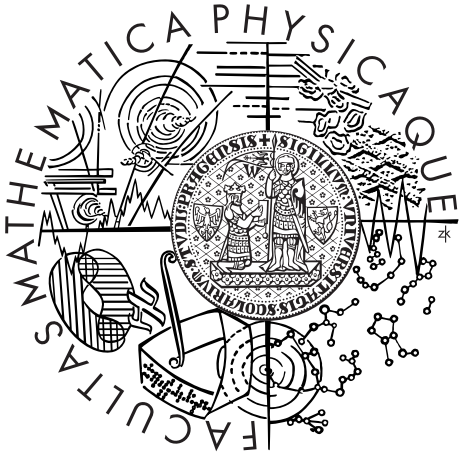
Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Jan Polášek

Studium modelového systému kov/oxid wolframu metodou RHEED a metodami elektronových spektroskopií

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Karel Mašek Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2012

Děkuji vedoucímu této diplomové práce Karlu Maškovi za příkladné vedení a mnoho cenných rad, které mi poskytl během studia. Také bych rád poděkoval kolegům ze skupiny fyziky povrchů za pomoc při získávání experimentálních dat k této práci. V neposlední řadě pak děkuji rodině, která mě podporuje během celého mého studia.

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

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

V Praze dne ..... Podpis autora

Název práce: Studium modelového systému kov/oxid wolframu metodou RHEED a metodami elektronových spektroskopií

Autor: Bc. Jan Polášek

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Práce se zabývá modelovým systémem oxidu wolframu dopovaného zlatem a platinou. Orientovaná vrstva oxidu wolframu s epitaxní rovinou (111) byla připravena oxidací povrchu monokrystalu W(110) v radiofrekvenčním kyslíkovém plazmatu s následnou rekrystalizací ohřevem ve vakuu. Na tento povrch byly postupně deponovány nespojité tenké vrstvy platiny a zlata. Struktura, morfologie, chem. složení a elektronické vlastnosti byly zkoumány metodami RHEED, AFM a PES. Depozice zlata nebo platiny při teplotě 300 °C vedla k růstu orientovaných částic s epitaxní rovinou (111) a polykrystalické fáze. Pomocí adsorpce CO pozorované metodou SRPES bylo prokázáno zapouzdření platiny v materiálu podložky při zvýšené teplotě. Zlato reagovalo s podložkou jen slabě. Depozice druhého kovu vedla ke vzniku ostrůvků se strukturou typu "core - shell". Pomocí PES byl pozorován vznik bimetalické slitiny Au - Pt. Struktura bimetalických ostrůvků závisí na pořadí depozice kovů a teplotě vzorku. Metodou PES byla rovněž zkoumána teplotní stabilita systémů při ohřevech až na 600 °C.

Klíčová slova: Oxid wolframu, Zlato, Platina, PES, RHEED

Title: Study of metal - tungsten oxide model system by methods of electron spectroscopy and diffraction

Author: Bc. Jan Polášek

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: In the present thesis structure, morphology, chemical and electronic properties of the Pt - Au/tungsten oxide model system were investigated by means of RHEED, AFM and PES. The epitaxial tungsten oxide thin films were prepared by oxidation of W(110) single-crystal surface using a RF oxygen plasma source followed by thermal annealing. Gold and Platinum were deposited "in-situ" by evaporation. Gold or platinum deposition led to the growth of oriented particles having (111) epitaxial plane as well as to the growth of polycrystalline phase. Platinum encapsulation was proved by CO adsorption observed by SRPES. Deposition of the second metal led to the formation of core - shell bimetallic clusters. Detail structure of the bimetallic system depends on the order of deposited metals and the substrate temperature. Thermal stability of the system was investigated by heating up to 600 °C.

Keywords: Tungsten oxide, Platinum, Gold, PES, RHEED

Obsah

Úvod **2**

1 Teoretická část **5**

1.1 Fotoelektronová spektroskopie (PES) 5

1.2 Difrakce rychlých elektronů na odraz (RHEED) 11

1.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM) 18

2 Experimentální část **21**

2.1 Metody použité při přípravě vzorků 21

2.2 Experimentální zařízení 22

2.3 Příprava vzorků 26

3 Výsledky **31**

3.1 Systém $Pt/WO_3/W(110)$ 31

3.2 Systém Pt - $Au/WO_3/W(110)$ 34

3.3 Systém $Au/WO_3/W(110)$ 40

3.4 Systém Au - $Pt/WO_3/W(110)$ 42

Závěr **48**

Seznam použité literatury **50**

Seznam použitých zkratek **54**

Úvod

Překotný rozvoj technologií a jejich masové používání s sebou přinášejí vzrůstající obavy o životní prostředí. Stále větší důležitost je proto připisována zařízením, která mohou přispět k jeho sledování a ochraně. Do této kategorie bezesporu patří i katalyzátory a plynové detektory. Cílem výzkumu v této oblasti bývá zlepšení jejich citlivosti, selektivity a stability. Toho se dá dosáhnout dvěma způsoby. Výsledky již v minulosti přinesla empirická metoda pokusu a omylu. Se stále zvyšující se složitostí a nároky kladenými na tato zařízení převládá snaha detailně porozumět základním principům jejich fungování na mikroskopické úrovni. Reálné katalyzátory mají nejčastěji formu prášku, popř. kovových nanočástic nesených na nevodivé podložce. Základem plynových detektorů je elektroda z materiálu, který za přítomnosti určitých plynů mění svou vodivost. Pokud mají tato zařízení pracovat v reálných podmínkách, je třeba, aby byl pracovnímu prostředí vystaven co největší povrch aktivního materiálu, proto jsou příliš složitá na to, aby se dala detailně popsat. Tyto potíže současně s rozvojem UHV (ultravysoké vakuum) techniky a metod fyziky povrchů vedly k výzkumu modelových systémů, které umožňují získání detailních znalostí o jejich struktuře a morfologii. O vysoké pozornosti, která je výzkumu modelových katalyzátorů a plynových detektorů věnována, svědčí např. rešerše [1, 2].

Oxid wolframu může nabývat různých stabilních forem, od polovodiče WO_2 po nevodivý WO_3, mezi tím existuje množství odlišných mezistavů. WO_2 krystalizuje v monoklinické soustavě podobné struktuře MoO_2, krystalické WO_3 může v závislosti na teplotě existovat v pěti různých formách složených z různě deformovaných osmistěnů WO_6 s atomem wolframu v centru a atomy kyslíku v rozích. Mezi WO_2 a WO_3 bylo pozorováno několik mezistavů se strukturou podobnou struktuře RhO_3. Vlastnosti WO_3 jsou silně ovlivněny místy, kde v jeho struktuře chybí kyslík (poruchy, povrchové rekonstrukce). Taková místa jsou často katalyticky aktivní [3], díky tomu je tento oxid zajímavý z hlediska použití jako katalyzátoru [4]. Kyslíkové vakance mají rovněž velký vliv na optické vlastnosti [5], které z oxidu wolframu činí vhodný materiál pro použití v elektrochromických zařízeních [6]. V neposlední řadě mají ve struktuře WO_3 defekty tvořené chybějí-

cím kyslíkem rozhodující vliv na vodivost oxidu [7], jejich ovlivnění dopanty, ale i plyny adsorbovanými z atmosféry, proto mohou vést k jejím podstatným změnám. Díky tomu je oxid wolframu velmi perspektivním materiálem pro použití v plynových detektorech. Vzniklo již několik prací zaměřených na adsorpci NO_x, H_2S či NH_3 na povrchu WO_3 (např. [8, 9, 10]).

Způsoby přípravy vrstev oxidu wolframu mají velký vliv na jejich chemické složení a vlastnosti, proto je jim věnována velká pozornost. V minulosti bylo prozkoumáno množství metod, například tepelné napařování [11], kondenzace chemických par [12, 13], metoda sol - gel [14] či oxidace tenké vrstvy wolframu [15, 16].

K vytvoření modelového systému, u kterého se dá dobře zkoumat jeho struktura, je třeba vyrobit epitaxní, tzn. krystalickou vrstvu, u které je kvůli použitým měřícím metodám žádoucí co nejvíce omezit nabíjení. Oxid wolframu je ve stavu WO_3 nevodivý, kvůli poslednímu kritériu musí tedy jeho vrstva být co nejtenčí. Jak se ukazuje, splnění těchto požadavků může být poměrně obtížné. Ve skupině fyziky povrchů Katedry fyziky povrchů a plazmatu Matematicko - fyzikální fakulty Univerzity Karlovy probíhá výzkum modelových systémů založených na oxidu wolframu již delší dobu. Během něj byly tyto vrstvy vytvářeny oxidací wolframových nanočástic [15, 16], vypařováním práškového oxidu wolframu [17], oxidací polykrystalické vrstvy kovového wolframu [18], magnetronovým reaktivním naprašováním [19], plazmatickou oxidací povrchu monokrystalu kovového wolframu [20, 21] či kondenzací chemických par na povrchu slídy [22]. Pouze poslední dvě z uvedených metod vedly k růstu orientovaných útvarů, v případě kondenzace par na slídě to však byly wolframové nanotyčky. Pouze plazmatickou oxidací se podařilo vytvořit vhodnou tenkou oxidovou vrstvu, proto byl právě tento postup zvolen pro přípravu vzorků v této diplomové práci. V současné době probíhá na stejném pracovišti také výzkum dalších metod, které by mohly vést k vytvoření kvalitnější vrstvy za lépe definovaných podmínek. Perspektivním se v tomto směru jeví napařování wolframu na povrch monokrystalu vhodných kovů (Pd, Au,...).

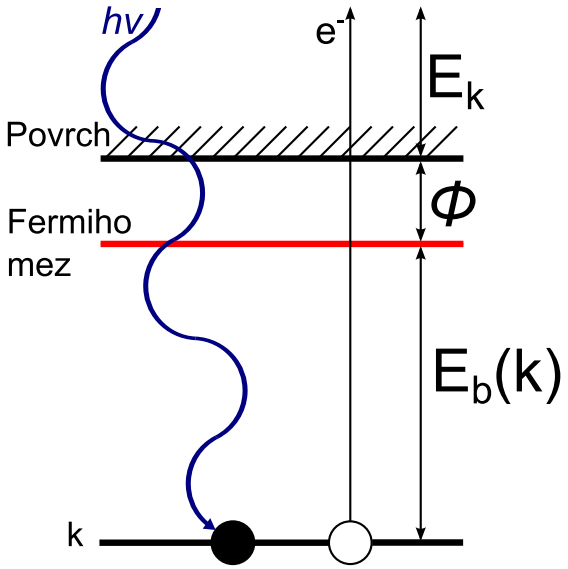
Již několik prací ukázalo vliv, jaký může mít dopování oxidu wolframu vzácnými kovy (Pt, Pd, Au) na jeho vlastnosti a chování při expozici různými plyny (např. [23, 24, 25, 26]). Přestože jsou katalyzátory a plynové detektory na bázi dopovaného oxidu wolframu již vyvíjeny a vyzkoušeny pro různé látky, stále nejsou známy základní principy a strukturální závislosti příslušných reakcí. Proto je věnována pozornost výzkumu modelových systémů.

Ve skupině fyziky povrchů probíhá výzkum modelových systémů na bázi oxidu wolframu již delší dobu. Během té se podařilo vytvořit a popsat modelové systémy $Pd/WO_3/W(110)$ a $Pt/WO_3/W(110)$ [21, 27]. Diplomová práce navazuje na tento výzkum a na autorovu bakalářskou práci. Cílem je připravit a popsat modelové systémy oxidu wolframu dopovaného vzácnými kovy (Pt, Au). Struktura připravených systémů byla zkoumána pomocí difrakce rychlých elektronů na odraz (RHEED), morfologie pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM), složení a chemický stav pomocí elektronových spektroskopií (XPS, SRPES). Současně byl zkoumán vliv redukce a případné bimetalické interakce na vlastnosti celého systému.

1 Teoretická část

1.1 Fotoelektronová spektroskopie (PES)

Fotoelektronové spektroskopie (PES - photoelectron spectroscopy) jsou v současné době jednou z nejpoužívanějších metod pro určování chemického složení a stavu povrchů pevných látek. Při měření touto metodou je vzorek ozařován elektromagnetickým zářením a měří se energetické spektrum elektronů, které jsou v důsledku fotoemise emitovány ze vzorku.



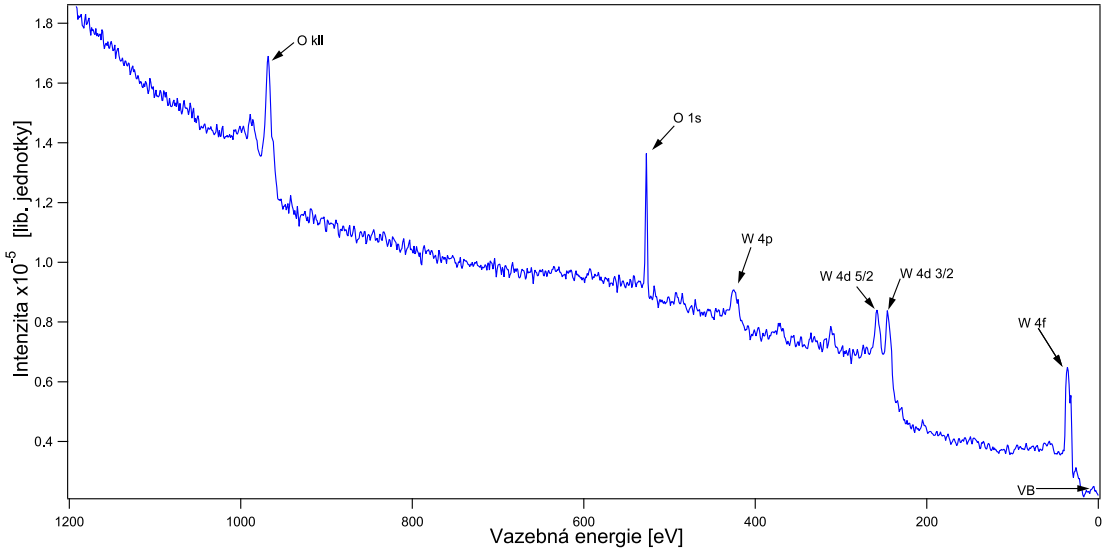
Obrázek 1.1: Schematické znázornění fotoemise z vnitřní hladiny pevné látky

Fotoemise je proces, při kterém je energie příchozího fotonu o energii $h\nu$ předána elektronu v nějaké z hladin ozářeného atomu, tento elektron je poté vytržen ze své hladiny a emitován do vakua. Základní bilanční rovnice fotoemise vypadá takto:

$$h\nu = E_b(k) + E_k + \phi \tag{1.1}$$

kde $h\nu$ je energie fotonů budícího záření, $E_b(k)$ je vazebná energie vztažená k

Fermiho mezi látky vzorku, ϕ je výstupní práce a E_k je kinetická energie emitovaného elektronu. Při známé energii fotonů použitého záření je díky ní možné určit vazebné energie elektronů v ozařovaných atomech (Podle rovnice (1.1) by bylo třeba znát ještě výstupní práci vzorku. Jak bude ukázáno níže, při vlastním experimentu se této podmínce vyhneme.). Protože jsou vazebné energie jednotlivých prvků známé, umožňuje PES jejich identifikaci ve vzorku.



Obrázek 1.2: Ukázka XPS spektra

Při vlastním experimentu je třeba vzít v úvahu několik dalších faktorů, které ovlivňují výslednou energii emitovaného elektronu a je třeba zahrnout je do rovnice (1.1). Jedním z nich je kontaktní potenciál mezi vzorkem a spektrometrem $\phi_s - \phi$, který je třeba k pravé straně (1.1) přičíst. Dalším faktorem je přítomnost okolních atomů, které energii elektronu ovlivňují dvěma způsoby. Jednak mohou mít vliv přímo na velikost vazebné energie jednotlivých hladin, dále ovlivňují i konečný stav atomu. Elektron po svém odchodu zanechává v atomu místo, atom pak relaxuje do konečného stavu obecně jiného než byl stav počáteční, to pak také ovlivňuje výslednou energii emitovaného elektronu. Tento jev se nazývá elektronové stínění a je také ovlivněn okolními atomy. Výsledná změna energie ΔE způsobená oběma těmito jevy se nazývá chemický posuv a je třeba ji ve vztahu (1.1) také zohlednit. Po zohlednění předchozího a úpravě rovnice (1.1) můžeme pro energetickou bilanci fotoefektu psát

$$h\nu = E_b(k) + \Delta E + E_k + \phi_s \tag{1.2}$$

Člen ΔE je užitečný právě proto, že nám dává informaci o chemickém stavu prvků ve zkoumaném vzorku.

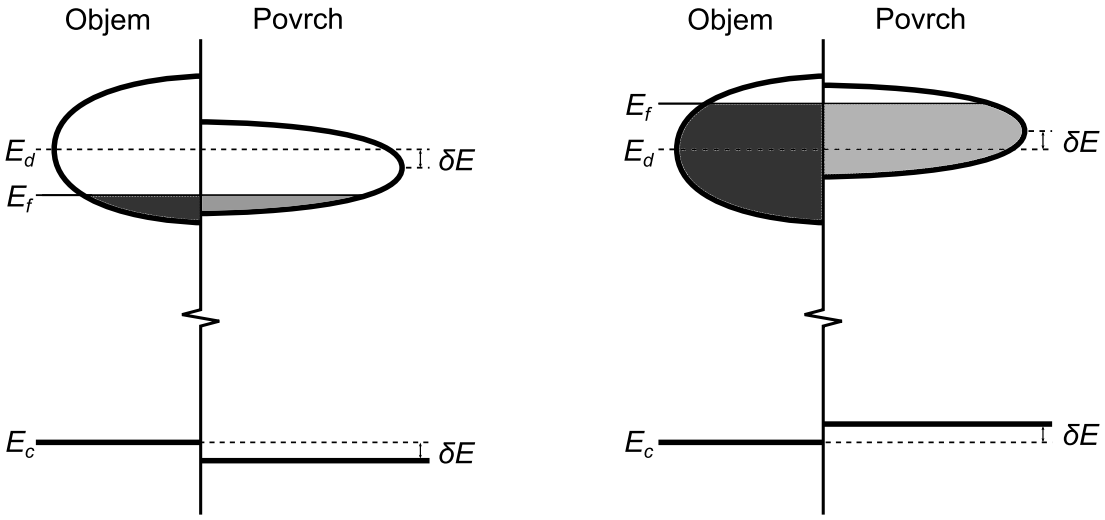
Hloubka průniku elektromagnetického záření do vzorku se pohybuje v řádech mikrometrů (závisí na materiálu vzorku, energii a úhlu dopadu budícího záření). Povrchovost metody je dána transportem elektronů v látce. Elektrony mohou být na své cestě k povrchu ovlivněny různými elastickými i neelastickými interakcemi. Pro metodu PES jsou využitelné pouze elektrony, které stále nesou původní energii, tzn. že neprodělaly cestou k povrchu žádnou energetickou ztrátu. Pravděpodobnost neelastické interakce (vzrůstající s výstupní hloubkou) je popsána parametrem zvaným střední volná dráha elektronu l_f, v literatuře často uváděném pod zkratkou IMFP (inelastic mean free path). Její velikost je řádově v nanometrech (např. pro elektrony o energii 1 kV v kovech je to cca 2,5 nm). Elektrony, které cestou k povrchu nějakou ztrátu prodělaly, přispívají k pozadí. Protože každá energetická ztráta posouvá elektron k nižší kinetické energii, což podle (1.2) znamená vyšší vazebnou energii v PES spektru, velikost pozadí se zvyšující se vazebnou energií roste, jak je vidět například na obrázku 1.2. Charakteristické ztrátové procesy elektronů v látce jsou následující:

1. Vybuzení vibračních stavů adsorbátu (velikost ΔE je 5 - 500 meV)
2. Vybuzení plazmonů (ΔE je 5 - 60 eV)
3. Ionizační ztráty

Ve spektru se mohou na vyšších energiích a v charakteristických vzdálenostech od základní linie objevit linie příslušející charakteristickým plazmonovým a ionizačním ztrátám (na detekci vibračních ztrát nemá typický experiment dostatečné rozlišení).

Fotoelektronové experimenty s vysokým rozlišením (SRPES - fotoelektronová spektroskopie buzená synchrotronovým zářením, viz níže) umožnily využití speciálního druhu chemického posuvu. Ten je zvláště důležitý pro fyziku povrchů, vyskytuje se totiž pouze u povrchových atomů. Při tvorbě kovů z jednotlivých atomů se z původních diskrétních elektronových hladin tvoří spojité pásy. Protože povrchové atomy mají méně sousedů než objemové, dá se u nich očekávat menší šířka těchto pásů. K zachování nábojové neutrality na povrchu je nutné, aby se střed nejvyšší slupky posunul z pozice, kterou mají objemové atomy tak, aby bylo průměrné zaplnění u povrchové i objemové nejvyšší slupky stejné (viz. obr. 1.3). Tato změna se projeví i ve vnitřních slupkách povrchových atomů. Jak je patrné z obrázku 1.3, směr této změny závisí na míře obsazení poslední slupky. Pokud je obsazena z méně než jedné poloviny, posunují se vazebné energie směrem k nižším hodnotám, pokud je obsazena z více než jedné poloviny, je tomu naopak.

Tento jev se v literatuře označuje zkratkou SCLS (surface core leve shift). Více o něm čtenář najde např. v [28].



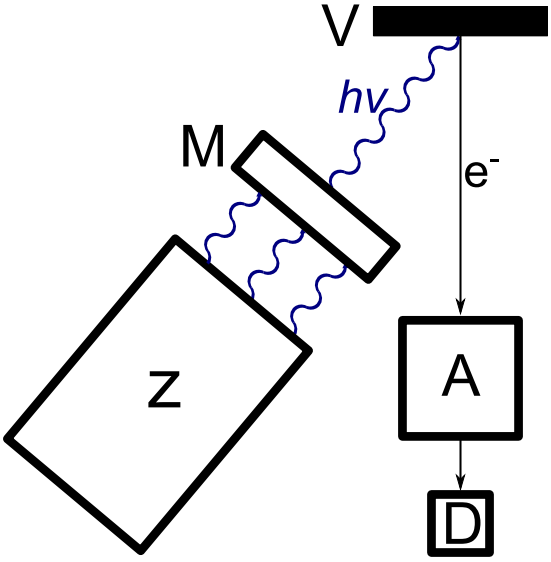
Obrázek 1.3: Schéma vlivu zúžení vrchního pásu u povrchových atomů na relativní lokální elektrostatický potenciál u kovů s nejvyšším pásem zaplněným z méně (vlevo) a více (vpravo) než poloviny

Díra, která vznikne v atomu po odchodu fotoelektronu, se zaplní nějakým z elektronů z vyšší slupky. Přebytečná energie je buď vyzářena ve formě elektromagnetického záření, nebo je předána nějakému z dalších elektronů v obalu atomu. Ten pak může atom opustit a také přispět do změřeného spektra. Tomuto jevu se říká Augerova emise. Kinetická energie těchto tzv. Augerových elektronů závisí pouze na tří zúčastněných hladinách, ne na primárním záření. Ve fotoelektronovém spektru se tak dají Augerovy linie snadno rozeznat, pokud můžeme změnit energii primárního svazku, protože na rozdíl od fotoelektronů se kinetická energie Augerových elektronů s touto energií nemění. Metoda, která tento jev používá ke zkoumání chemického složení, se nazývá Augerova elektronová spektroskopie (AES) a jako primárního činidla nejčastěji využívá elektronového svazku.

Na obrázku 1.4 je znázorněno schéma aparatury PES. Zdroje záření se liší poskytovanou energií a intenzitou svazku, ale i dostupností. Jednou z možností je použití héliové výbojky, která poskytuje ultrafialové záření o energiích $h\nu = 21,2$ eV (He I) a $h\nu = 40,8$ eV (He II). Této metodě se říká ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (UPS). Vzhledem k malé energii je tato metoda silně povrchová a vhodná ke zkoumání valenčního pásu.

Metoda XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) využívá jako zdroje záření rentgenové lampy s anodami z různých materiálů. Nejčastěji to jsou hliník, jehož hlavní čára Al K_α poskytuje záření o energii $h\nu = 1486,6$ eV, a hořčík s hlavní čarou Mg K_α o energii $h\nu = 1253,6$ eV. Tyto energie jsou už dost velké na to, aby se s nimi daly zkoumat vnitřní hladiny elektronového obalu. Rentgenové

lampy produkují kromě hlavních ještě vedlejší linie na vyšších energiích. Ty se v XPS spektru projevují jako satelitní linie o intenzitě cca 2 - 10% hlavní linie, posunuté směrem k nižším vazebným energiím o energii charakteristickou pro daný materiál anody. Na anodě navíc vzniká i brzdné záření, které se projevuje v pozadí fotoelektronového spektra. Vedlejší linie i brzdné záření je možné omezit pomocí monochromátoru. Ten však výrazně snižuje intenzitu záření, proto se ho na XPS aparaturách většinou nepoužívá.

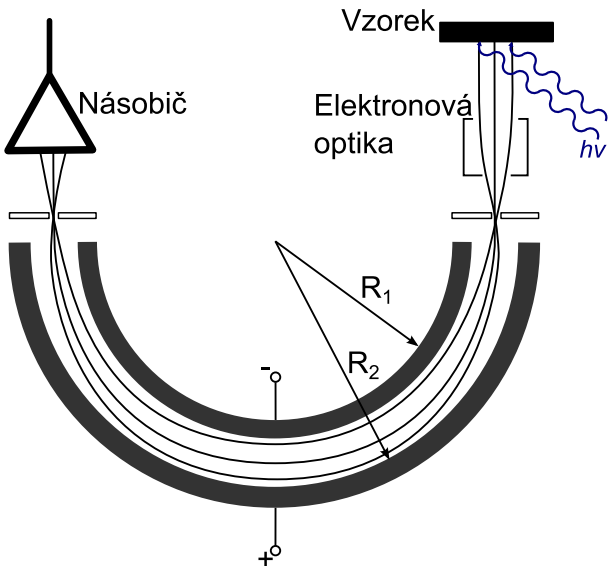


Obrázek 1.4: Schéma aparatury PES: Z - zdroj elmag. záření, M - monochromátor, V - vzorek, A - analyzátor, D - detektor

Nejlepším zdrojem záření pro PES je synchrotron. Metoda, která ho využívá, se podle něj označuje zkratkou SRPES (synchrotron radiation photoelectron spectroscopy). Synchrotronové záření se vyznačuje vysokou intenzitou umožňující bezproblémové použití monochromátoru. Díky tomu se dá energie záření přesně naladit na požadovanou hodnotu a energetické rozpětí svazku je velmi malé, což umožňuje dosáhnout vysokého rozlišení fotoelektronového spektra.

Analyzátor slouží k rozdělení elektronů podle jejich kinetické energie. Existuje několik typů, v současné době je v běžné laboratorní praxi nejpoužívanější hemisférický analyzátor, jehož schéma je na obrázku 1.5. Tento přístroj je tvořen dvěma soustřednými polokoulemi, na něž je vloženo rozdílné napětí. Energie E_0 elektronů fokusovaných na výstupní štěrbině souvisí s rozdílem potenciálů přivedených na hemisféry ΔV vztahem

$$e\Delta V = E_0 \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \tag{1.3}$$



Obrázek 1.5: Hemisférický analyzátor

Před vstupní štěrbinu je umísťována elektronová optika, která brzdí příchozí elektrony o energii eV_r a fokusuje je na vstupní štěrbinu analyzátoru. Takto vybavený analyzátor je možno používat ve dvou režimech. V režimu FAT (fixed analyser transmission) zůstává ΔV konstantní a mění se V_r. Výhodou tohoto módu je, že šířka naměřených linií ve spektru nezávisí na kinetické energii fotoelektronů. V režimu CRR (constant retard ratio) zůstává stálý podíl energie, kterou elektron ztratí po průchodu brzdným potenciálem, k průchozí energii analyzátoru ($\frac{E-eV_r}{E_0}$). V tomto uspořádání zůstává konstantní relativní rozlišení $\Delta E/E$ po celé šířce spektra.

Protože proudy vycházející z analyzátoru bývají velmi malé (obvykle $I \leq 10^{-15}$ mA), používá se jako detektor zpravidla několik diskrétních kanálkových násobičů se ziskem 10^6 - 10^8, nebo kanálková destička.

Aby aparatura mohla pracovat, musí být atmosféra uvnitř dost řídká na to, aby umožňovala fotoelektronům bezproblémovou cestu od vzorku do analyzátoru, což vyžaduje tlak v komoře ne vyšší než 10^{-3} Pa. To však není limitujícím faktorem, neboť pro zajištění dostatečné čistoty vzorku je třeba dosáhnout tlak maximálně v řádech 10^{-7} Pa. Teprve pak stoupne doba tvorby jedné monovrstvy na povrchu vzorku na potřebné desítky minut. Více o metodě PES je k nalezení například v [28].

1.2 Difrakce rychlých elektronů na odraz (RHEED)

K objevu difrakce coby účinného nástroje ke zkoumání struktury pevných látek došlo již na začátku dvacátého století (1912: Knipping, Laue - Rentgenová difrakce). K objevu elektronové difrakce došlo v roce 1927 [29, 30], první měření elektronovou difrakcí v konfiguraci RHEED došlo rok poté [31, 32]. Většího rozmachu se však metoda RHEED dočkala až v druhé polovině dvacátého století s rozvojem vakuové techniky a s ní souvisejících metod přípravy materiálů (vakuové napařování, epitaxe molekulárních svazků...).

Elektronové difrakce využívají vlnových vlastností elektronů popsaných v kvantové teorii. Elektronu o hybnosti p lze podle známé de Broglieho rovnice přisoudit vlnovou délku

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1.4}$$

kde h je Planckova konstanta. Pro elektronovou difrakci je užitečnější vyjádřit si vlnovou délku pomocí kinetické energie $E = eU$ elektronu prošlého urychlovacím napětím U. Při použití vztahu mezi hybností a kinetickou energií známého z klasické mechaniky získáme z rovnice (1.4) vztah

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}} \tag{1.5}$$

kde m je hmotnost elektronu. Tento vztah se dá dobře použít pro elektrony s energií menší než 10 keV. V metodě RHEED se používá svazku elektronů o energiích přibližně 8 - 30 keV (mohou však být použity i energie vyšší, až 100 keV), proto je nutné do vztahu (1.5) zavést relativistickou korekci. Z Diracovy rovnice se dá odvodit:

$$(E + m_0c^2)^2 = m_0^2c^4 + p^2c^2 \tag{1.6}$$

kde m_0 je klidová hmotnost elektronu. Odtud získáváme vztah pro vlnovou délku relativistického elektronu:

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU\left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}} \tag{1.7}$$

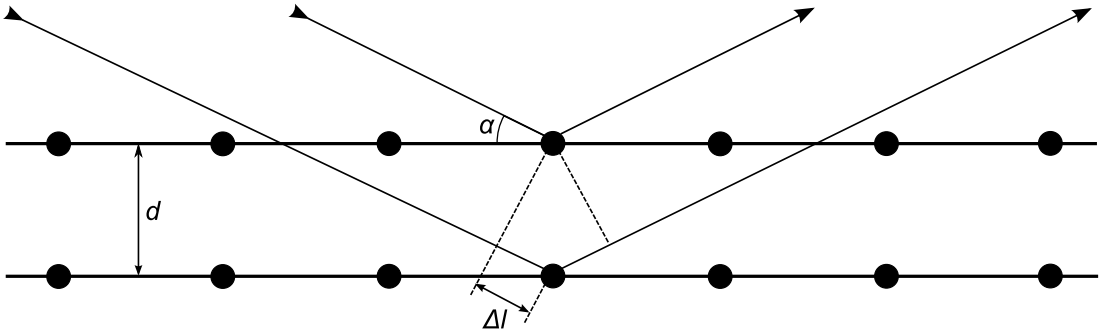
Této vlně přísluší vlnový vektor $\vec{k}$ se směrem kolmým na vlnoplochu a velikostí

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.8}$$

Pokud taková vlna dopadá na uspořádaný materiál, dochází k difrakci na jeho atomech a následné interferenci vzniklých svazků. Základní a nejjednodušší představa o difrakci je znázorněna na obrázku 1.6. Paprsek dopadá pod úhlem α na dvě rovnoběžné roviny o vzdálenosti d a je rozptylován uspořádanými atomy, ze kterých jsou tyto roviny tvořeny. Při vhodném úhlu α bude dráhový rozdíl $2\Delta l$ roven celočíselnému násobku vlnové délky dopadajícího vlnění a dojde ke konstruktivní interferenci. Vztah, který to vyjadřuje, se nazývá Braggův zákon:

$$2d \sin \alpha = n\lambda \tag{1.9}$$

kde n je libovolné celé číslo. Z Braggova zákona je také vidět, že k difrakci nemůže dojít, pokud je mezirovinová vzdálenost menší než polovina vlnové délky.



Obrázek 1.6: Braggův zákon

Tomuto popisu se říká geometrická teorie difrakce. Dává informaci o směrech difrakčních maxim, už však nepopisuje velikost a průběh jejich intenzity ani jejich tvar; tyto vlastnosti částečně popisuje až teorie kinematická. Ta se opírá o několik zjednodušení. Počítá s tím, že se monochromatický svazek rozptyluje na dokonalém krystalu, v každém místě se rozptyluje pouze jeho zanedbatelná část, dopadající i odražené vlny jsou rovinné, zanedbává se absorpce paprsku v materiálu, interakce mezi dopadajícími a odraženými vlnami a také několikanásobný nebo neelastický rozptyl.

Dokonalý krystal je invariantní vzhledem k posunutí

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \tag{1.10}$$

kde $\vec{a}$, $\vec{b}$ a $\vec{c}$ jsou vektory krystalové mříže a u, v a w libovolná celá čísla. Dopadající

vlnění se rozptyluje na elektronovém obalu, proto je důležitá elektronová hustota $n(\vec{r})$, kterou můžeme díky (1.10) rozložit do fourierovy řady:

$$n(\vec{r}+\vec{T}) = n(\vec{r}), \qquad n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \tag{1.11}$$

kde:

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \tag{1.12}$$

je vektor reciproké mříže, h, k a l jsou celá čísla. Pro amplitudu rozptýleného vlnění platí:

$$A = \int_V n(\vec{r}) \exp(-i\vec{\Delta k}\cdot\vec{r})dV \tag{1.13}$$

kde $\vec{\Delta k} = \vec{k} - \vec{k_0}$ je rozdíl mezi dopadající a rozptýlenou vlnou ($\vec{k_0}$ a $\vec{k}$). Po dosazení (1.11) do (1.13) získáme pro amplitudu výraz

$$A = \int_V n_G \exp(i[\vec{G} - \vec{\Delta k}]\cdot\vec{r})dV \tag{1.14}$$

Pokud nalezneme takovou hodnotu exponentu, aby byla imaginární složka výrazu pod integrálem v rovnici (1.14) nulová, získáme difrakční podmínku

$$\vec{G} = \vec{\Delta k} \tag{1.15}$$

Po vynásobení rovnice 1.15 bázovými vektory a úpravy s využitím vztahů mezi vektory základní a reciproké mříže (viz. např. [33]), získáme Laueho difrakční podmínky:

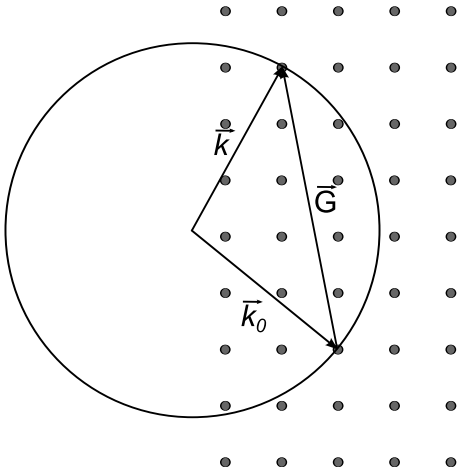
$$\begin{aligned} \vec{a}\cdot\vec{\Delta k} &= 2\pi h \\ \vec{b}\cdot\vec{\Delta k} &= 2\pi k \\ \vec{c}\cdot\vec{\Delta k} &= 2\pi l \end{aligned} \tag{1.16}$$

Protože bereme v úvahu pouze pružný rozptyl (tzn. $|k| = |k_0|$), můžeme psát

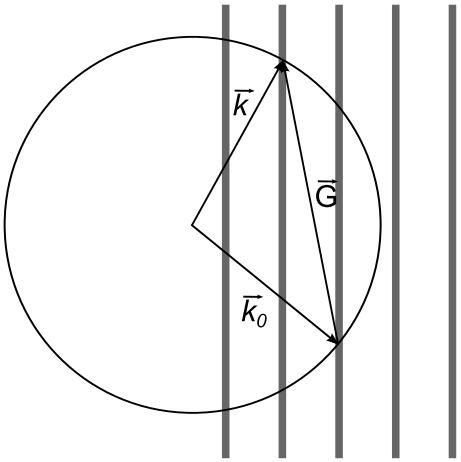
$$2\vec{k}\cdot\vec{H} + H^2 = 0 \tag{1.17}$$

odtud pak plyne i Braggův zákon.

Vztah (1.15) se dá při podmínce striktně pružného rozptylu vyjádřit i graficky: Sestrojíme mřížku reciprokou k mřížce zkoumaného objektu a do jednoho z jejích bodů umístíme koncový bod vektoru $\vec{k_0}$. Do počátku tohoto vektoru umístíme střed sféry o poloměru $|\vec{k_0}|$. Tato sféra se nazývá Ewaldova. Z (1.15) a díky tomu, že bereme v úvahu jen pružný rozptyl, tzn. $|\vec{k_0}| = |\vec{k}|$ pak můžeme říci, že difrakční maxima se budou nacházet v místech, kde Ewaldova sféra protíná nějaký bod reciproké mřížky (viz. obrázek 1.7).



Obrázek 1.7: Ewaldova konstrukce pro objemovou difrakci



Obrázek 1.8: Ewaldova konstrukce pro povrchovou difrakci

Pokud vezmeme v úvahu atomárně rovný povrch, nabude reciproká mříž tvaru tyčí k tomuto povrchu kolmých [33], Ewaldova konstrukce potom bude vypadat jako na obrázku 1.8. Metoda RHEED využívá primárního svazku elektronů o vysokých energiích, proto bude poloměr Ewaldovy sféry (rovný $|k| = 2\pi/\lambda$) dost velký na to, abychom mohli výsledný difraktogram považovat za téměř rovinný řez reciprokou mřížkou.

Vezmeme - li v úvahu konečný krystal o N buňkách (to můžeme, pokud je koherentní délka primárního svazku zanedbatelná oproti velikosti tohoto krystalu), přejde výraz (1.13) na tvar

$$A = N \int_V n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G}\cdot\vec{r}) dV = NS_G \tag{1.18}$$

ve kterém integrujeme přes jednu buňku. Veličině S_G se říká strukturní faktor. Pokud vezmeme v úvahu bázi buňky skládající se z m atomů, můžeme napsat elektronovou hustotu jako příspěvek od každého jednotlivého atomu

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{m} n_j(\vec{r} - \vec{r_j}) \tag{1.19}$$

Strukturní faktor pak můžeme vyjádřit jako

$$\begin{aligned} S_G &= \sum_{j=1}^{m} \int_V n_j(\vec{r} - \vec{r_j}) \exp(-i\vec{G}\cdot\vec{r})dV = \\ &= \sum_{j=1}^{m} \exp(-i\vec{G}\cdot\vec{r_j}) \int_V n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G}\cdot\vec{\rho})dV = \\ &= \sum_{j=1}^{m} f_j \exp(-i\vec{G}\cdot\vec{r_j}) = \sum_{j=1}^{m} f_j \exp(-2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l) \end{aligned} \tag{1.20}$$

kde

$$f_j = \int_V n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G}\cdot\vec{\rho})dV \tag{1.21}$$

je atomový rozptylový faktor. Vezměme si nyní krystal o mřížkových parametrech a, b, c a rozměrech $N_a\cdot a, N_b\cdot b, N_c\cdot c$. Každá jeho buňka má stejný strukturní faktor a pro amplitudu rozptýlené vlny můžeme psát:

$$A = S \int_V \exp(-i\vec{\Delta k}\cdot\vec{r})dV \tag{1.22}$$

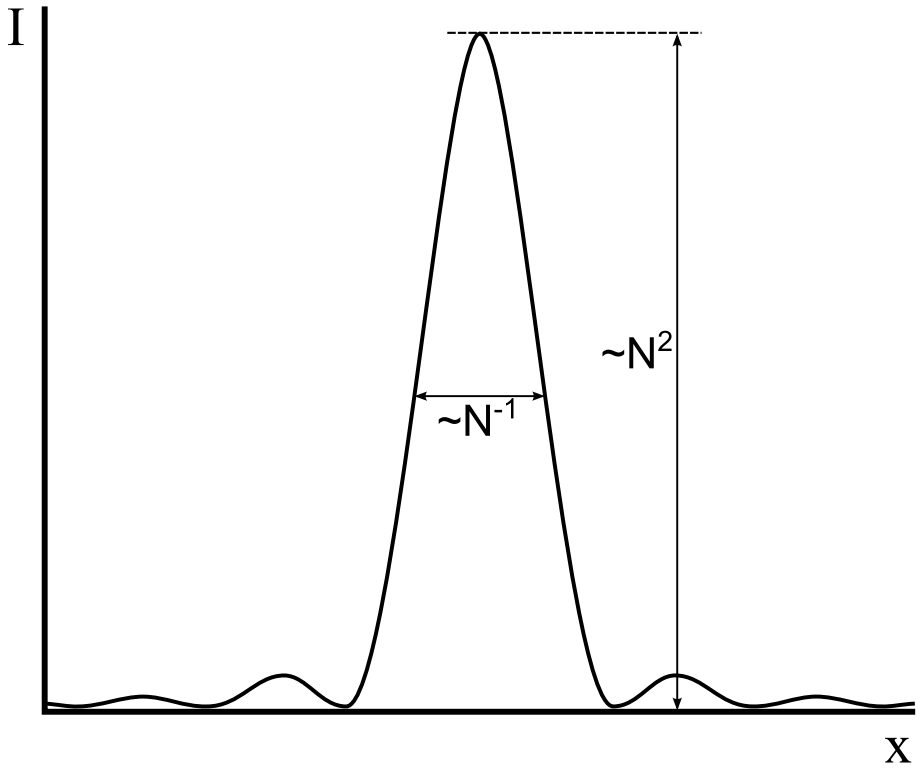
Při experimentu pozorujeme intenzitu $I \sim |A|^2$. Po provedení příslušné integrace získáváme výraz

$$|A|^2 = |S|^2 \left[\frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_a\Delta k_x a)}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta k_x a)} \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_b\Delta k_y b)}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta k_y b)} \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_c\Delta k_z c)}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta k_z c)} \right] \tag{1.23}$$

Typický průběh intenzity difrakční stopy je znázorněn na obrázku 1.9. Jeho výška je přímo úměrná druhé mocnině a položířka nepřímo úměrná velikosti objektu, na kterém probíhá difrakce. Tvar difrakční stopy je ovšem závislý na dalších faktorech, jako jsou morfologie povrchu, rozbíhavost elektronového svazku, vlastnosti stínítka a další.

Jak je patrné z konstrukce na obrázku 1.8, je v ideálním případě difraktogram RHEED tvořen řadou bodů rozložených v půlkruhu. Protože však jak Ewaldova sféra (důsledkem rozbíhavosti a jistého rozptylu energií elektronů ve svazku), tak tyče reciproké mříže (díky konečným rozměrům krystalu) mají určitou tloušťku, je častějším případem difraktogram tvořený řadou rovnoběžných čar. U hrubého

povrchu se také stává, že svazek prochází povrchovými útvary a získáváme objemovou (bodovou) difrakci. Na difraktogramech kvalitnějších povrchů jsou také pozorovány tzv. Kikuchiho linie vytvořené elektrony, které prodělaly neelastickou srážku a přesto stále splňují Braggovu podmínku. Detailnější informace o typech v difraktogramu pozorovaných útvarů čtenář nalezne např. v [33].



Obrázek 1.9: Průběh intenzity difrakční stopy

Z difraktogramu se kromě výše uvedeného dá určit u mezirovinová vzdálenost a mřížková konstanta zkoumaného krystalu. Mezi mezirovinovou vzdáleností d_{hkl} rovin s Millerovými indexy (viz. např. [33]) h, k, l a velikostí příslušného vektoru reciproké mříže G_{hkl} existuje vztah

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{G_{hkl}} \tag{1.24}$$

Pokud se tedy podaří přiřadit jednotlivým stopám v difraktogramu odpovídající Millerovy indexy (to může být u neznámé struktury značně obtížné) můžeme mezirovinovou vzdálenost určit pomocí vztahu

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R_{hkl}} \tag{1.25}$$

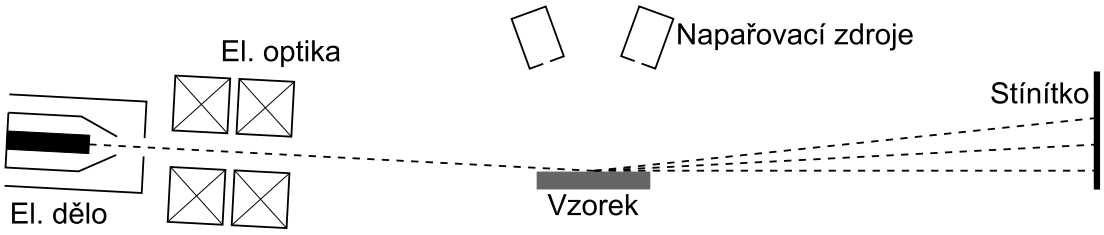
kde R_{hkl} je vzdálenost příslušných bodů v difraktogramu. $L\lambda$ je tzv. difrakční konstanta přístroje. Dá se určit z geometrie aparatury a vlnové délky elektronů

ve svazku. Přesnější je ovšem její určení pomocí měření na kalibračním vzorku o známých strukturních parametrech.

Vztahy mezi mezirovinovou vzdáleností a mřížkovou konstantou se liší podle typu krystalografické mříže. Pro kubickou mříž platí následující:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{1.26}$$

Na obrázku 1.10 je znázorněno schéma aparatury RHEED. Elektronové dělo a elektronová optika zajišťují fokusovaný monoenergetický svazek, který pod malým úhlem (typicky kolem 3°) dopadá na vzorek. Difragované svazky pak dopadají na stínítko, kde jsou snímány dnes již prakticky výlučně CCD kamerou. Držák vzorku musí umožňovat jeho otáčení kolem svislé osy, přesné nastavení polohy ve všech třech souřadnicích a naklánění.



Obrázek 1.10: Schéma uspořádání metody RHEED

Malý úhel dopadu svazku zajišťuje nízkou hloubku průniku elektronů do vzorku (u standardních přístrojů jsou to maximálně jednotky nanometrů), díky tomu je RHEED vysoce povrchovou metodou

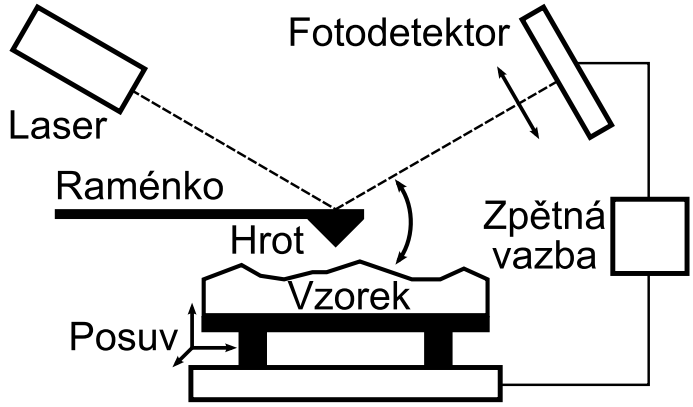
Výhoda použité geometrie tkví především ve volném místě nad vzorkem, kam se dají umístit vypařovací zdroje, takže je možné sledovat změny struktury během epitaxe v reálném čase, popř. analyzátor energií umožňující navíc současné měření metodami elektronových spektroskopií (AES, XPS…).

Aby byla zajištěna dostatečně velká střední volná dráha elektronů, je třeba, aby byl přístroj umístěn v prostředí o tlaku menším než 10^{-3} Pa. Stejně jako u PES je však limitujícím faktorem čistota vzorku, která vyžaduje tlaky maximálně 10^{-7} Pa.

Metoda RHEED může být s výhodou kombinována s metodou RHEELS (reflection high energy electron loss spectroscopy), která zkoumá charakteristické ztráty energií rozptýlených elektronu, či s metodou AES.

1.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

K objevu mikroskopie atomárních sil (AFM - atomic force microscopy) coby prostředku ke zkoumání morfologie povrchů pevných látek došlo v roce 1981 [34]. Základem metody AFM je měření interakční síly mezi vzorkem a hrotem pomocí sondy tvořené ostrým hrotem a pružným raménkem (viz obr. 1.11). Vzájemné silové působení mezi hrotem a povrchem vzorku ohýbá nosník. Z velikosti ohybu je pak možné určit sílu, kterou na sebe hrot a vzorek působí.



Obrázek 1.11: Schéma přístroje pro AFM

Síly mezi hrotem a vzorkem se dají popsat různě. Nejčastěji se používá přibližného vyjádření van der Waalsových sil pomocí Leonard - Jonesova potenciálu:

$$U_{lj} = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \tag{1.27}$$

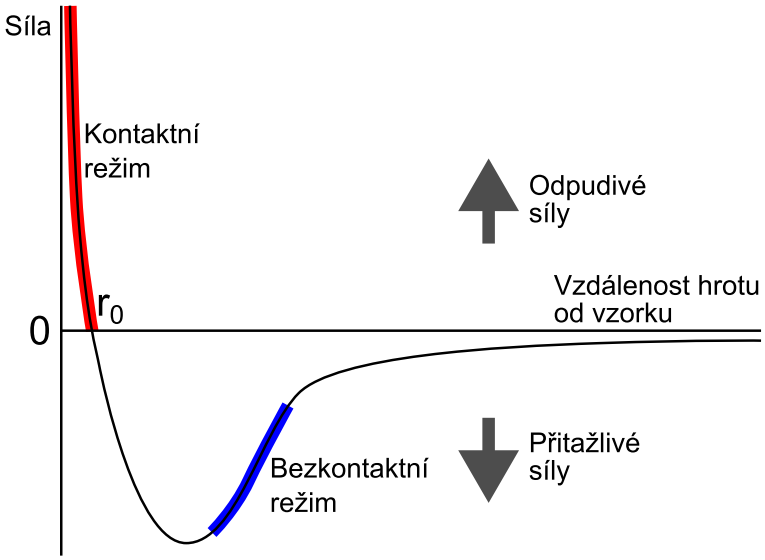
kde r je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem a U_0 je minimální potenciál, kterého systém nabývá v rovnovážné vzdálenosti r_0. První člen (šestá mocnina) vyjadřuje přitažlivé působení mezi dipóly ve hrotu a ve vzorku. Původcem druhého členu jsou krátkodosahové odpudivé síly zapříčiněné Pauliho vylučovacím principem a vzájemným působením jader atomů. Pro interakční energii systému vzorek - hrot pak můžeme psát:

$$W = \int_{V_h} \int_{V_v} U_{lj}(r - r') n_h(r') n_v(r) dV dV' \tag{1.28}$$

kde n_h a n_v jsou atomové hustoty hrotu a vzorku. Pro sílu potom můžeme napsat:

$$\vec{F} = -\text{grad}(W) \tag{1.29}$$

Obecně má tato síla jak kolmou tak vodorovnou složku vzhledem k povrchu vzorku a její přesný popis může být složitý. V každém případě však platí, že před rovnovážnou polohou působí přitažlivě, mezi rovnovážnou polohou a vzorkem odpudivě (viz. obr. 1.12).



Obrázek 1.12: Závislost velikosti meziatomárních sil mezi hrotem a vzorkem na vzdálenosti hrotu od vzorku

Pro získávání informací o morfologii vzorku je třeba velmi přesně měřit ohnutí raménka. Toho se nejčastěji dosahuje pomocí optického systému složeného z laseru a fotodetektoru. Paprsek laseru je zaostřen na plošku raménka, odražený paprsek dopadá na fotodetektor (viz. obr. 1.11). Fotodetektor je zpravidla tvořen čtyřmi kvadranty ze čtyř nezávislých fotodiod. Díky tomu je možné určovat odklon paprsku od střední polohy jak v horizontálním, tak ve vertikálním směru.

Rastrování sondy po vzorku může probíhat v několika různých režimech. V kontaktním režimu slouží jako signál míra ohnutí raménka. Aby byl co nejvíce omezen šum, ke kterému je měření téměř konstantního signálu náchylné, používají se měkká raménka. Kvůli charakteru sil (hlavně velikosti změny síly se změnou vzdálenosti od vzorku) je výhodné udržovat hrot mezi rovnovážnou vzdáleností a vzorkem (viz. obr. 1.12), tedy téměř v kontaktu se vzorkem. V tomto režimu se dá měřit dvěma způsoby. Při měření s konstantní silou udržuje zpětná vazba pomocí nastavení vertikální souřadnice stálý ohyb raménka. Změřená data pak představují topografii vzorku. Při měření s konstantní výškou je udržována stálá průměrná výška hrotu nad vzorkem a měří se ohnutí raménka. Zpracování těchto dat je složitější, protože ohnutí zavisí i na torzních vlastnostech raménka. Pokud je navíc na vzorku naadsorbována vrstva kapaliny, což je častý případ při měření na vzduchu, projevují se i kapilární síly. Nevýhodou kontaktního režimu je možné poškození vzorku nebo hrotu při jejich vzájemném dotyku.

V bezkontaktním režimu je hrot udržován výše nad vzorkem (viz. obr. 1.12) a rozkmitán těsně nad svou rezonanční frekvenci s amplitudou menší než 10 nm. Přítomnost sil mezi vzorkem a hrotem snižuje rezonanční frekvenci hrotu, což se projevuje ve změně frekvence a amplitudy jeho nucených kmitů. Zpětná vazba je v tomto režimu nastavena na udržování buď stálé frekvence, nebo stále amplitudy pomocí změny vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem. Tím se získává informace o topografii vzorku. Měření v bezkontaktním režimu je vhodné pro méně odolné, např. biologické vzorky. Oproti kontaktnímu režimu má ten bezkontaktní při měření na vzduchu podstatnou nevýhodu. Naměřená topografie je totiž kombinací topografie vzorku a naadsorbované vrstvy kapaliny. Další nevýhodou je poměrně slabý signál, který při tomto měření získáváme. Kvůli tomu je třeba použít velmi citlivou elektroniku. Při použití tuhého raménka a v UHV podmínkách bylo v tomto režimu poprvé dosaženo atomového rozlišení pomocí AFM.

Nejčastějším režimem používaným při měření na vzduchu je tzv. dynamický kontaktní řežim (v anglické literatuře nejčastěji zvaný „tapping mode“). Při něm je podobně jako v bezkontaktním řežimu hrot rozkmitán na frekvenci blízkou rezonanční. Amplituda těchto kmitů je však tentokrát větší, standardně 10 - 100 nm. V jedné fázi kmitů se tak hrot dostává do oblasti odpudivých sil, ve kterých probíhá měření v kontaktním režimu (obr. 1.12). Zpětná vazba ovládá výšku hrotu nad vzorkem tak, aby zůstala zachována stálá amplituda kmitů. Měření v tomto režimu nevyžaduje tak citlivou elektroniku, jako je tomu u bezkontaktního režimu, není tak ovlivňováno případnou naadsorbovanou vrstvou tekutiny a je šetrnější ke vzorku i hrotu než u kontaktního režimu.

Při měření s kmitajícím hrotem je navíc možné měřit i fázový posuv kmitů. Ten je částečně také závislý na topografii vzorku, zároveň však také na některých vlastnostech materiálu. Díky tomu je v jistých případech možné při měření s AFM získat materiálové rozlišení.

Měření AFM má několik nevýhod. Snímaná oblast je poměrně malá (přibližně 150 x 150 μm) a maximální výška útvarů na vzorku je omezena přibližně na 10 μm. Také doba potřebná na získání jednoho snímku je poměrně velká, typicky několik minut. Přesnost měření nepříznivě ovlivňují některé vlastnosti piezoelektrických materiálů. Mezi ty patří nelinearity, hystereze a tečení materiálu (tzv. „creep“). Navíc při konstrukci piezoelektrického posuvu není možné zcela odstranit tzv. křížový jev, kdy zamýšlená změna polohy v jedné ose indukuje pohyb i v dalších osách. Další artefakty při měření vznikají důsledkem tvaru hrotu, díky elektronickému šumu ve zpětné vazbě, v důsledku otřesů atp.. Více informací o technice AFM získá čtenář například v [35].

2 Experimentální část

2.1 Metody použité při přípravě vzorků

Iontový bombard

Iontový bombard je v laboratorní praxi oblíbenou metodou čištění vzorku v UHV podmínkách. Vzorek je bombardován nefokusovaným svazkem iontů pracovního plynu. Ty předají svou energii a hybnost povrchu, dojde ke vzniku lineární srážkové kaskády a některé atomy či shluky atomů jsou uvolněny z povrchu. Celý proces teoreticky popsal P. Sigmund v [36]. Jako zdroje urychlených iontů se využívá iontového děla, ve kterém jsou atomy pracovního plynu ionizovány nárazem elektronů a následně napětím urychleny směrem ke vzorku. Pracovní plyn by měl být co nejtěžší a zároveň netečný, aby nedocházelo k chemickým reakcím mezi ním a čištěným povrchem. Většinou se používá argon. Ideální urychlovací energie je kolem 100 keV. Do této hranice výtěžek stoupá díky větší předané energii a hybnosti, dále klesá, protože se ionty začínají dostávat příliš hluboko do vzorku a jen menší část srážkové kaskády dosáhne k povrchu. Výtěžek také silně závisí na úhlu, pod kterým ionty dopadají na povrch. Optimum se v závislosti na pracovním plynu a odprašovaném materiálu pohybuje mezi 55° a 85°. Nevýhodou této metody je značné rozrušení a zdrsnění povrchu, ke kterému při bombardu dochází. Při vyšších energiích také může dojít k zabudování iontů pracovního plynu do vzorku (existují ovšem postupy, které naopak obou efektů využívají). V případě vícesložkového materiálu může také docházet k preferenčnímu odprašování některých prvků.

Ohřev v UHV

Ohřev ve vakuu je velmi šetrnou metodou, pomocí které se dají odstranit především slaběji vázané naadsorbované plyny. S vyšší teplotou také roste pravděpodobnost samovolného přeskupování atomů v látce, proto se ohřevu často

používá pro vyhojení povrchu rozrušeného iontovým bombardem. Teplota substrátu navíc velkou měrou ovlivňuje mobilitu deponovaných atomů, což z ní činí velmi důležitý parametr při tvorbě vrstev.

Vakuové napařování

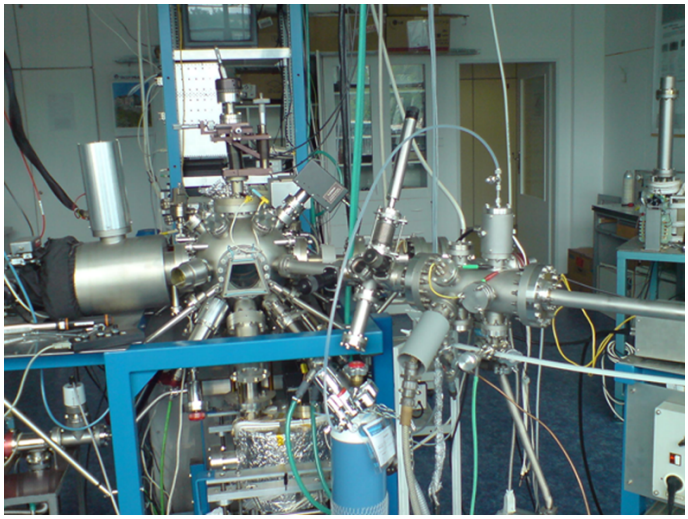
Vakuové napařování je pro svou nízkou depoziční rychlost a nutnost UHV podmínek předurčeno k použití jako způsobu přípravy epitaxních vrstev v základním výzkumu. Deponovaný materiál je třeba ohřát na teplotu, při které má dostatečně vysokou tenzi par. Toho je možné dosáhnout dvěma způsoby: Pokud je tenze par dostatečná již v okolí bodu tání deponovaného materiálu, je možné ohřívat elektronovým bombardem přímo drát či fólii z deponovaného materiálu. V ostatních případech je třeba materiál umístit do kelímku ohřívaného buď také elektronovým bombardem, nebo (v případě nevodivého kelímku) topným vodičem. Materiál kelímku musí být vhodně zvolen tak, aby vydržel dostatečnou teplotu, nereagoval z deponovaným materiálem a vlivem kapilárních jevů nedocházelo k příliš velkému rozlézání materiálu po stěnách kelímku. V rámci této práce bylo deponováno zlato z grafitového kelímku a platina přímým ohřevem platinového drátu.

2.2 Experimentální zařízení

Aparatura RHEED

Část práce zahrnující experimenty RHEED a XPS proběhla na aparatuře RHEED ve skupině fyziky povrchů na katedře fyziky povrchů a plazmatu MFF UK. Aparatura se skládá z přípravné a hlavní komory. Přípravná komora je vybavena iontovým dělem pro čištění vzorku a zařízením umožňujícím oxidaci vzorku v kyslíkovém plazmatu, a to i za zvýšené teploty. Kontrolu teploty zde zajišťuje Cr - Al termočlánek. Čerpací jednotka skládající se z turbomolekulární a rotační scroll vývěvy umožňuje dosáhnout tlaků nižších než 10^{-5} Pa. Mezi přípravnou a hlavní komorou je plochými ventily oddělen zásobník vzorku pro jejich uchování a rychlou výměnu pod vakuem. K manipulaci se vzorkem slouží magnetický transfer.

Hlavní komora je čerpána triodovou iontovou sorpční vývěvou, díky které je zde dosahováno mezního tlaku lepšího než 10^{-7} Pa. Pro rychlejší vyčerpání plynů zbytkové atmosféry je také připojena titanová sublimační vývěva. Držák



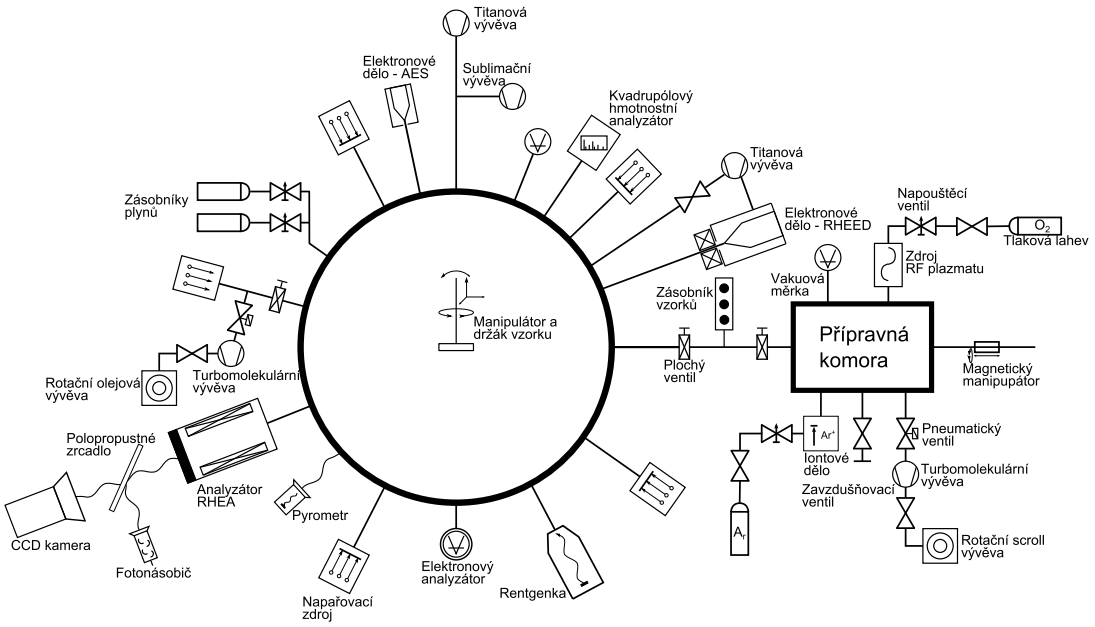
Obrázek 2.1: Aparatura RHEED

vzorku umožňuje jeho otáčení kolem svislé osy, pohyb ve všech třech směrech a také naklánění pro změnu úhlu dopadu primárních elektronů. Na držáku je navíc umístěno zařízení pro elektronový bombard, které dokáže ohřát vzorek na teploty přes 1000°C.

Elektronové dělo používané k měření metodami RHEED, RHEELS a RHEED - AES je převzato z elektronového mikroskopu MIRA firmy Tescan. Může vytvářet svazek primárních elektronů o energi nastavitelné na 10 - 30 keV a je diferenciálně čerpáno menší iontovou vývěvou. Za dělem jsou umístěny fokusační a deflekční cívky pro přesné nastavení dopadu paprsku na vzorek. Na druhé straně se nachází brzdný analyzátor RHEA-100 firmy Staib Instruments, který umožňuje jak klasické snímání difraktogramů pomocí CCD kamery, tak energetickou filtraci difraktovaných elektronů a měření spekter jejich charakteristických energetických ztrát.

Pro měření XPS spekter je k dispozici rentgenka XR50 firmy Specs vybavená hliníkovou a hořčíkovou anodou, umožňující volbu jedné ze dvou energií budícího záření (Al K_α - 1486.6 eV a Mg K_α - 1253.6 eV). Pro měření energetického rozdělení fotoelektronů a Augerových elektronů je ve spodní části umístěn hemisférický analyzátor HA100 firmy VSW. Střední poloměr analyzátoru je 100 mm. Jeho elektronika umožňuje měření v módu FAT (10, 20, 25, 50 a 100 eV) i v módu CRR (5, 10, 20, 50). Pro detekci elektronů slouží šestnáctikanálový detektor. Energetický rozsah analyzátoru je 0 - 1600 eV.

V dolní části aparatury je také umístěno pět vypařovadel pro vakuové napařování některých kovů a dalších látek. Jedna z těchto pozic je vybavena zařízením, které umožňuje výměnu vypařovacího zdroje bez porušení vakua v hlavní komoře.



Obrázek 2.2: Schéma aparatury RHEED

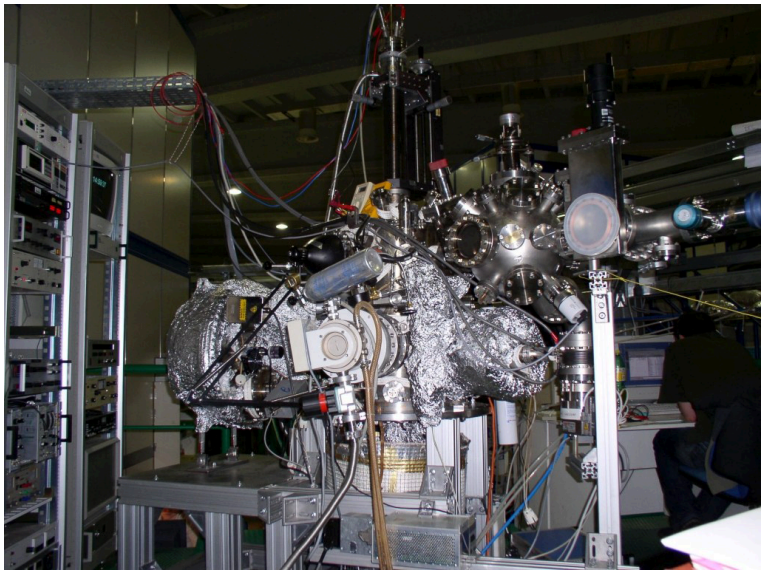
Pro měření teploty vzorku je komora vybavena pyrometrem Marathon MM MT firmy Raytek, který je schopen měřit teploty v rozsahu 250 - 1100 °C s časovou odezvou 120 ms. Používá vlnovou délku 3.9 μm a pro jeho vstupní okno tedy musí být použito safírové sklo.

Měření pomocí mikroskopie atomárních sil probíhala na přístroji Nanoscope MultiMode V firmy Bruker umístěném v laboratoři AFM skupiny fyziky povrchů.

Material Science Beamline (MSB)

Část experimentální práce vyžadující synchrotronové záření probíhala na společném pracovišti Univerzity Karlovy a Akademie věd ČR Material Science Beamline na synchrotronu Elettra v Terstu. Vakuová aparatura se zde skládá ze tří sekcí vzájemně oddělených plochými ventily. Sekce pro vkládání vzorku, přípravná i hlavní komora jsou každá čerpány kombinací suché rotační a turbomolekulární vývěvy. K hlavní komoře je navíc pro zvýšení čerpací rychlosti připojena titanová sublimační vývěva. To umožňuje dosáhnout mezního tlaku menšího než 10^{-8} Pa.

V prstenci urychlovače o průměru cca 260 m obíhají elektrony s energií 2 či 2,4 keV. Záření pro MSB vzniká na ohybovém magnetu na konci jedné ze sekcí prstence a je vedeno přes toroidální zrcadlo do monochromátoru, který umožňuje ladění energie mezi hodnotami 22 a 800 eV. Od něj je pak přes sférické zrcadlo vedeno optickou drahou až do experimentální komory. Dalším zdrojem záření je rentgenová lampa firmy Specs s hliníkovou a hořčíkovou anodou.



Obrázek 2.3: Pracoviště Material Science Beamline

Pro měření fotoelektronových spekter je komora vybavena hemisférickým elektronovým analyzátorem Phoibos 150 od firmy Specs se středním poloměrem 150 mm. K detekci elektronů je připojeno devět kanálkových detektorů s čítači pulsů.

Pro kontrolu struktury vzorku je komora vybavena aparaturou LEED (low energy electron diffraction). Obraz ze stínítka je snímán CCD kamerou a přenášen do počítače.

Pro čištění vzorku je aparatura vybavena iontovým dělem Varian 981-2046 umožňujícím bombard ionty o energii 100 až 2000 eV a iontovém proudu kolem 10 $\mathrm{mA/cm^2}$.

Mezi nezbytné vybavení aparatury patří napařovací zdroje pro vypařování jak z kelímku, tak přímo z deponovaného materiálu. Aparatura je rovněž vybavena ventily pro kontrolované napouštění plynů.

Vzorek je uchycen dvěma tantalovými dráty, které zároveň slouží jako topná tělesa a umožňují ohřev vzorku na teploty přes 1000 °C. Teplota vzorku je měřena pomocí termočlánku, který se ho dotýká (pokud to druh vzorku umožňuje, je na něj termočlánek přibodován). V blízkosti vzorku je také vedena kovová trubička vycházející přírubou ven z komory, tou je možné pomocí vhodného média chladit vzorek (používá se vzduch pro pokojovou teplotu a kapalný dusík pro nízké teploty).

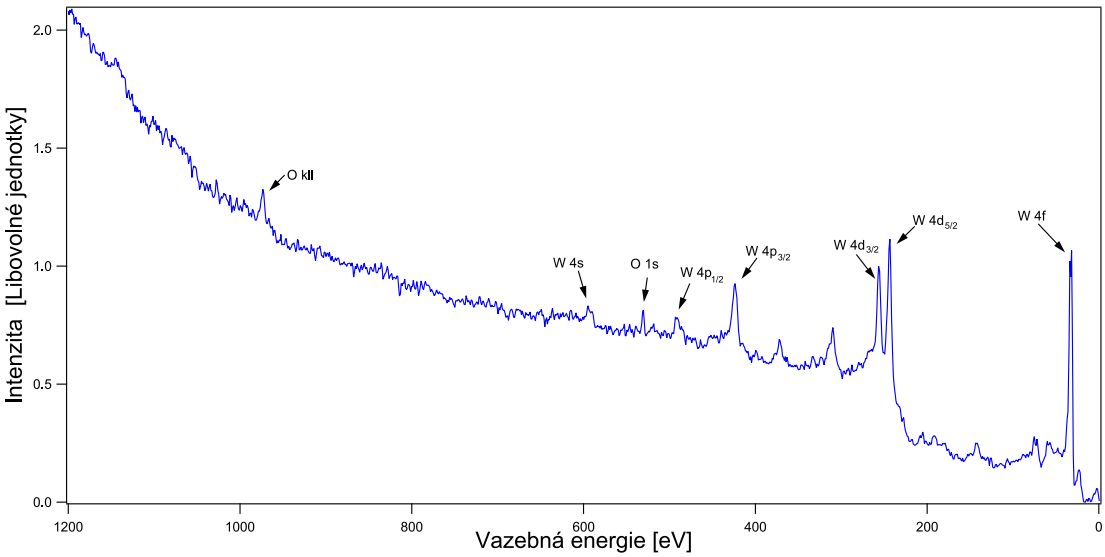
Programové vybavení

Fotoelektronová spektra byla zpracována v komerčním programu KolXPD (http://www.kolibrik.net/science/kolxpd/). Pro zpracování difraktogramů byly použity program AdifTiff vytvořený na MFF UK [37] a plugin EXTRAX do programu ImageJ [38]. Při prokládání fotoelektronových spekter byla použita Shirleyho metoda odečítání pozadí, linie byly prokládány součinem Gaussovy a Lorentzovy křivky (pseudo - Voigt), v případě asymetrických tvarů konvolucí této a Doniach - Sunjicovy křivky. Body v difraktogramech byly při podrobnější analýze prokládány Gaussovou nebo pseudo - Voigtovou funkcí. Přibližné množství deponovaného materiálu bylo zjišťováno z intenzity fotoelektronových spekter pomocí programu XPS MultiQuant [39]. Data z měření pomocí AFM byla zpracována v programu Gwyddion (http://gwyddion.net/).

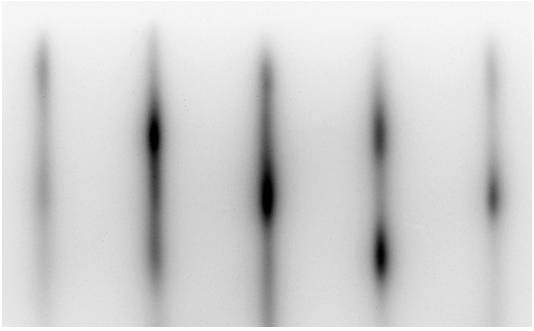
2.3 Příprava vzorků

Všechny vzorky v této práci byly stejným způsobem. Způsob přípravy a vlastnosti substrátu byly popsány již dříve např. v [21, 40]. Monokrystal wolframu s povrchovou rovinou (110) byl dodán firmou MaTecK, která zaručuje přesnost povrchové orientace lepší než 0.1° a obsah nečistot maximálně 0,001%. Povrch krystalu byl čištěn opakovaným iontovým bombardem a ohřevem v UHV podmínkách při teplotě až 950 °C. Čistota vzorku byla ověřena pomocí XPS, struktura pak metodou RHEED (v případě měření na aparatuře MSB metodou LEED). V širokém XPS spektru na obrázku 2.4 jsou patrné linie wolframu a slabé linie odpovídající kyslíku, jehož úplné odstranění ze vzorku je krajně obtížné. Přítomnost malého množství kyslíku ve vzorku však vzhledem k dalšímu postupu nevadí. Navíc jsou ve spektrech přítomny linie na polohách 310 eV a 372 eV. Ty neodpovídají žádnému z prvků, které by se mohly na vzorku nebo v aparatuře vyskytnout, a jejich původ je nejasný. Difraktogramy RHEED odpovídají kubické prostorově centrované struktuře monokrystalu wolframu.

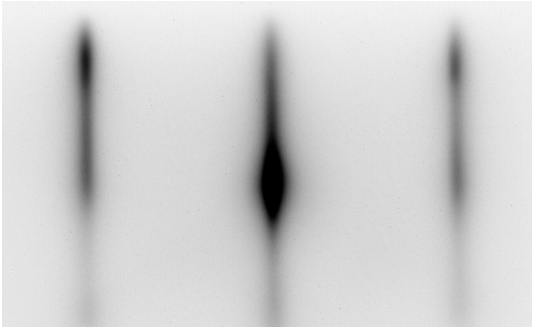
Povrch monokrystalu byl po očištění po osm až dvanáct minut vystaven radiofrekvenčnímu výboji hořícímu v kyslíkové atmosféře o tlaku 1 Pa. Fotoelektronové spektrum linie W 4f po oxidaci (obr. 2.7) ukázalo přítomnost wolframu ve stavech W^0 na energetické pozici 31,3 eV náležejícímu čistému wolframu z podložky a stavu W^{6+} na pozici 35,1 eV, který náleží oxidu wolframu ve formě WO_3. Metodou RHEED byl pozorován difuzní difrakční obrazec, který dokládá, že oxidová vrstva narostla v amorfní podobě.



Obrázek 2.4: XPS spektrum W4f monokrystalu wolframu po čištění



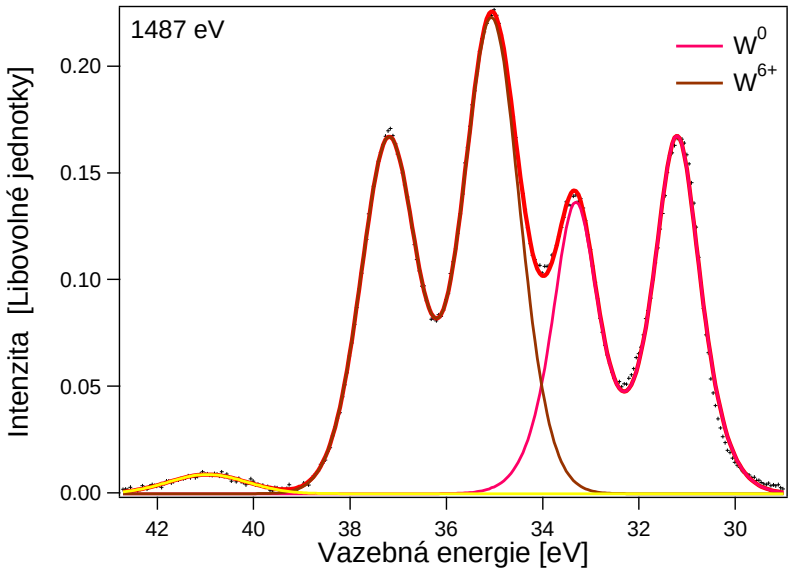
Obrázek 2.5: Difraktogram čistého povrchu monokrystalu W(110). Svazek elektronů o energii 25 keV byl rovnoběžný s krystalografickým směrem $[\bar{1}11]$ povrchu wolframu.



Obrázek 2.6: Difraktogram čistého povrchu monokrystalu W(110). Svazek elektronů o energii 25 keV byl rovnoběžný s krystalografickým směrem $[\bar{1}10]$ povrchu wolframu.

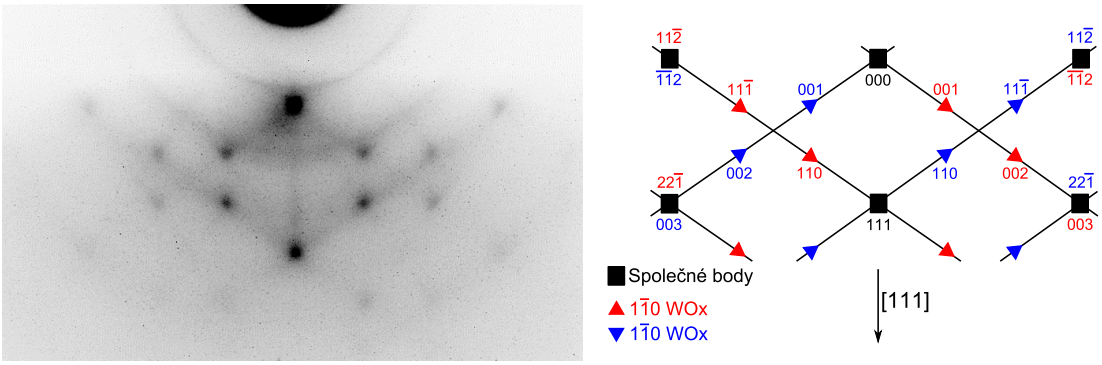
Pro vytvoření epitaxní (orientované) vrstvy bylo třeba vzorek ohřát přibližně po dobu dvaceti minut na teplotu 630 °C. Difraktogramy RHEED (obr. 2.8 a 2.9) získané po ohřevu se dají interpretovat pomocí kubické mříže odvozené od monoklinické mříže objemového oxidu wolframu [41]. Prokazují přítomnost oxidu ve formě dvou populací krystalových zrn se společnou epitaxní rovinou (111) a vzájemně otočených o 180° (double positioning). Vzájemná orientace podložky a oxidu se dá popsat následujícími epitaxními vztahy:

$$\begin{aligned} WO_3(111) \quad &|| \quad W(110) \\ WO_3[110] \quad &|| \quad W[001] \end{aligned} \tag{2.1}$$

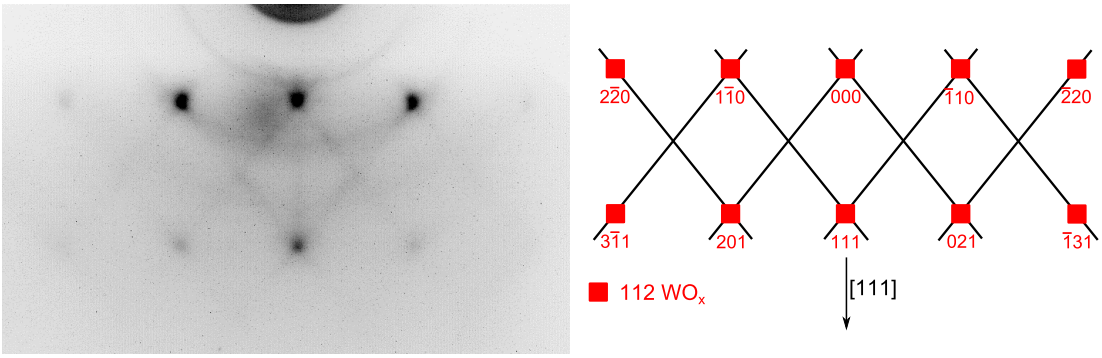


Obrázek 2.7: XPS spektrum W 4f monokrystalu wolframu po oxidaci

Mřížková konstanta byla z difraktogramů určena na 3,71 Å. Z čar v difraktogramu se dá usuzovat přítomnost krystalografických skluzových rovin (CSP - crystalographic shear planes) ve směru hlavních krystalografických rovin [42].

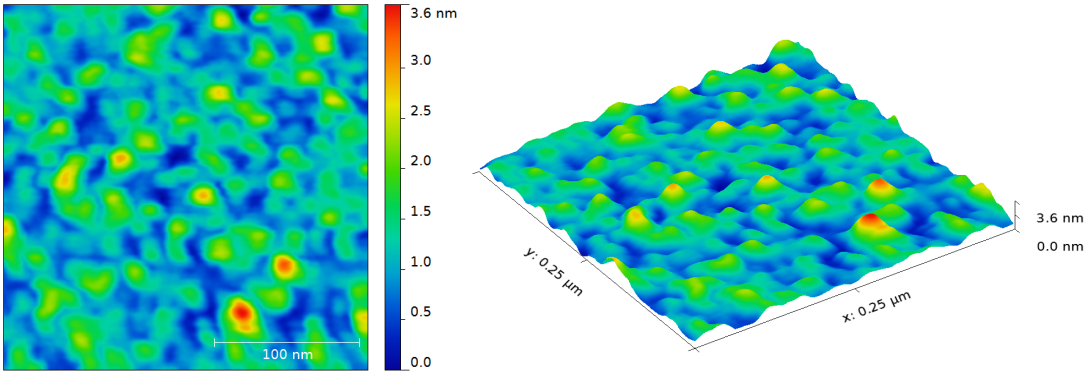


Obrázek 2.8: Difrakční obrazec RHEED a jeho interpretace z epitaxní vrstvy WO_3. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [001] povrchu wolframu.



Obrázek 2.9: Difrakční obrazec RHEED a jeho interpretace z epitaxní vrstvy WO_3. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [110] povrchu wolframu.

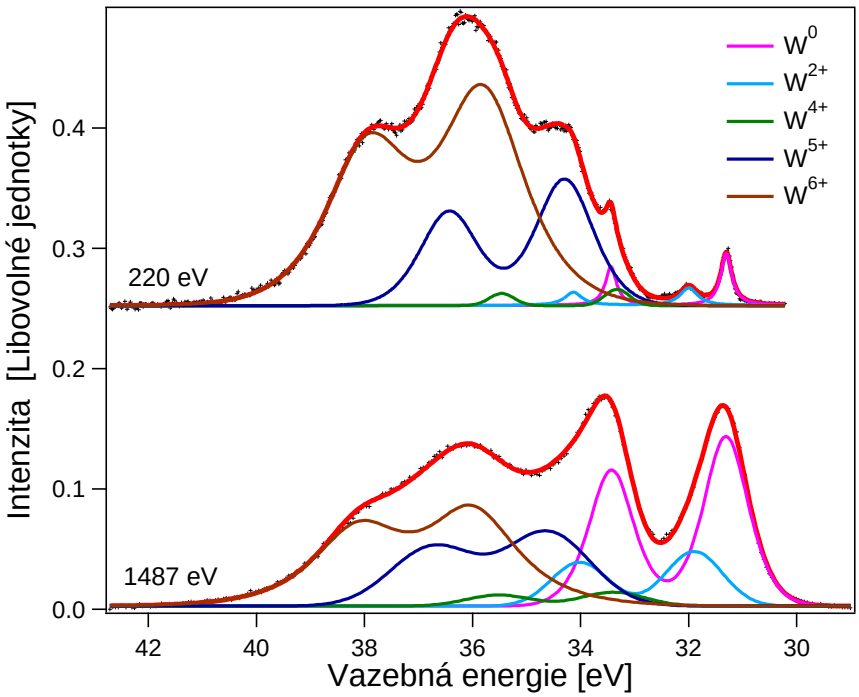
Jak ukázalo měření pomocí AFM (viz. obr. 2.10), vznikly na povrchu důsledkem ohřevu poměrně výrazné nerovnosti. Rozměr jednotlivých zrn (počítaný jako průměr kruhu o shodném obsahu) se pohybuje mezi 20 nm a 45 nm. Hrubost povrchu (RMS - efektivní hodnota odchylky od střední hodnoty) byla měřením určena na 0,48 nm. Zrna dosahují maximální výšky průměrně 2,5 nm.



Obrázek 2.10: Morfologie vrstvy WO_3 po ohřevu

Z fotoelektronových spekter linie W 4f (obr. 2.11) je patrné, že při ohřevu došlo k částečné redukci oxidu. Wolfram je zde přítomen v pěti oxidových stavech: W^0 na vazebné energii 31,3 eV, W^{2+} 32,0 eV, W^{4+} 33,3 eV, W^{5+} 34,3 eV a W^{6+} na 35,8 eV. Podle práce citované na začátku této kapitoly odpovídá stav W^{6+} vnitřní části krystalových zrn WO_3, W^{5+} povrchu a krystalografickým skluzovým rovinám, W^{4+} defektům na povrchu a na rozhraní, W^{2+} pak rozhraní mezi WO_3 a monokrystalem wolframu. Odlišná energetická pozice stavu W^{6+} v amorfní a epitaxní vrstvě je dána odlišnou strukturou oxidu.

Fotoelektronová spektra z obrázku 2.11 ukazují stejnou linii (W 4f) naměřenou s použitím různých zdrojů budícího záření. Zdrojem záření o energii 1487 eV byla rentgenka s hliníkovou anodou, zdrojem záření o energii 220 eV pak synchrotron. Ze spekter je patrné vyšší rozlišení při použití synchrotronového záření. Nižší energie primárního záření se také odráží v nižší hloubce informace, kterou s jeho pomocí můžeme získat. Ve spektrech se to projevilo výrazně nižší relativní intenzitou složek W^{2+} a W^0 náležejícím stavům vyskytujícím se hlouběji ve vzorku.



Obrázek 2.11: PES spektra W 4f epitaxní vrstvy oxidu wolframu naměřená při energii záření 220 eV a 1487 eV

3 Výsledky

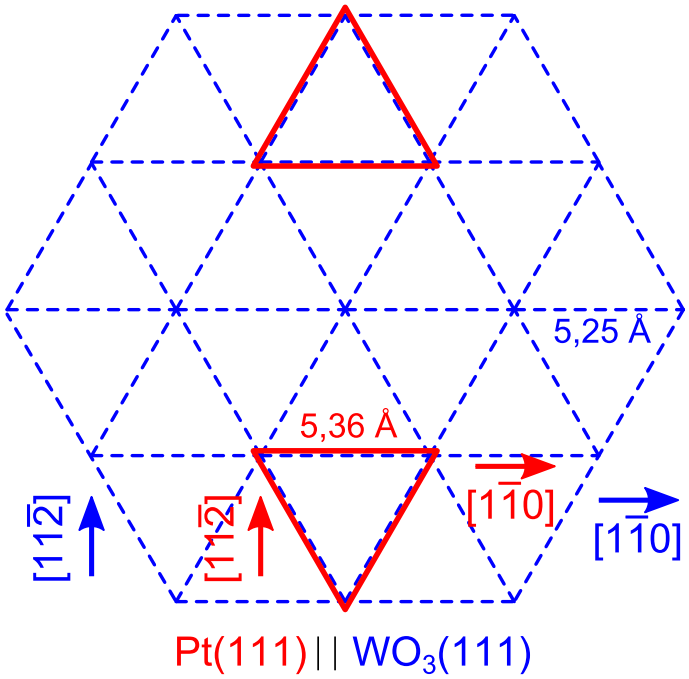
V rámci této práce byly připraveny celkem čtyři různé druhy vzorků. Na výše popsaný substrát WO_3/W(110) byla deponována samostatná platina, popř. samostatné zlato, tak byly vytvořeny systémy Pt/WO_3/W(110) a Au/WO_3/W(110). V další fázi experimentů bylo na takto připravený povrch deponováno zlato, resp. platina. Tak byly vytvořeny systémy Pt - Au/WO_3/W(110) a Au - Pt/WO_3/W(110) lišící se pořadím depozice jednotlivých kovů. Na každém z těchto systémů proběhly tři sady experimentů lišících se teplotou vzorku během depozice kovů. Depozice probíhaly při teplotě vzorku 300 °C, pokojové teplotě a na vzorek chlazený kapalným dusíkem na teploty kolem -115 °C.

3.1 Systém Pt/WO_3/W(110)

První sada experimentů se zabývala systémem oxidu wolframu dopovaného platinou. Při teplotě vzorku 300 °C vedla depozice platiny k růstu epitaxních zrn se společnou rovinou (111) o dvou orientacích vzájemně otočených o 180° kolem společného směru [111] (viz. obr. 3.1). Tomuto jevu se v anglické literatuře říká double positioning. Pro systém platí následující epitaxní vztahy:

$$\begin{array}{lcll} \mathrm{Pt}(111) & \| & \mathrm{WO_3}(111) & \\ \mathrm{Pt}[1\bar{1}0] & \| & \mathrm{WO_3}[1\bar{1}0] & \text{(Double positioning)} \end{array}$$

Rozbor difraktogramů určil mřížkovou konstantu platiny na 3,79 Å, menší než má platina v objemu (3,92 Å). Tomu odpovídá koeficient akomodace 1,02. Kontrakce mřížkové konstanty naznačuje silnou vazbu mezi platinou a podložkou (SMSI - strong metal substrate interaction), kterou prokázal také rozbor fotoelektronového spektra W 4f. Při depozici za nižších teplot netvořila platina orientované útvary. Tyto výsledky souhlasí se dříve publikovanými pracemi [27, 40], kde jsou také k nalezení podrobněji popsaná fotoelektronová spektra i difraktogramy s jejich interpretací.

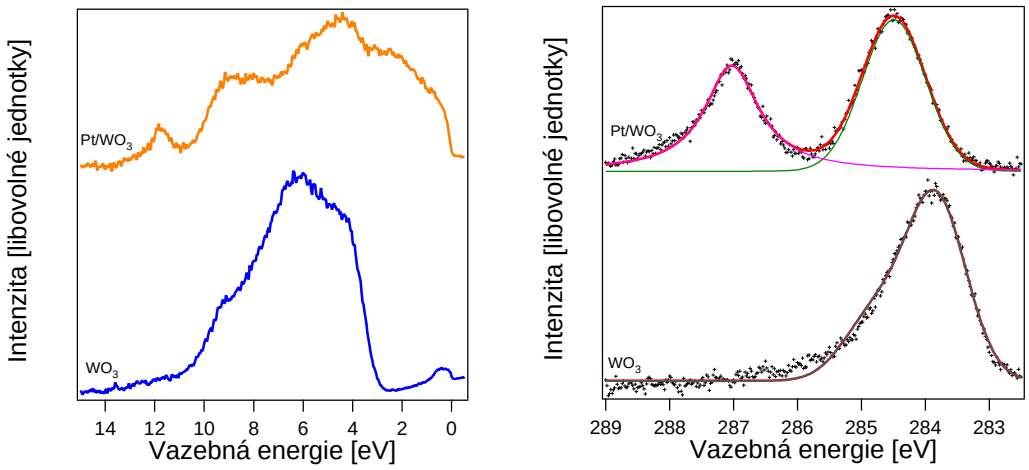


Obrázek 3.1: Schéma epitaxe platiny na povrchu $WO_3(111)$

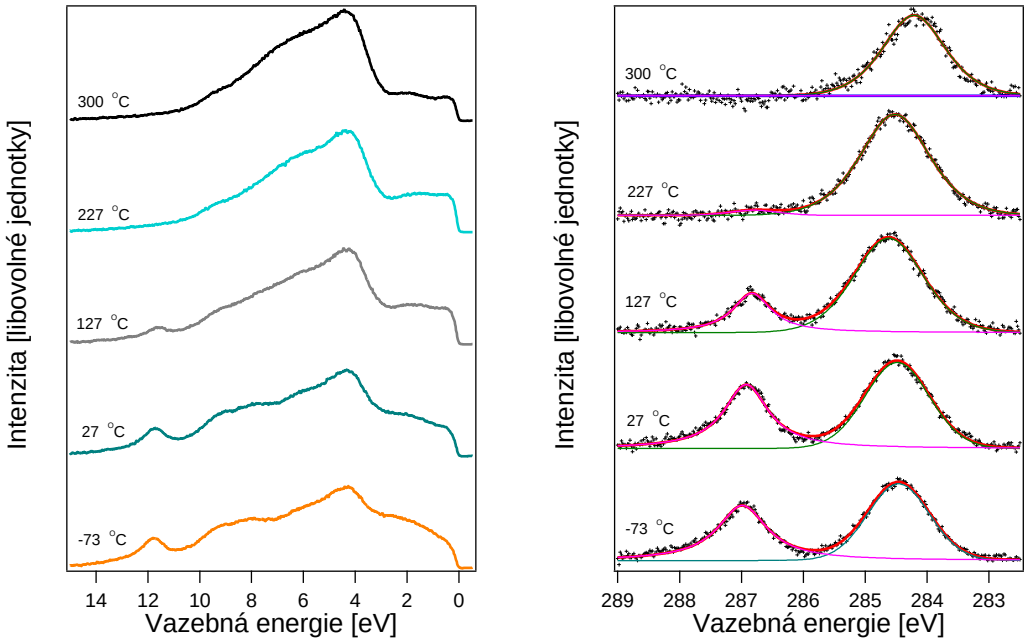
Ve výše zmíněných pracech byla také předložena hypotéza o zapouzdření platiny v oxidu wolframu. Tento jev byl dříve pozorován například u systému Pt/TiO_2 [43]. Pro ověření této hypotézy byly provedeny pokusy s adsorpcí kysličníku uhelnatého na povrchu čistého oxidu wolframu a oxidu, na který byla za snížené teploty (-112 °C) deponována platina. Adsorbovaný CO se projevuje ve fotoelektronovém spektru valenčního pásu dvěma liniemi na energiích kolem 8 eV a 11 eV, které náležejí molekulárním orbitalům 4σ a 5σ [44] a ve spektru C 1s novou komponentou na vazebné energii přibližně 287 eV. V grafech na obrázku 3.2 jsou znázorněna spektra valenčního pásu a linie C 1s po expozici vzorku 10 L CO za teploty přibližně -112 °C. Z nich je patrné, že na čistém WO_3 adsorpce CO neprobíhá (stejný výsledek byl dříve získán i za vyšších teplot). Po depozici platiny a expozici za stejných podmínek došlo v obou spektrech ke změnám. Část spektra valenčního pásu s energií do 7 eV změnila tvar v důsledku přítomnosti platiny, navíc jsou patrné nárůsty intenzity na polohách odpovídajících molekulárním orbitalům CO. Ve spektru C 1s se na energii 287 eV objevila složka odpovídající CO. Obojí ukazuje na absorpci CO na ostrůvcích platiny. Další expozice 40 L CO nevedla ke změnám v uvedených spektrech, odtud se dá soudit, že po expozici 10 L je povrch saturován.

Po expozici následovala série krátkých ohřevů na teploty do 227 °C a pětiminutový ohřev na teplotu 300 °C. Vývoj spekter valenčního pásu a linie C 1s je znázorněn v grafech na obrázku 3.3. Spektra se až do teploty 27 °C nemění, s dalšími ohřevy složky spektra odpovídající CO postupně mizí. Zároveň je ve

valenčním spektru v jeho spodní části (0 - 6 eV) patrný úbytek složky, která se objevila po depozici platiny. Výzkum kinetiky desorpce CO z platiny [45] ukázal, že při vyšším pokrytí začíná kysličník desorbovat při teplotách cca. 170 °C, úbytek CO při nižších teplotách se tedy dá vysvětlit spíše postupným pokrýváním platiny oxidem wolframu. To naznačují i zmíněné změny ve spodní části valenčního spektra (při měření s malou energií primárního svazku je PES velmi citlivá vzhledem k povrchu).

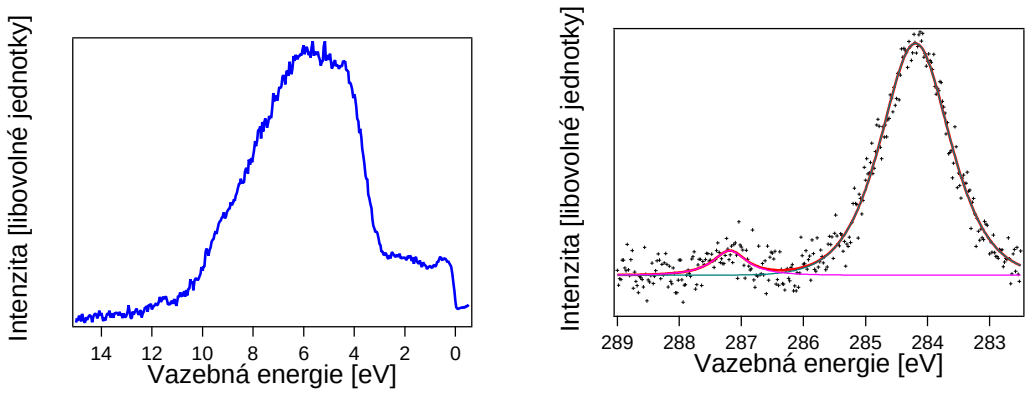


Obrázek 3.2: Fotoelektronová spektra valenčního pásu při energii záření 44 eV (vlevo) a linie C 1s při energii záření 380 eV (vpravo) povrchu čistého WO_3 a po depozici Pt o tloušťce ekvivalentní vrstvy 1,1 nm za snížené teploty po expozici 10 L CO



Obrázek 3.3: Vývoj fotoelektronových spekter valenčního pásu při energii záření 90 eV (vlevo) a linie C 1s při energii záření 380 eV (vpravo) během ohřevu systému Pt/WO_3

Po ohřevech byl vzorek znovu exponován 10 L CO. Měření (viz. obr. 3.4) ukázala přítomnost pouze zanedbatelného množství adsorbovaného CO v porovnání se stejnou expozicí před ohřevy (obr. 3.2). Můžeme tedy říci, že při ohřevu nad pokojovou teplotu dochází k zapouzdření ostrůvků platiny oxidem wolframu.



Obrázek 3.4: Fotoelektronová spektra valenčního pásu při energii záření 44 eV (vlevo) a linie C 1s při energii záření 380 eV (vpravo) po ohřevech až do 300 °C po expozici 10 L CO

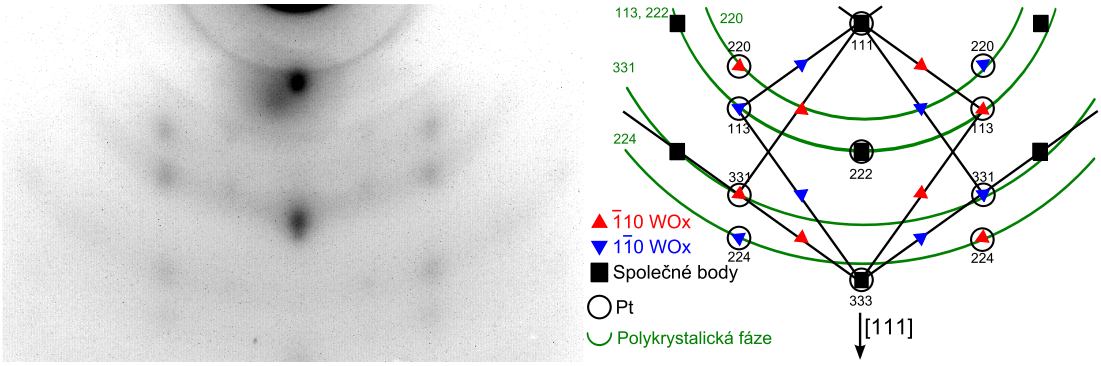
3.2 Systém Pt - Au/WO_3/W(110)

V další fázi experimentu bylo na výše popsaný systém deponováno zlato. V difraktogramech RHEED získaných po depozici za teploty vzorku 300 °C (viz. obr. 3.5 a 3.6) jsou patrné body odpovídající podložce. Některé z nich jsou překryty body z difrakce na depozitu (to se projevuje zvýšením jejich relativní intenzity). Navíc jsou přítomny i difrakční kruhy odpovídající polykrystalické fázi. Rozbor difraktogramů ukázal na stejné epitaxni vztahy, jaké byly popsány v oddílu 3.1 pro systém Pt/WO_3/W(110):

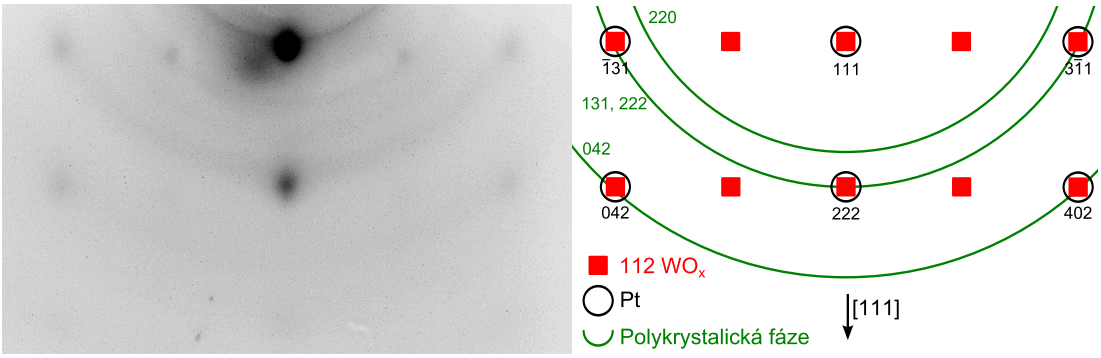
$$\begin{aligned} &\text{Pt - Au}(111) \quad || \quad WO_3(111) \\ &\text{Pt - Au}[1\bar{1}0] \quad || \quad WO_3[1\bar{1}0] \quad \text{(Double positioning)} \end{aligned}$$

Podrobnější rozbor difraktogramu ukázal změnu mřížkové konstanty na hodnotu 3,86 Å. Podle měření metodou RHEED docházelo ke zvětšování mřížkové konstanty postupně asi od páté minuty po zahájení depozice (viz. obr. 3.7).

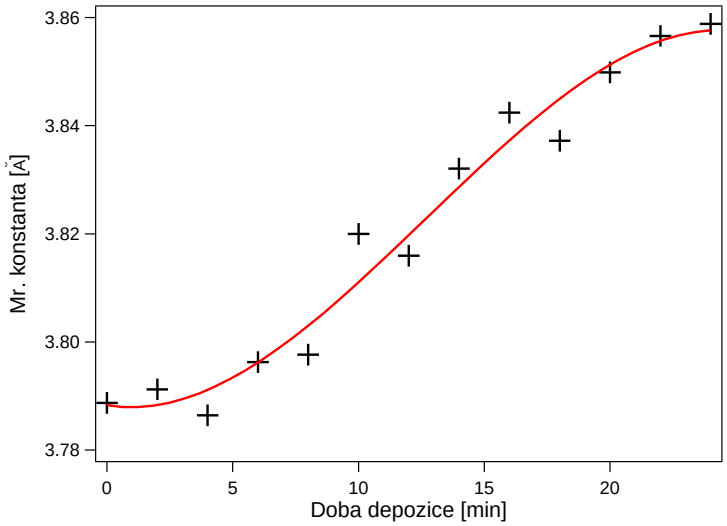
Pokud porovnáme fotoelektronová spektra W 4f po depozici platiny a po depozici zlata (obr. 3.8), uvidíme zeslabení intenzity složky W^{4+} a zesílení složky W^{6+}, což je obrácený trend vzhledem ke změnám, které byly v tomto spektru pozorovány po depozici platiny [27]. Odtud se dá soudit, že zlato po depozici reagovalo s platinou a to vedlo k oslabení SMSI.



Obrázek 3.5: Difrakční obrazec RHEED po depozici platiny o tloušťce ekvivalentní vrstvy 1,1 nm a zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,7 nm při teplotě vzorku 300 °C. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [110] povrchu oxidu wolframu. Neoznačené kruhy v difraktogramu jsou způsobeny optickým efektem na stínítku.



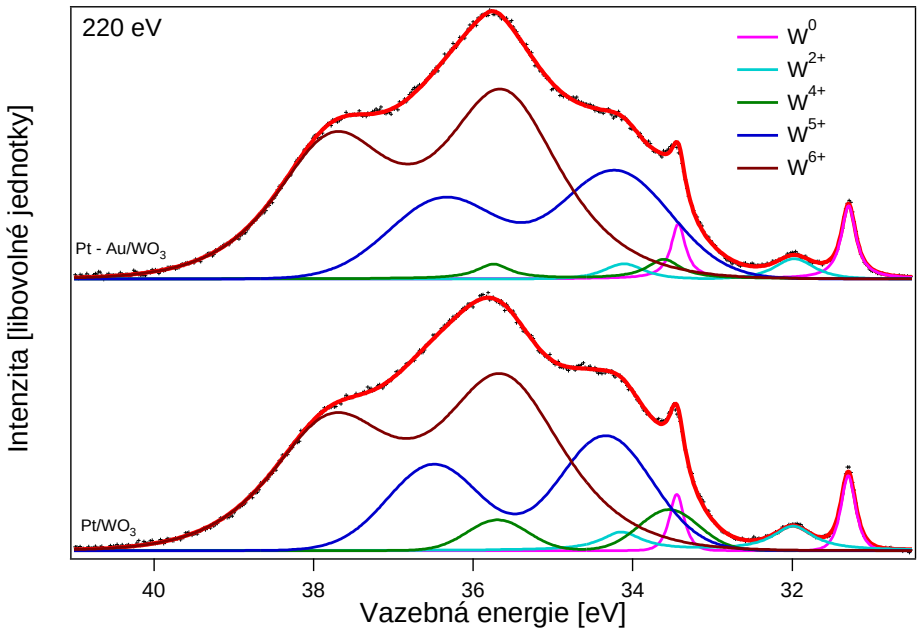
Obrázek 3.6: Difrakční obrazec RHEED po depozici platiny o tloušťce ekvivalentní vrstvy 1,1 nm a zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,7 nm při teplotě vzorku 300 °C. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [112] povrchu oxidu wolframu.



Obrázek 3.7: Vývoj mřížkové konstanty během depozice Au.

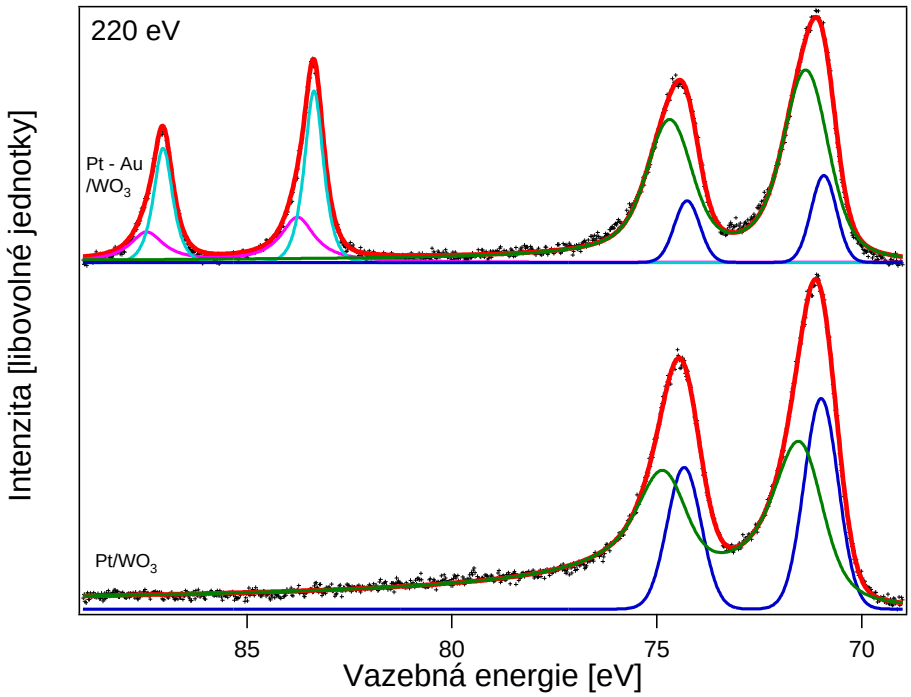
Obrázek 3.9 ukazuje fotoelektronová spektra Pt 4f a Au 4f před a po depozici zlata na systém $Pt/WO_3/W(110)$. Ve spektru Pt 4f jsou patrné dvě linie na pozicích 71,3 eV a 70,9. Složka na vyšší vazebné energii se dá připsat objemovému

stavu platiny (rozdíl oproti hodnotě udávané v literatuře, 71,1 eV, je dán malou velikostí ostrůvků platiny), složka na nižší vazebné energii náleží povrchovému stavu (SCLS) [46]. Na stejné energetické pozici se navíc může vyskytovat i linie náležející slitině platiny a zlata, pokud je ta ve vzorku přítomna (viz. níže) [47]. Spektrum Au 4f se dá rozložit na dvě složky na pozicích 83,9 eV a 83,5 eV. Stejně jako u platiny náleží složka na vyšší vazebné energii zlatu v objemu a na nižší je sumou příspěvku z atomů na povrchu a slitiny Au - Pt. Pokud porovnáme spektrum Pt 4f před a po depozici zlata, vidíme výrazné zvýšení objemové složky na úkor složky povrchové, což se dá vysvětlit překrytím ostrůvků platiny nadeponovanými atomy zlata.

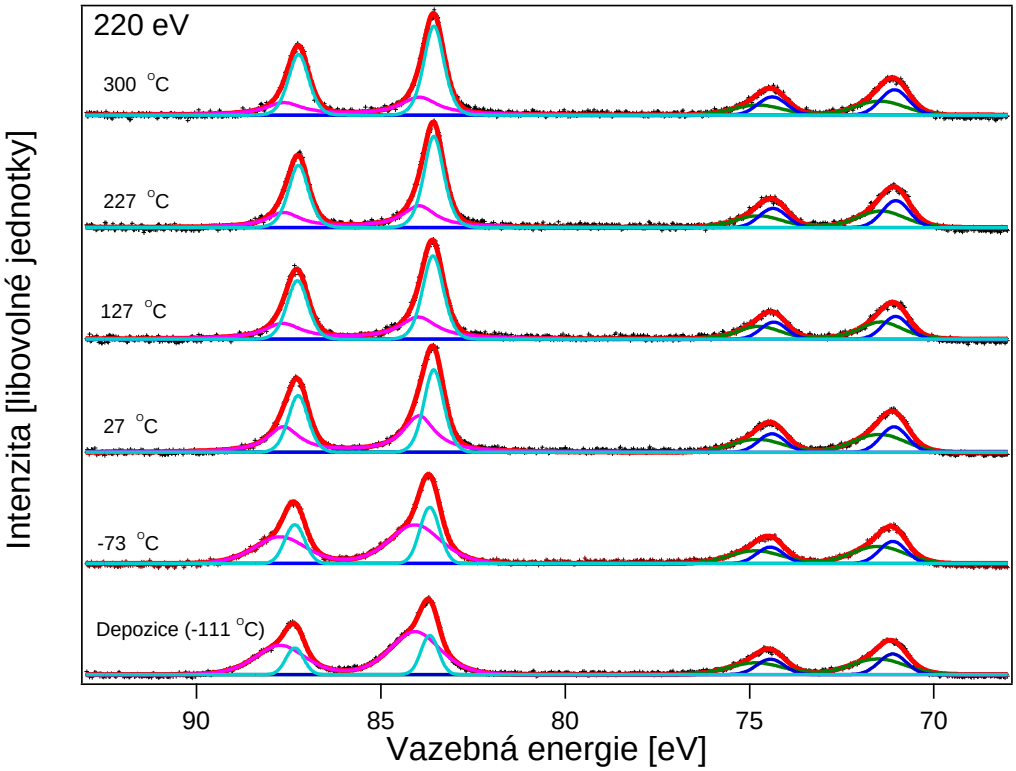


Obrázek 3.8: Fotoelektronové spektrum W 4f po depozici platiny o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,9 nm a po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,5 nm za pokojové teploty

Aby bylo možné sledovat vývoj slitiny Au - Pt, byl naměřen vývoj spekter Au 4f a Pt 4f při ohřevu vzorku, u kterého bylo na systém Pt/WO_3 po ohřevech, tj. s ostrůvky platiny zapouzdřenými v oxidu wolframu (viz. oddíl 3.1), při nízké teplotě (-115 °C) deponováno zlato. Ohřevy probíhaly stejně jako ohřevy z nízkých teplot popsané v oddíle 3.1, tj. série krátkých ohřevů na teploty do 227 °C a pětiminutový ohřev na teplotu 300 °C. Ve spektru Au 4f je pro teploty až do 127 °C patrný vzestup složky na nižší vazebné energii na úkor složky na vyšší, při dalších ohřevech se toto spektrum příliš nemění. Ve spektru Pt 4f se vyskytuje stejný trend, i když slabší, pro teploty od 127 °C výše. Do této teploty spektrum zůstává téměř stejné.

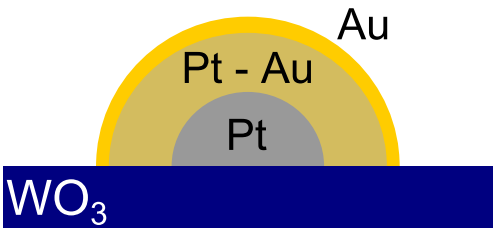


Obrázek 3.9: Fotoelektronová spektra Au 4f a Pt 4f po depozici platiny o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,9 nm a po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,5 nm za pokojové teploty



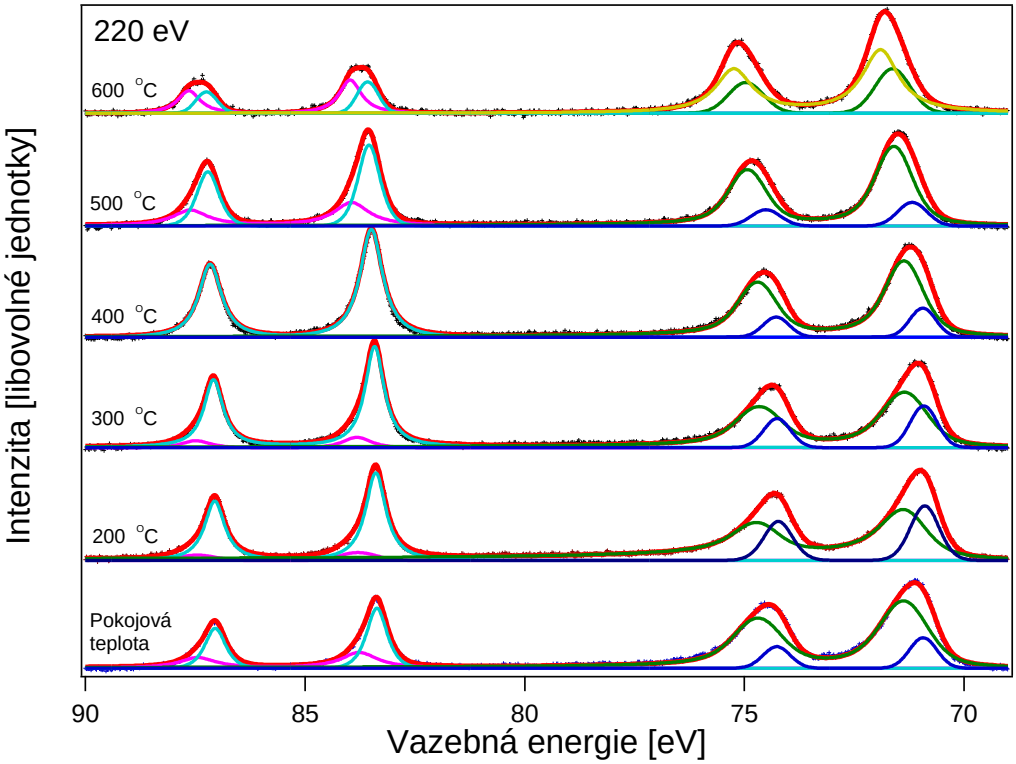
Obrázek 3.10: Vývoj fotoelektronových spekter Au 4f a Pt 4f při ohřevu z nízkých teplot po depozici 1,1 nm platiny a 1 nm zlata

Změny ve spektrech Pt 4f a Au 4f se dají vysvětlit tvorbou bimetalických ostrůvků. Částice zlata začínají při ohřevech migrovat a zachytávají se na ostrůvcích platiny, kde vytvoří plášť kolem platinového jádra. Tato struktura je v literatuře označována jako „core - shell“. Při ohřevech na vyšší teploty pak dochází na rozhraní zlata a platiny k míšení obou kovů a vzniku bimetalické slitiny. Takový ostrůvek je znázorněn v modelu na obr. 3.11. Tento model odpovídá pravidlu o minimalizaci povrchové energie v systému (povrchová energie Au: 1,1 J/m^2, Pt: 2,5 J/m^2). Při depozici zlata na povrch oxidu dopovaného platinou za pokojové a vyšších teplot slouží platinové ostrůvky jako záchytná jádra pro migrující částice zlata a na povrchu jsou přítomny pouze ostrůvky z obou kovů. Platinová jádra si zřejmě zachovala krystalickou podobu, plášť ze slitiny a zlata pak rostl v polykrystalické fázi.

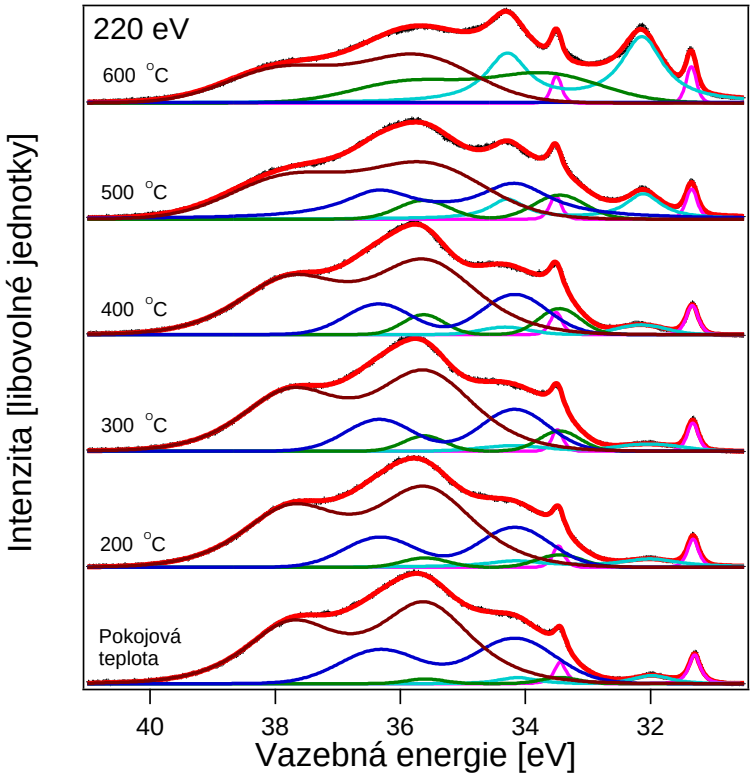


Obrázek 3.11: Model bimetalického ostrůvku Au - Pt

Pro výzkum teplotní stability byl systém Pt - Au/WO_3/W(110) s kovy deponovanými za pokojové teploty ohříván vždy patnáct minut na teploty až do 600 °C. Vývoj fotoelektronových spekter Au 4f a Pt 4f je znázorněn na obrázku 3.12, vývoj spektra W 4f pak na obrázku 3.13. Změny spekter Au 4f a Pt 4f při ohřevu na teplotu 200 °C odpovídají již popsanému vzniku bimetalické slitiny. Mezi teplotami 200 °C a 500 °C se spektrum zlata příliš nemění, ve spektru platiny jsou patrné změny relativní intenzity obou složek ve prospěch složky na vyšší vazebné energii. pokud vezmeme v úvahu také zvětšující se složku W^{4+} ve spektru wolframu, můžeme říci, že s ohřevem dochází k mírnému oslabování reakce zlata a platiny a zesilování reakce platiny s oxidovou podložkou. Při ohřevech na teploty 500 °C a 600 °C je ve spektru zlata vidět výrazný vzrůst relativní intenzity složky na vyšší vazebné energii na úkor složky na nižší, celková intenzita obou složek klesla. Ve spektru platiny postupně vymizela složka na energii 70,9 eV a objevila se nová složka na energii 71,8 eV. Ve spektru wolframu je patrný pokles intenzity složek W^{6+} a W^{5+} a výrazný nárůst intenzity složky W^{4+} a složky na pozici kolem 32 eV. Ta společně s novou složkou ve spektru platiny odpovídají slitině Pt - W [48]. Při ohřevu na vysoké teploty tedy dochází k redukci oxidu a zároveň rozpadu bimetalických ostrůvků. Částice zlata se slévají do větších ostrůvků (to způsobuje celkový pokles intenzity linií Au 4f), oxid wolframu se redukuje, platina pak nahrazuje odchozí kyslík a vytváří slitinu Pt - W.



Obrázek 3.12: Vývoj fotoelektronových spekter Au a Pt 4f při ohřevech až na 600 °C



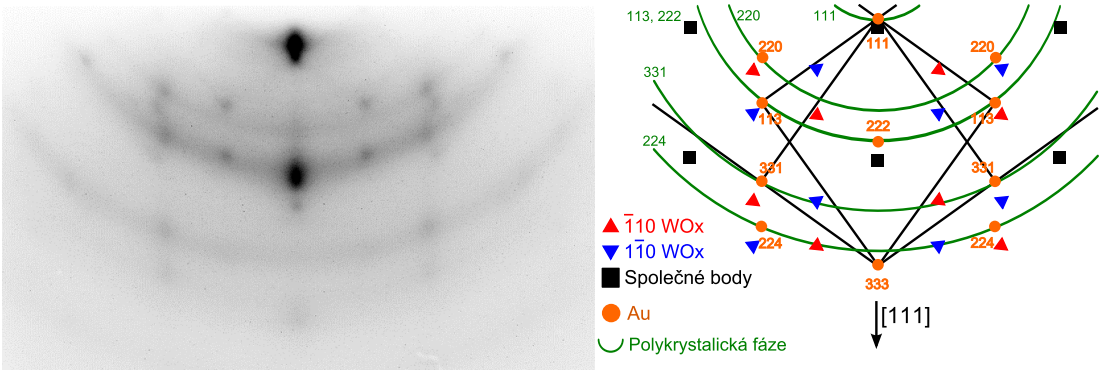
Obrázek 3.13: Vývoj fotoelektronového spektra W 4f při ohřevech až na 600 °C. Barevné označení jednotlivých komponent spektra se shoduje s předchozími grafy.

3.3 Systém $Au/WO_3/W(110)$

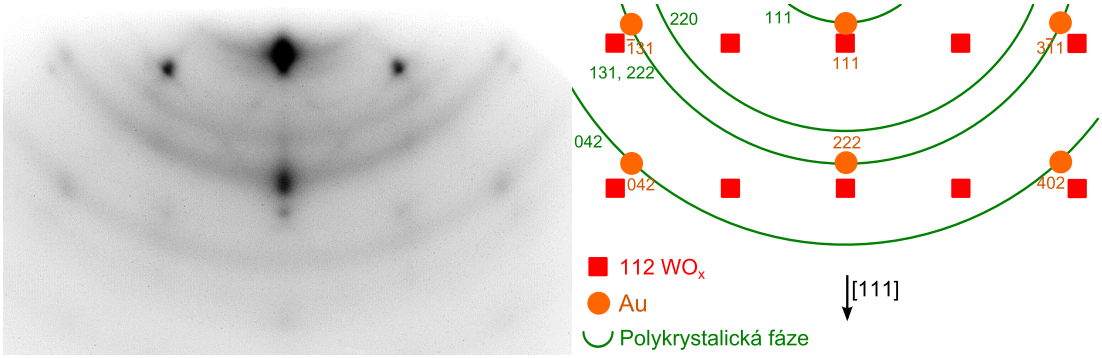
Další sada experimentů se zabývala systémem, kde bylo na oxid wolframu nejdříve deponováno zlato. Při depozici zlata za pokojové teploty nedocházelo k orientovanému růstu. Na obrázcích 3.14 a 3.15 jsou difraktogramy a jejich interpretace po depozici zlata při teplotě vzorku 300 °C. Kromě bodů příslušejících oxidu wolframu se objevily další, které se dají interpretovat na základě kubické plošně centrované krystalové mříže zlata. Podle nich můžeme říci, že zlato rostlo stejným způsobem jako platina, tj. jednak v polykrystalické fázi a jednak ve fromě dvou skupin epitaxních zrn, pro které platí stejné epitaxní vztahy:

$$\begin{array}{lcll} \mathrm{Au}(111) & \| & \mathrm{WO_3}(111) & \\ \mathrm{Au}[1\bar{1}0] & \| & \mathrm{WO_3}[1\bar{1}0] & \text{(Double positioning)} \end{array} \tag{3.1}$$

Schéma, které znázorňuje vzájemnou orientaci podložky a epitaxních zrn zlata je stejné, jaké bylo znázorněno pro platinu na obr. 3.1.

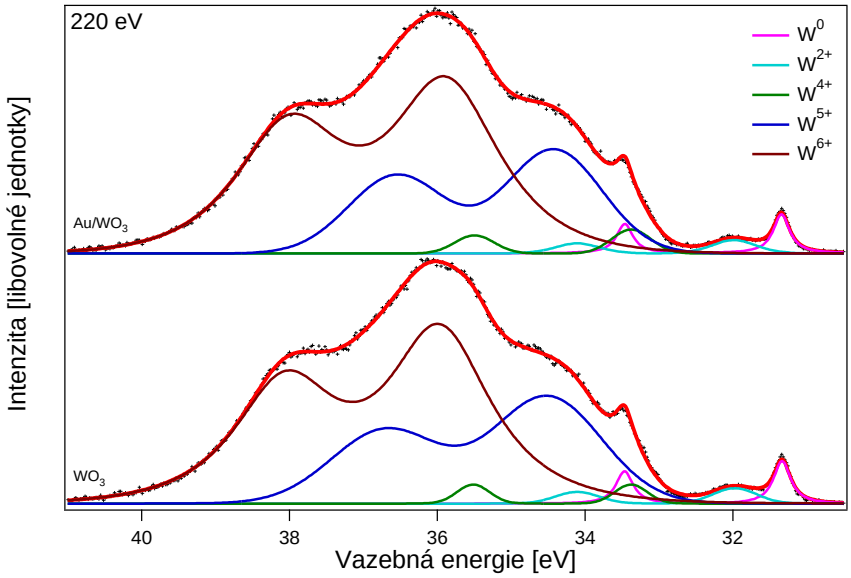


Obrázek 3.14: Difrakční obrazec RHEED po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 2 nm na čistý oxid wolframu při teplotě vzorku 300 °C. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [110] povrchu oxidu wolframu.



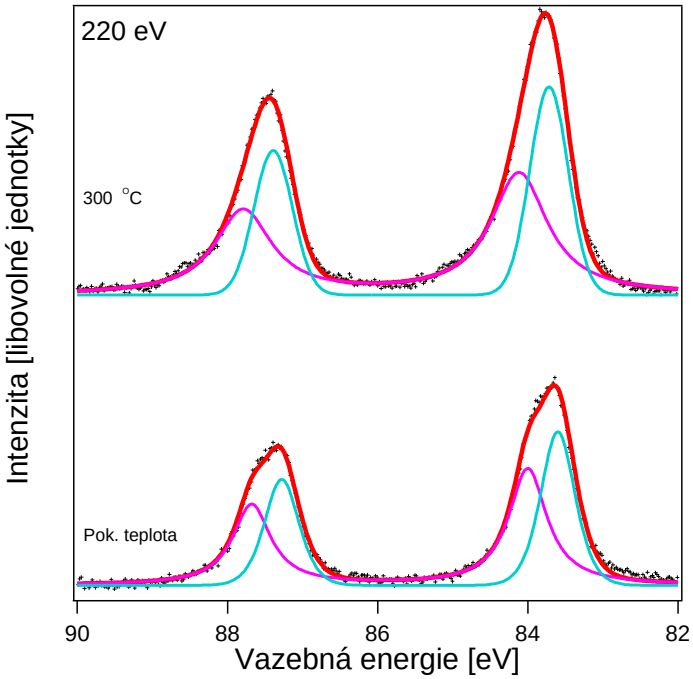
Obrázek 3.15: Difrakční obrazec RHEED po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 2 nm na čistý oxid wolframu při teplotě vzorku 300 °C. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [112] povrchu oxidu wolframu.

Z podrobnějšího rozboru difraktogramů byla mřížková konstanta zlata určena na 4.06 Å. To v rámci přesnosti měření odpovídá hodnotě mřížkové konstanty zlata v objemu (4.08 Å). Tomu odpovídá akomodační koeficient 1,09. Na rozdíl od platiny tedy nedocházelo k akomodaci mřížkové konstanty depozitu se substrátem, což značí slabou interakci mezi zlatem a oxidem. To se dá pozorovat i ve fotoelektronových spektrech linie W 4f před a po depozici zlata na čistý povrch oxidu wolframu. Jak je patrné na obr. 3.16, došlo pouze k zanedbatelným změnám v relativních intenzitách jednotlivých složek.



Obrázek 3.16: Fotoelektronové spektrum W 4f před a po depozici zlata.

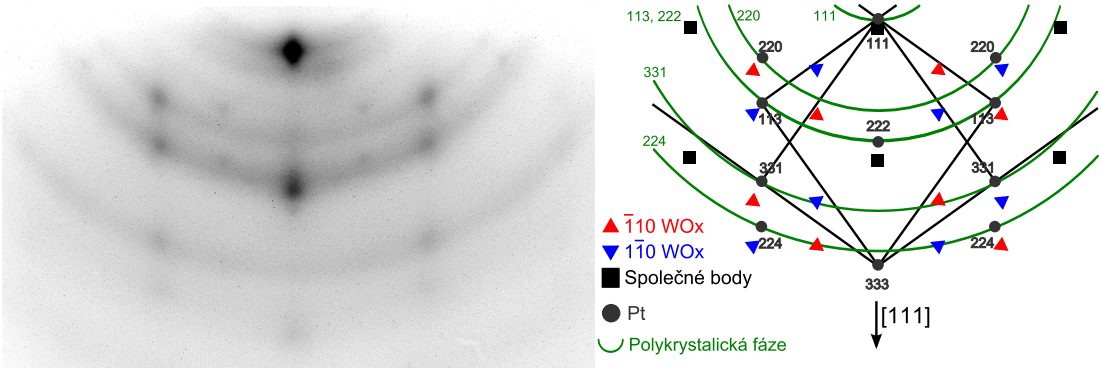
Na obrázku 3.17 jsou ukázána fotoelektronová spektra linie Au 4f po depozici zlata za pokojové teploty a za teploty 300 °C. Opět jsou identifikovatelné dvě složky stejné, jaké byly popsány v oddíle 3.2, tj. objemová složka na vyšší vazebné energii a složka odpovídající SCLS na nižší vazebné energii. Ze spekter je patrný větší podíl objemové složky při depozici za zvýšené teploty. Pokud navíc vezmeme v úvahu, že při teplotě vzorku 300 °C bylo nadeponováno větší množství zlata (jak ukázal podíl intenzit linií zlata a podložky v širokých spektrech vzorků - nezahrnuto v práci) a přesto celkové intenzity linií podložky klesly v obou případech stejnou měrou, můžeme říci, že pokojová teplota nezajišťuje dostatečnou pohyblivost částic zlata po povrchu oxidu wolframu pro shlukování a vytváření větších útvarů (tomu odpovídá i neorientovaný růst pozorovaný pomocí elektronové difrakce).



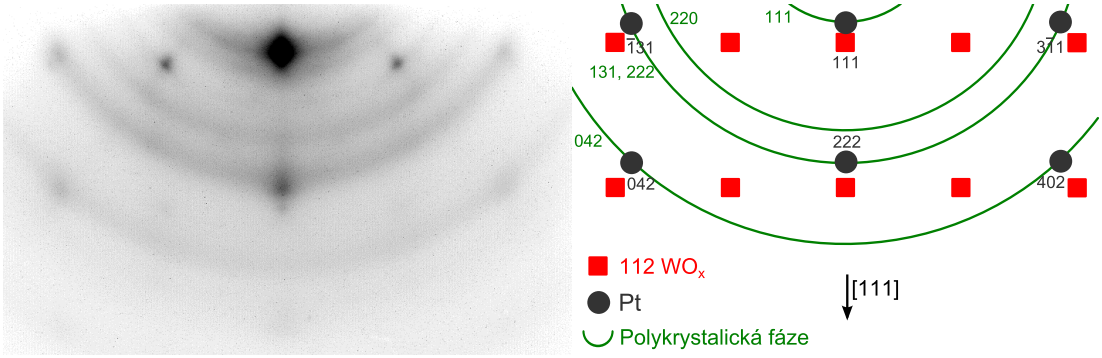
Obrázek 3.17: Fotoelektronové spektrum Au 4f po depozici 0,7 nm zlata za pokojové teploty a 0,9 nm zlata za teploty 300 °C

3.4 Systém Au - Pt/WO_3/W(110)

Tato část se zabývá experimenty, při kterých byla na výše popsaný povrch Au/WO_3 deponována platina. Po depozici za teploty vzorku 300 °C byly pozorovány difrakční obrazce RHEED, které jsou společně s interpretací znázorněny na obr. 3.18 a 3.19. Při srovnání s difraktogramy sejmutými po depozici zlata na povrch čistého oxidu vidíme, že polohy jednotlivých bodů se téměř nezměnily. Stoupla ovšem relativní intenzita bodů náležejících depozitu a kruhů z polykrystalické fáze.

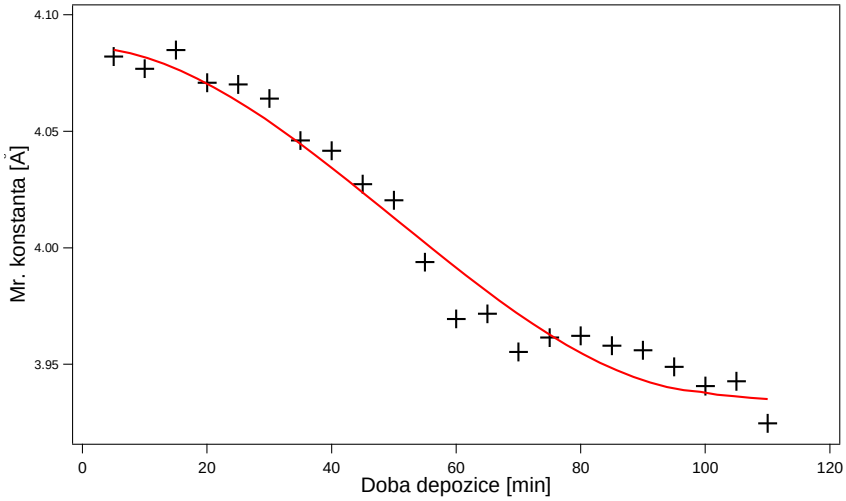


Obrázek 3.18: Difrakční obrazec RHEED po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 2 nm a platiny tloušťce ekvivalentní vrstvy 1,9 nm při teplotě vzorku 300 °C. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [110] povrchu oxidu wolframu.



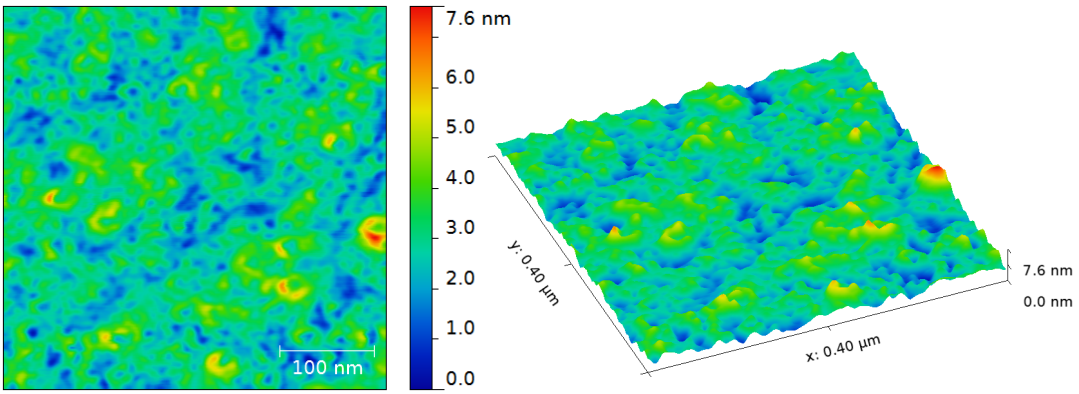
Obrázek 3.19: Difrakční obrazec RHEED po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 2 nm a platiny tloušťce ekvivalentní vrstvy 1,9 nm při teplotě vzorku 300 °C. Směr svazku byl rovnoběžný s krystalografickým směrem [112] povrchu oxidu wolframu.

Podrobný rozbor vzdáleností bodů ukázal, že mřížková konstanta depozitu klesla na 3,92 Å. Tato hodnota odpovídá mřížkové konstantě platiny v objemu. Pokud se podíváme na vývoj mřížkové konstanty během depozice (obr. 3.20), vidíme, že ke větším změnám došlo během druhé čtvrtiny depozičního času. Můžeme předpokládat, že během depozice platina difunduje dovnitř zlatých částic a vytváří krystalická jádra obalená slupkou ze zlata, popř. slitiny Au - Pt. Výsledkem je stejný typ ostrůvků jako na obr. 3.11.



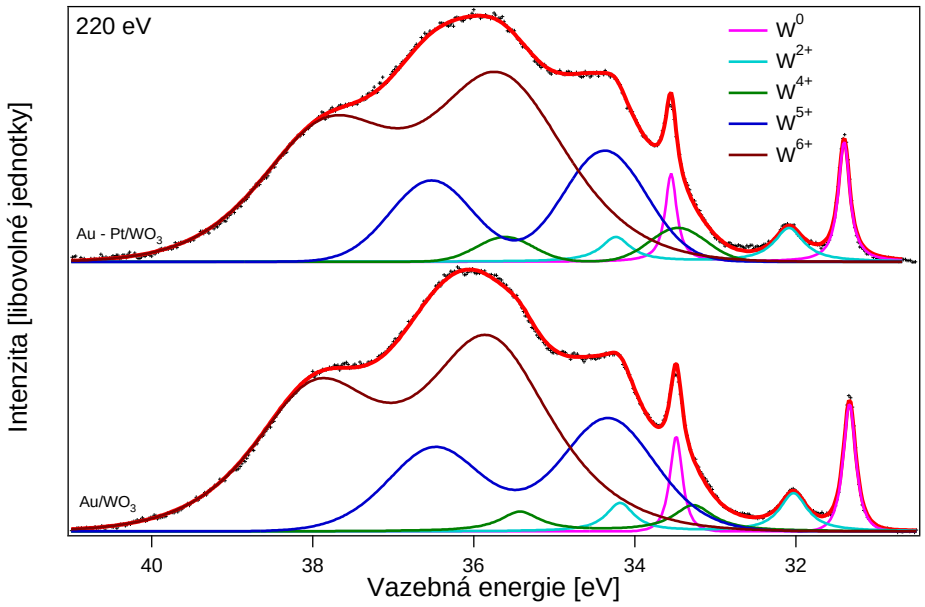
Obrázek 3.20: Vývoj mřížkové konstanty během depozice Pt.

U vzorku, ke byly deponovány zlato a platina při teplotě 300 °C, bylo provedeno měření morfologie pomocí AFM. Jak je vidět z obr. 3.21, rozeznat nesené kovové částice je díky složité morfologii podložky velmi obtížné. Hrubost povrchu (RMS) po depozici vzrostla na 0,77 nm. Velikost částic se pohybuje přibližně v rozmezí 3 - 7 nm. Částice zabírají přibližně šestinu povrchu. Tyto údaje jsou ovšem z výše uvedených důvodů zatíženy velkou nejistotou. Pro přesnější určení morfologie nesených kovových částic bude nutné připravit méně zvrásněnou oxidovou podložku.



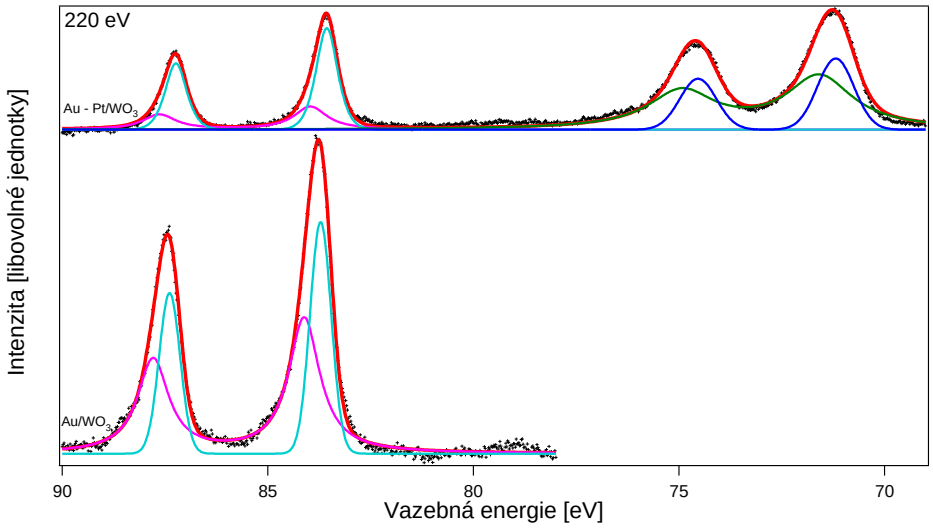
Obrázek 3.21: Morfologie vzorku po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 2 nm a platiny tloušťce ekvivalentní vrstvy 1,9 nm při teplotě vzorku 300 °C.

Ve fotoelektronovém spektru W 4f před a po depozici platiny (obr. 3.22) je vidět velmi mírný vzestup relativní intenzity složky W^{+4}, jinak nebyla pozorována téměř žádná změna. Přítomnost zlata tedy zabránila vzniku silné interakce mezi platinou a podložkou pozorované u systému Pt/WO_3, což se projevilo i v mřížkové konstantě platiny po depozici.



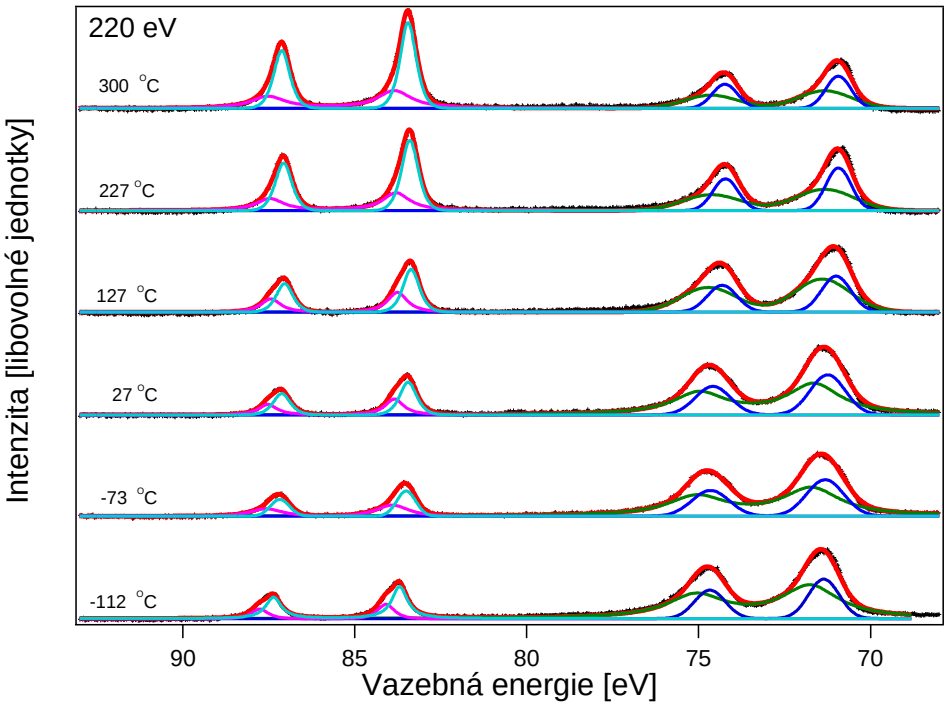
Obrázek 3.22: Fotoelektronové spektrum W 4f po depozici zlata o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,7 nm a po depozici platiny o tloušťce ekvivalentní vrstvy 0,8 nm za pokojové teploty

Ve spektrech linií Pt 4f a Au 4f (obr. 3.23) můžeme rozeznat vždy dvě složky popsané již dříve. U linie zlata je patrný poměrně výrazný nárůst relativní intenzity složky na nižší vazebné energii, což odpovídá vytváření slupky kolem platinových jader. Pokud porovnáme linii Pt 4f u tohoto systému se systémy s opačným pořadím depozice (obr. 3.9), vidíme, že pokud je platina deponována až po zlatu, zaujímá v jejím spektru složka na nižší vazebné energii větší podíl než v opačném případě. Pokud vezmeme v úvahu obecný předpoklad o větší mobilitě atomů zlata vzhledem ke platině na povrchu oxidu wolframu (dáno silou interakce), můžeme předpokládat, že po depozici platiny na povrch Au/WO_3 jsou v systému kromě již popsaných bimetalických ostrůvků přítomny i ostrůvky tvořené čistou platinou. Tomu odpovídá jak právě popsaný rozdíl ve spektrech linií Pt 4f, tak mírný vzrůst složky W^{4+} ve spektru linie W 4f.



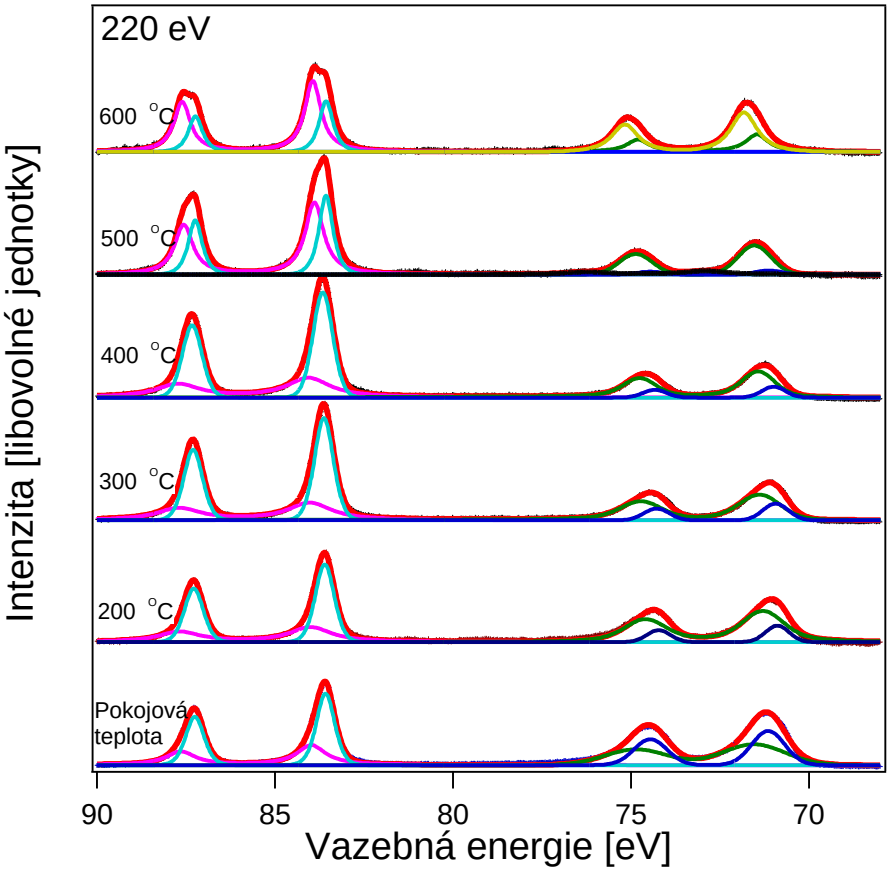
Obrázek 3.23: Fotoelektronová spektra Au 4f a Pt 4f po depozici 0,7 nm zlata a po depozici 0,8 nm platiny za pokojové teploty

Tvorba bimetalických ostrůvků je dobře vidět v experimentu, při kterém bylo deponováno zlato a platina na povrch WO_3 za nízké teploty s následnými ohřevy až na 300 °C probíhajícími stejně, jak bylo popsáno v předchozích oddílech. Ve spektrech linií Pt 4f a Au 4f (obr. 3.24) nejsou patrné žádné změny až do teploty 127 °C. Při té zřejmě byly částice zlata uvolněny pro difuzi a došlo k překrývání ostrůvků platiny. To je patrné hlavně z růstu relativní intenzity linie zlata, také však z růstu intenzity složky zlata na nižší vazebné energii a mírného poklesu povrchové složky platiny. Při teplotách nad 200 °C docházelo ke vzniku slitiny, což se projevilo růstem složek na nižší vazebné energii u spekter Pt 4f i Au 4f.

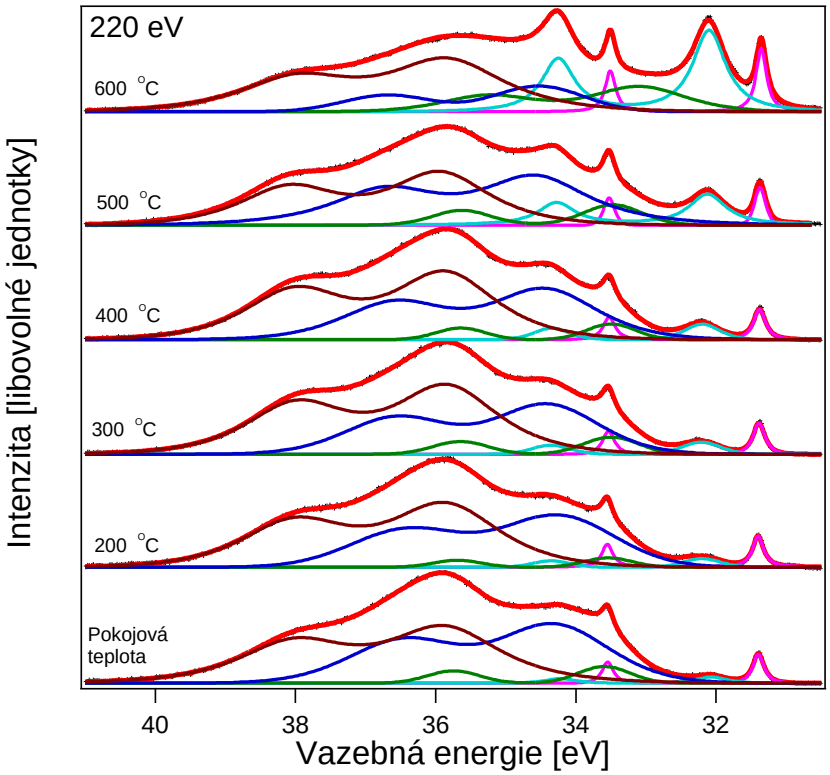


Obrázek 3.24: Vývoj fotoelektronových spekter Au 4f a Pt 4f při ohřevu z nízké teploty po depozici 1,3 nm platiny a 0,7 nm zlata

I u tohoto systému proběhl výzkum teplotní stability pomocí ohřevů až na 600 °C. Vývoj spekter linií Au 4f a Pt 4f je vynesen na obrázku 3.25, linie W 4f pak na obrázku 3.26. Pokud porovnáme vývoj spekter zlata a platiny u tohoto vzorku se spektry ze stejného experimentu při opačném pořadí depozice (obr. 3.12), vidíme jisté rozdíly v chování obou systémů až do teploty 400 °C. U právě popisovaného systému je do této teploty patrný růst relativní intenzity složek odpovídajících zlatu na úkor složek platiny. Ve spektru linie Pt f4 je při prvním ohřevu zjevný poměrně výrazný pokles složky na nižší vazebné energii. Obojí odpovídá pokrývání ostrůvků platiny zlatem, jak bylo popsáno výše. Při vyšších teplotách je pak už chování obou systémů stejné, tzn. i zde dochází k rozpadu slitiny Au - Pt, slévání zlata a vzniku slitiny Pt - W, jak bylo popsáno v předchozím případě v oddíle 3.2.



Obrázek 3.25: Vývoj fotoelektronových spekter Au a Pt 4f při ohřevech až na 600 °C



Obrázek 3.26: Vývoj fotoelektronového spektra W 4f při ohřevech až na 600 °C. Barevné označení jednotlivých komponent spektra se shoduje s předchozími grafy.

Závěr

V rámci této práce byly připraveny modelové systémy vrstvy oxidu wolframu dopované zlatem a platinou. Oxidová vrstva byla připravena dříve popsaným způsobem. Povrchová rovina (110) monokrystalu wolframu byla oxidována v radiofrekvenčním kyslíkovém plazmatu. Vzniklá amorfní vrstva WO_3 byla krystalizována ohřevem v UHV podmínkách. Takto vytvořená vrstva sestávala ze dvou skupin krystalických zrn o kubické struktuře se společnou povrchovou rovinou (111) vzájemně otočených o 180°.

Na takto připravený povrch byly za různých teplot deponovány zlato a platina. U obou kovů docházelo k epitaxnímu růstu při depozici za teploty vzorku 300 °C. Depozice při pokojové teplotě nevedla ani v jednom případě k formování epitaxních útvarů. Epitaxní růst platiny byl popsán v již dříve publikované práci. Platina rostla ve formě dvou populací epitaxních ostrůvků o společné rovině (111) rovnoběžné s rovinou (111) oxidové podložky a o dvou orientacích, navzájem otočených o 180°. Společně s tím byla také prokázána přítomnost polykrystalické fáze. V rámci této práce proběhla měření absorpce kysličníku uhelnatého na povrchu oxidu dopovaného platinou za nízké teploty vzorku ($<$ -100 °C) po ohřevech. Tyto experimenty prokázaly, že při teplotách vyšších než pokojová začíná docházet k postupnému obalování platinových ostrůvků materiálem podložky. Při teplotě 300 °C se platina zcela zapouzdří do podložky.

Zlato rostlo při depozici za zvýšené teploty podobným způsobem jako platina. Tvořilo dvě populace epitaxních ostrůvků o stejné orientaci, jakou měly ostrůvky platiny, a navíc bylo přítomno v polykrystalické fázi. Na rozdíl od platiny však nedocházelo k akomodaci mřížkové konstanty depozitu vzhledem k mřížkové konstantě substrátu. Měření fotoelektronovou spektroskopií prokázala slabou vazbu mezi depozitem a substrátem.

Depozice zlata na povrch Pt/WO_3 vedla ke vzniku bimetalických ostrůvků. Ostrůvky platiny sloužily jako jádra, kolem kterých se vytvářela slupka ze zlata. Při teplotě nad 200 °C docházelo na rozhraní zlata a platiny ke vzniku bimetalické slitiny. Formování těchto ostrůvků bylo pozorováno při ohřevech vzorků, na které

byly kovy deponovány za snížené teploty. Reakce Au - Pt vedla k oslabení silné vazby mezi platinou a podložkou. Mřížková konstanta platiny se po depozici zlata zvětšila z hodnoty blízké mřížkové konstantě oxidu wolframu na hodnotu bližší mřížkové konstantě platiny v objemu. Při opačném pořadí depozice kovů vznikaly jednak také bimetalické ostrůvky se stejnou strukturou, navíc však byly přítomny i ostrůvky tvořené čistou platinou.

Pro výzkum teplotní stability obou bimetalických systémů byly vzorky ohřívány na teploty až 600 °C. Při teplotách vyšších než pokojová docházelo k postupnému překrývání ostrůvků platiny zlatem (u vzorků, kde byly ostrůvky čisté Pt přítomny). Při teplotách nad 200 °C docházelo ke vzniku bimetalické slitiny. Při teplotách nad 400 °C se začala slitina postupně v důsledku interakce platiny se silně redukovaným povrchem oxidu wolframu rozpadat. Při dalším zvyšování teploty došlo k rozpadu bimetalických ostrůvků, vytvoření ostrůvků z čistého zlata a ke vzniku slitiny platiny a wolframu. K tomuto slévání dochází u systémů Pt/WO_3 již při nižších teplotách, přítomnost zlata tedy vedla ke zvýšení odolnosti systému při ohřevech.

Souběžně s tímto výzkumem probíhají na stejném pracovišti experimenty, jejichž cílem je příprava stechiometrických a rovných vrstev oxidu wolframu. Příštím krokem bude provedení podobných měření s kovovými částicemi deponovanými na tuto vrstvu. Po prozkoumání a popsání modelových systémů budou ověřeny adsorpční vlastnosti a reaktivita těchto materiálů na vzorcích připravených magnetronovým naprašováním. V rámci dalšího výzkumu také proběhnou experimenty s oxidem wolframu povrchově modifikovaným dalšími kovy (Sn, Rh..).

Seznam použité literatury

[1] C. R. Henry: *Surface studies of supported model catalysts.* Surface Science Reports, **31** (1998), 231

[2] J. Huang, W. Qing: *Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures.* Sensors, **9** (2009), 9903

[3] R. E. Tanner, P. Meethunkij, E. I. Altman: *Identification of Alcohol Dehydration Sites on an Oxide Surface by Scanning Tunneling Microscopy.* J. Phys. Chem. B, **104** (2000), 12315

[4] F.A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced inorganic chemistry (5th ed.), Wiley, New York (2000), 829

[5] G. A. Niklasson, L. Berggren, A. Larsson: *Electrochromic tungsten oxide: the role of defects*, Solar Energy Materials & Solar Cells **84** (2004), 315

[6] M. Green: *WO_3-Based Eleetroehromic Windows - Problems and Status*, Ionics **5** (1999), 161

[7] M. Gillet, C. Lemire, E. Gillet, K. Aguir: *The role of surface oxygen vacancies upon WO_3 conductivity*, Surface Science **532** (2003), 519

[8] M. Penza, M.A. Tagliente, L. Mirenghi, G. Gerardi, C. Martucci and G. Cassano: *Tungsten trioxide (WO_3) sputtered thin films for a NO_x gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical **50** (1998), 9

[9] B. Frühbergera, M. Grunzeb, D.J. Dwyera: *Surface chemistry of H_2S-sensitive tungstenoxide films*, Sensors and Actuators B: Chemical **31** (1996), 167

[10] X. Wanga, N. Miurab, N. Yamazoeb: *Study of WO_3-based sensing materials for NH_3 and NO detection*, Surface Science **66** (2000), 74

[11] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore: *Physical and structural characterization of tungsten oxide thin films for NO gas detection*, Thin Solid Films **324** (1998), 44

[12] H. M. Lina, C. M. Hsua, H. Y. Yanga, P. Y. Leeb, C. C. Yangc: *Nanocrystalline WO_3-based H_2S sensors*, Thin Solid Films **22** (1994), 63

[13] C. E. Tracy, D. K. Benson: *Preparation of amorphous electrochromic tungsten oxide and molybdenum oxide by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A **4** (1986), 2377

[14] C. E. Tracy, D. K. Benson: *High-purity WO_3 solgel coatings: synthesis and characterization*, Journal of Materials Chemistry **4** (1994), 407

[15] M. Gillet,K. Mašek, C. Lemire: *Oxidation of tungsten oxide nanoclusters*, Thin Solid Films **444** (2003), 9

[16] M. Gillet,K. Mašek, E. Gillet: *Structure of tungsten oxide nanoclusters*, Surface Science **20** (2004), 383

[17] K. Mašek, S. Nemšák, V. Matolín: *Structural study of epitaxial tungsten oxide nanoclusters*, Vacuum **80** (2005), 58

[18] K. Mašek, J. Libra, T. Skála, M. Cabala, V. Matolín, V. Cháb, K. C. Prince: *SRPES investigation of tungsten oxide in different oxidation states*, Surface Science **600** (2006), 1624

[19] E. Gillet, K. Mašek, D. Lollman, M. Gillet: *Evolution of the oxidation states at the WO_3 thin film surface during annealing in gases*, Vacuum **82** (2007), 261

[20] K. Mašek, S. Nemšák, V. Matolín: *Structure of Pd/tungsten oxide epitaxial system*, Vacuum **82** (2005), 274

[21] K. Mašek, S. Nemšák, M. Mravčáková, P. Blumentrit, T. Skála, M. Škoda, V. Matolín: *Photoemission spectroscopy and electron diffraction study of Pd/tungsten oxide/W(110) epitaxial system*, Journal of Physics: Conference Series **100** (2008), 012008

[22] M. Gillet, K. Masek, V. Potin, S. Bruyere, B. Domenichini, S. Bourgeois, E. Gillet, V. Matolin: *An epitaxial hexagonal tungsten bronze as precursor for WO_3 nanorods on mica*, Journal of Crystal Growth **310** (2008), 3318

[23] P. Ivanov, E. Llobet, A. Vergaraa, M. Stankova, X. Vilanova, J. Hubalek, I. Gracia, C. Cané, X. Correig: *Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses*, Sensors and Actuators B: Chemical **111** (2005), 63

[24] M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, M. Vinaixa, I. Gracia, C. Cané, X. Correig: *On-line monitoring of CO_2 quality using doped WO_3 thin film sensors*, Thin Solid Films **500** (2006), 302

[25] J. Tamakia, T. Hashishina, Y. Unoa, D. V. Daob, S. Sugiyamab: *Ultrahigh-sensitive WO_3 nanosensor with interdigitated Au nano-electrode for NO_2 detection*, Sensors and Actuators B: Chemical **132** (2008), 234

[26] K. W. Park, K. S. Ahn, J. H. Choi, Y. C. Nah, Y. M. Kim,Y. E. Sung: *Pt WO_x electrode structure for thin-film fuel cells*, Applied Physics Letters **81** (2002), 907

[27] K. Mašek, P. Blumentrit, J. Beran, T. Skála, I. Píš, J. Libra, V. Matolin: *Pt-doped tungsten oxide surface: Photoemission and RHEED study*, Surface and Interface Analysis **42** (2010), 540

[28] D. P. Woodruff, T. A. Delchar: *Modern Techniques of Surface Science (second edition)*, Cambridge Unoversity Press, Cambridge, 1994

[29] C. J. Davison, L. H. Germer: *The scattering of electrons by a single crystal of nickel*, Nature **119** (1927), 558

[30] C. J. Davison, L. H. Germer: *Diffraction of electrons by a crystal of nickel*, Physics Reviews **30** (1927), 705

[31] S. Nishikawa, S. Kikuchi: *The diffraction of cathode rays by calcite*, Proceedings of the Imperial Academy **4** (1928), 475

[32] S. Nishikawa, S. Kikuchi: *Diffraction of cathode rays by mica*, Nature **121** (1928), 1019

[33] A. Ichimiya, P. I. Cohen: *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Cambridge Unoversity Press, Cambridge, 2004

[34] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber: *Atomic force microscope*, Physical Review Letters **56** (1986), 930

[35] V. L. Mironov: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, The Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod, 2004

[36] P. Sigmund: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*, Physical Review **184** (1969), 383

[37] M. Bok: *Program pro analýzu elektronového difraktogramu (diplomová práce)*, MFF UK (2001)

[38] V. Dorcet, X. Larose, C. Fermin, M. Bissey, P. Boullay: *EXTRAX: an ImageJ plug-in for electron diffraction intensity extraction*, Journal of Applied Crystallography, **43** (2010), 191

[39] M. Mohai: *XPS MultiQuant: Multimodel XPS Quantification Software*, Surface and Interface Analysis, **36** (2004), 828

[40] J. Polášek: *Studium modelového bimetalického systému Pt-Au/WO_3/W(110) (Bakalářská práce)*, MFF UK (2010)

[41] R. Diehl, G. Brandt and E. Saije: *The crystal structure of triclinic WO3*, Acta Crystallographica, **B34** (1978), 1105

[42] H. Nörenberg, R.E. Tanner, K.D. Schierbaum, S. Fischer, G.A.D. Briggs: *Visualization of precipitation induced crystallographic shear planes as one-dimensional structures on surfaces: an STM and RHEED study on TiO_2(110)*, Surface Science, **396** (1998), 52

[43] F. Pesty, H. P. Steinriick, T. E. Madey: *Thermal stability of Pt films on TiO_2(ll0): evidence for encapsulation*, Surface Science **339** (1995), 83

[44] P. Hanyš., P. Janeček, F. S. Šutara, N. Tsud, V. Matolín, V. Nehasil: *Study of CO adsorption on Sn/Rh(111)*, Surface Science **601** (2007), 3717

[45] D. M. Collins, J. B. Lee, W.E. Spicer: *A photoemisison thermal desorption study of carbon monooxide and oxygen adsorbed on platinum*, Surface Science **55** (1976), 389

[46] N. Mårtensson, A. Nilsson: *On the origin of core-level binding energy shifts*, J Electron Spectrosc Relat Phenom **75** (1995), 209

[47] S. E. Hörnström, L. Johansson: *Surface and bulk core level binding energy shifts in Pt - Au alloys*, Surface Science **160** (1985), 561

[48] J. J. Kolodziej, T. E. Madey, J. W. Keister, J. E Rowe: *Photoelectron spectroscopy studies of growth, alloying, and segregation for transition-metal films on tungsten (211)*, Physical Review B **62** (2000), 5150

Seznam použitých zkratek

AES	-	Augerova elektronová spektroskopie (Auger electron spectroscopy)
AFM	-	Mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)
CSP	-	krystalografické skluzové plochy (crystalographic shear planes)
EELS	-	spektroskopie charakteristických ztrát elektronů (electron energy loss spectroscopy)
LEED	-	difrakce nízkoenergetických elektronů (low energy electron diffraction)
PES	-	fotoelektronová spektroskopie
RHEED	-	difrakce rychlých elektronů na odraz (high energy electron diffraction)
RHEELS	-	spektroskopie charakteristických ztrát rychlých elektronů (reflection high energy electron loss spectroscopy)
RMS	-	efektivní hodnota (root mean square)
SCLS	-	posun vazebných energií vnitřních hladin u povrchových atomů (surface core leve shift)
SMSI	-	silná vazba mezi depozitem a podložkou (strong metal substrate interaction)
SRPES	-	fotoelektronová spektroskopie buzená synchrotronovým zářením (synchrotron radiation photoelectron spectroscopy)
UHV	-	ultravysoké vakuum (tlaky 10^{-5} až 10^{-10} Pa)
UPS	-	ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (ultraviolet photon spectrocsopy)
XPS	-	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X - ray photoelectron spectroscopy)