sn on Ni(111) by low energy alkali ion scattering*, Surf. Sci., 273 (1992), 341
- [88] LI, Y.D., JIANG, L.Q., KOEL, B.E.: *Surface alloy formation and the structure of  $c(2 \times 2)$ -Sn/Ni(100) determined by low-energy alkali-ion scattering*, Phys. Rev. B, 49 (1994), 2813
- [89] GÜRTLER, K., JACOBI, K.: *Coverage and adsorption-site dependence of core-level binding energies for tin and lead on Al(111) and Ni(111)*, Surf. Sci., 134 (1983), 309
- [90] HANYŠ, P., JANEČEK, P., ŠUTARA, F., TSUD, N., MATOLÍN, V., NEHASIL, V.: *Study of CO adsorption on Sn/Rh(111)*, Surf. Sci., 601 (2007), 3717
- [91] HANYŠ, P.: *Dizertační práce*, UK, MFF, Praha 2011

- [92] ANDERSEN, J. N., HENNIG, D., LUNDGREN, E., METHFESSEL, M., NYHOLM, R., SCHEFFLER, M.: *Surface core-level shifts of some 4d-metal single-crystal surfaces: Experiments and ab initio calculations*, Phys. Rev. B, 50 (1994), 17525
- [93] LIN, A.W.C., ARMSTRONG, N.R., KUWANA, T.: *X-ray photoelectron/Auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides*, Anal. Chem., 49 (1977), 1228
- [94] JIMÉNEZ, V.M., MEJÍAS, J.A., ESPINÓS, J.P., GONZÁLEZ-ELIPE, A.R.: *Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide II. SnO<sub>2</sub> deposited on SiO<sub>2</sub>*, Surf. Sci., 366 (1996), 545
- [95] NEHASIL, V., JANEČEK, P., KOROTCHENKOV, G., MATOLÁĚN, V.: *Investigation of behaviour of Rh deposited onto polycrystalline SnO<sub>2</sub> by means of TPD, AES and EELS*, Surf. Sci., 532–535 (2003), 415
- [96] JANEČEK, P.: *Diplomová práce*, UK, MFF, Praha 2001
- [97] SAUVAN, M., PIJOLAT, C.: *Selectivity improvement of SnO<sub>2</sub> films by superficial metallic films*, Sensors and Actuators B, 58 (1999), 295
- [98] CABOT, A., ARBIOL, J., MORANTE, J.R., WEIMAR, U., BÂRSAN, N., GÖPEL W.: *Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals for gas sensors*, Sensors and Actuators B, 70 (2000), 87
- [99] KOROTCHENKOV, G., BRYNZARI, V., DMITRIEV, S.: *SnO<sub>2</sub> films for thin film gas sensor design*, J. Mater. Sci. Eng. B, 63 (1999), 195
- [100] KARAKALOS, S., KENNOU, S., LADAS S., JANEČEK, P., ŠUTARA, F., NEHASIL, V., FABÍK, S., TSUD, N., PRINCE, K., MATOLÍN, V., CHÁB, V.: *The transition from the adsorbed state to a surface alloy in the Sn/Ni(111) system*, Surf. Sci., 600 (2006), 4067
- [101] KARAKALOS, S., KENNOU, S., LADAS S., JANEČEK, P., ŠUTARA, F., NEHASIL, V., FABÍK, S., TSUD, N., PRINCE, K., MATOLÍN, V., CHÁB, V., PAPANICOLAOU, N.I., DIANAT, A., GROSS, A.: *Surface alloying in the Sn/Ni(111) system studied by synchrotron radiation photoelectron valence band spectroscopy and ab-initio density of states calculations*, Thin Solid Films 516 (2008), 2962



- [102] HISHITA, S., JANEČEK, P., HANEDA, H.: *Epitaxial growth of SnO<sub>2</sub> film on Sn-doped TiO<sub>2</sub>(110)*, Vacuum, 84 (2009), 597
- [103] HISHITA, S., JANEČEK, P., HANEDA, H.: *Epitaxial growth of tin oxide film on TiO<sub>2</sub>(110) using molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth, 312 (2010), 3046
- [104] HANYŠ, P., JANEČEK, P., MATOLÍN, V., KOROTCENKOV, G., NEHASIL, V.: *XPS and TPD study of Rh/SnO<sub>2</sub> system — Reversible process of substrate oxidation and reduction*, Surf. Sci., 600 (2006), 4233

## Seznam tabulek

Tabulka 1. Struktury, pozorované na LEED v závislosti na teplotě ohřevu vzorku .....	46
Tabulka 2. Porovnání mřížkových konstant $\text{TiO}_2$ a $\text{SnO}_2$ . Hodnoty převzaty z [49] .....	53
Tabulka 3. XPS, údajů o složení a MAP: porovnání středních hodnot obsahu Sn a O deponovaných vrstev při $p(\text{NO}_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ s referencí sintrovaného $\text{SnO}_2$ prášku.....	61

## Seznam použitých zkratk

- AES:** Augerova elektronová spektroskopie (11)
- AFM:** Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy) (17)
- ARUPS:** Angular Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy —  
úhlově rozlišená ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (9)
- CVD:** Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition) (7)
- ESCA:** Totéž, co XPS (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) (10)
- HUMO:** Nejvyšší neobsazený molekulový orbit (Highest Unoccupied  
Molecular Orbital) (4)
- ISS:** Spektroskopie rozptylu pomalých iontů (Ion Scattering Spectroscopy)  
(12)
- LEED:** Difrakce pomalých elektronů (Low-Energy Electron Diffraction) (15)
- LUMO:** Nejnižší neobsazený molekulový orbit (Lowest Unoccupied  
molecular Orbital) (4)
- MAP:** Modifikovaný Augerův parametr (11)
- MBE:** Metoda epitaxe molekulárním svazkem (Molecular Beam Epitaxy) (7)
- MBE:** Metoda tvorby epitaxních vrstev pomocí molekulového svazku  
(Molecular Beam epitaxy) (23)
- MEBES:** Vypařovací zdroj pro materiály s vysokým bodem tání a nízkou tenzí  
par určitého typu konstrukce, používající k ohřevu vypařovaného  
materiálu elektronového bombardu (Micro Electron Beam Evaporation  
Source) (21)
- ML:** monovrstva (30)
- MSB:** pracoviště Materials Science Beamline synchrotronu  
Elettra v Terstu v Itálii (19)
- NIMS:** Japonský Národní ústav pro materiálový výzkum (National Institute  
for Materials Science) (23)
- RBS:** Spektrometrie Rutherfordova zpětného rozptylu (Rutherford  
Backscattering Spectrometry) (14)
- RHEED:** Difrakce rychlých elektronů na odraz (Reflection-High-Energy  
Electron Diffraction) (16)

- SCLS:** Energetický posun vnitřní hladiny povrchového atomu vůči odpovídající hladině atomu v objemu (Surface Core Level Shift) (29)
- SMSI:** Jev silné interakce dispergovaného kovu s podložkou (Strong Metal-Support Interaction) (3)
- SRPES:** Synchrotron Radiation Photo-Electron Spectroscopy (11)
- TDS:** Termodesorpční spektroskopie (Thermal Desorption Spectroscopy) (18)
- XPD:** X-ray Photoelectron Diffraction — rentgenová fotoelektronová difrakce (9)
- XPS:** Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (10)