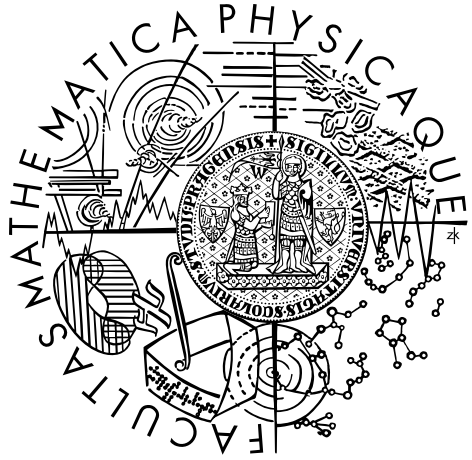
Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Mgr. Jan Beran

Studium strukturních vlastností modelových katalyzátorů na bázi oxidu ceru

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

Studijní program: Fyzika povrchů a rozhraní

Praha 2015

Děkuji doc. Maškovi za téma disertační práce, za pomoc při zpracování a interpretaci dat i za vedení během celého mého studia. Vím, že to mnohdy byla velká dřina.

Také bych chtěl poděkovat všem kolegům z katedry, s kterými jsem tolik let chodil na oběd a na kafe. Jídlo sice nestálo za moc, ale podnětné diskuze nejenom s fyzikální tématikou byly o to výživnější.

Další poděkování patří doktoru Hishitovi, který mi umožnil prožít báječné (téměř) dva roky prázdnin.

Speciálně děkuji také sličným korektorkám, které z tohoto textu udělaly prezentovatelnou práci. Velice si vážím vaší pomoci.

Největší dík ale patří mým rodičům, za podporu během dlouhých deseti let mého studia. Bez jejich pomoci bych to nikdy nedokázal.

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

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

V Praze dne 30. 5. 2015 Mgr. Jan Beran

Název práce: Studium strukturních vlastností modelových katalyzátorů na bázi oxidu ceru

Autor: Mgr. Jan Beran

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí práce: doc. RNDr. Karel Mašek Dr.

Abstrakt: Tato práce se zabývá studiem struktury modelových katalyzátorů na bázi oxidu ceru metodami elektronové difrakce RHEED a fotoelektronové spektroskopie XPS. V práci je detailně popsán vliv depozičních podmínek a typu substrátu na růst epitaxních vrstev oxidu ceru na površích monokrystalů mědi. Dále práce popisuje interakci ceru a cínu v modelových systémech a vznik a strukturu směsného oxidu $SnCeO_x$. V poslední části práce je zkoumána interakce palladia s povrchy oxidů ceru a cínu a vznik bimetalických slitin palladia.

Klíčová slova: RHEED, XPS, epitaxe, oxid ceru, směsný oxid $SnCeO_x$, palladium

Title: Study of the structural properties of model ceria based catalysts

Author: Mgr. Jan Beran

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. RNDr. Karel Mašek Dr.

Abstract: This work is concerning the study of model ceria based calalysts structure by methods of electron diffraction RHEED and photoelectron spectroscopy XPS. The influence of deposition conditions and substrate on the growth of epitaxial cerium oxide films on copper single crystals is described in detail. The work then describes the interaction of cerium and tin in model systems and the creation of $SnCeO_x$ mixed oxide and its structure. In the last chapter, the interaction of palladium with cerium and tin oxide layers is examined, and the creation of paladium bimetallic alloys is described.

Keywords: RHEED, XPS, epitaxy, cerium oxide, $SnCeO_x$ mixed oxide, palladium

Obsah

1 Úvod 8

2 Teoretická část 11

2.1 Elektronová difrakce, RHEED 11

2.2 Fotoelektronová spektroskopie, XPS 22

3 Experimentální část 27

3.1 Aparatura RHEED 27

3.2 High Energy Ion Laboratory 30

4 Výsledky 31

4.1 Studium modelových systémů oxidu ceru 31

4.1.1 Růst vrstev CeO_2 na povrchu Cu (111) 32

4.1.2 Růst vrstev CeO_2 na povrchu Cu (110) 43

4.2 Studium směsného oxidu $SnCeO_x$ 57

4.2.1 Interakce Sn s vrstvou CeO_2 (111) 57

4.2.2 Interakce Ce s vrstvou SnO_2 (110) 66

4.3 Interakce palladia s povrchy oxidů 74

4.3.1 Interakce palladia s povrchem CeO_2 (111) 74

4.3.2 Interakce palladia s povrchem SnO_2 (110) 84

5 Závěr 90

Seznam použitých zkratek 92

Použitá literatura 93

Publikace autora

Výsledky obsažené v této disertační práci jsou publikovány v následujících článcích v mezinárodních recenzovaných časopisech:

[1] J. Beran, V. Matolín, K. Mašek, *RHEED structural study of the novel tin-cerium oxide catalyst*, Ceramics International 41 (3, Part B) (2015) 4946-4952.

[2] M. Aulická, T. Duchoň, F. Dvořák, V. Stetsovych, J. Beran, K. Veltruská, J. Mysliveček, K. Mašek, V. Matolín, *Faceting transition at the oxide–metal interface: (13 13 1) facets on Cu (110) induced by carpet-like ceria overlayer*, The Journal of Physical Chemistry C 119 (4) (2015) 1851-1858.

[3] J. Beran, S. Hishita, K. Mašek, V. Matolín, H. Haneda, *RHEED and XPS study of cerium interaction with SnO_2 (110) surface,* Ceramics International 40 (1) (2014) 323-329.

[4] O. Stetsovych, J. Beran, F. Dvořák, K. Mašek, J. Mysliveček, V. Matolín, *Polarity driven morphology of CeO_2 (100) islands on Cu(111)*, Applied Surface Science 285, Part B (0) (2013) 766-771.

[5] K. Mašek, J. Beran, V. Matolín, *RHEED study of the growth of cerium oxide on Cu (111),* Applied Surface Science 259 (2012) 34-38.

[6] J. Beran, V. Matolín, and K. Mašek, *RHEED and XPS study of palladium interaction with cerium oxide surface,* V přípravě

Mgr. Jan Beran je dále spoluautorem následujících publikací:

[7] J. Polášek, K. Mašek, J. Beran, P. Blumentrit, M. Vorokhta, N. Tsud, V. Matolín, *Photoemission and RHEED study of the supported Pt and Au epitaxial alloy clusters*, Applied Surface Science 282 (0) (2013) 746-756.

[8] K. Mašek, P. Blumentrit, J. Beran, T. Skála, I. Píš, J. Polášek, V. Matolín, *Structural and electronic studies of supported Pt and Au epitaxial clusters on tungsten oxide surface*, Vacuum 86 (6) (2012) 586-593.

[9] K. Mašek, P. Blumentrit, J. Beran, T. Skála, I. Píš, J. Libra, V. Matolín, *Pt-doped tungsten oxide surface: photoemission and RHEED study*, Surface and Interface Analysis 42 (6-7) (2010) 540-544.

[10] K Mašek, M. Škoda, J. Beran, M. Cabala, K. C. Prince, T. Skála, N. Tsud, V. Matolín, *Photoemission study of methanol adsorption and decomposition on Pd/CeO_2(111)/Cu(111) thin film model catalyst*, Catalysys Letters, přijato k publikaci

1 Úvod

Katalyzátor je definovaný jako prvek, který urychluje chemické reakce, aniž by při nich byl sám spotřebováván. Heterogenní katalýza je pak reakce, při níž je katalyzátor v jiném skupenství než reagující prvky. A ačkoliv se to tak nemusí na první pohled zdát, heterogenní katalýza je dnes základním kamenem mnoha průmyslových odvětví. Z tohoto důvodu je už řadu let výzkum katalyzátorů na popředí vědeckého zájmu. Jeho cílem je vývoj nových materiálů, které umožní levnější, efektivnější a ekologičtější výrobu, nebo získání energie z obnovitelných zdrojů. V minulosti se tento vývoj ubíral cestou „pokus-omyl“. Dnes ale převládá spíše přístup „rozklad na prvočinitele“, který spočívá v pochopení role a vlastností jednotlivých složek katalyzátoru ve studované reakci. Jak se ukazuje, klíčovou roli v heterogenní katalýze hraje povrch katalyzátoru. Je tedy nasnadě, že se výzkumem katalyzátorů zabývá fyzika povrchů, která umožňuje odhalení základních mechanismů povrchových katalytických reakcí. Současně pak může poskytnout nástroje pro ladění a zlepšování požadovaných vlastností katalyzátoru [1-3].

Jedním z moderních materiálů, který se uplatňuje v řade průmyslových odvětví, je oxid ceru [4]. V průmyslové heterogenní katalýze se oxid ceru nejčastěji používá pro oxidaci CO a redukci NO_x ve zplodinách spalovacích motorů [5]. Ukazuje se ale také jako slibný materiál pro použití jako elektrodách palivových článcích typu PEMFC [6, 7]. Původem katalytických vlastností oxidu ceru je jeho snadná stechiometrická transformace, během které se mění oxidační stav atomu ceru ze stavu Ce^{4+} na Ce^{3+}, která je doprovázena uvolněním kyslíkového atomu do okolní atmosféry:

$$2\,CeO_2 \Leftrightarrow\ Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \tag{1.1}$$

Reakce je reversibilní a díky své nízké aktivační energii se dá zvrátit prostým ohřevem oxidu ceru v kyslíkové atmosféře [8]. Tato schopnost umožňuje oxidu ceru fungovat jako zásobárna kyslíku a je v literatuře označována jako „oxygen storage capacity“ [9]. Kyslíkovou kapacitu oxidu ceru je možné ovlivňovat postupem přípravy katalyzátoru, zejména pak přidáním příměsí jako jsou například ZrO_2 [10], Al_2O_3 [11], nebo SnO_2 [12]. Velmi důležitou skupinou katalyzátorů jsou také částice přechodných kovů nesené na povrchu oxidu ceru. Kov v takovém systému funguje jako adsorpční pozice pro molekuly plynu a oxid ceru jako zásobník, který dodává kyslík do reakce probíhající na povrchu částice [13-15].

Interakce kovů s oxidem ceru je stále předmětem rozsáhlého výzkumu. V průmyslové praxi se katalyzátory používají nejčastěji ve formě velmi jemných prášků, které mají vysoký poměr aktivního povrchu vůči hmotnosti. Tyto konvenční systémy jsou ale kvůli své vysoké složitosti nevhodné pro studium těchto interakcí. Pro základní výzkum katalýzy se tedy využívají takzvané modelové systémy. Ty jsou představovány hladkými a čistými povrchy, na které jsou deponovány kovové ostrůvky definované velikosti a struktury. V takovém systému je možné oddělit vlivy jednotlivých parametrů, jako jsou struktura, čistota nebo stechiometrie, na výsledné vlastnosti katalyzátoru.

Ačkoliv jsou monokrystaly oxidu ceru komerčně dostupné, nehodí se pro studium metodami fotoelektronových spektroskopií, protože oxid ceru je polovodič a tudíž se nabíjí. Základní výzkum se tedy provádí na velmi tenkých epitaxních vrstvách oxidu ceru připravených na kovové podložce. Jednou z možností přípravy takové vrstvy je oxidace povrchu monokrystalu kovového ceru ve vakuu. Cer je ale vysoce reaktivní materiál, který na vzduchu velmi snadno a rychle oxiduje, a manipulace s ním je proto obtížná. Častěji se tedy využívá možnosti přípravy heteroepitaxních vrstev oxidu ceru na jiném kovovém materiálu. Dobře definovaného růstu se podařilo dosáhnout na površích monokrystalů některých kovů, jako například Pt [16], Pd [17], Rh [18], Ni [19] a Ru [20], ale i na površích oxidů jako $SrTiO_3$ [21] nebo Al_2O_3 [22]. Jako velmi vhodný substrát pro růst epitaxních vrstev oxidu ceru se dále jeví povrch Cu (111) [23-26]. Měď je materiál relativně dostupnější a levnější než

výše uvedené. Oxid ceru smíchaný s malým množstvím oxidu mědi navíc vykazuje až několikanásobně větší katalytickou aktivitu při oxidaci CO [27, 28].

Z důvodu zachování čistoty povrchu musí být všechny experimenty na modelových katalyzátorech prováděny v podmínkách UHV (Ultra High Vacuum). To sice klade značné nároky na provedení experimentu, ale na druhou stranu umožňuje využít pro charakterizaci katalyzátorů vysoce povrchově citlivé metody, které fyzika pevných látek běžně nepoužívá. Těmito metodami jsou například elektronová difrakce RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) a fotoelektronová spektroskopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Kombinace těchto metod umožňuje zkoumat jak krystalografickou strukturu, tak i chemický stav nejsvrchnějších vrstev vzorku. Obě tyto metody jsou integrální a dávají přehled o poměrně velké ploše zkoumaného vzorku. Pro lokální charakterizaci je tak vhodné použít například metodu skenovací tunelové mikroskopie STM (Scanning Tunneling Microscopy).

Výsledky této práce jsou členěny do tří částí. V první kapitole jsou přestaveny výsledky studia růstu epitaxních vrstev oxidu ceru za různých podmínek a na různých površích mědi. V druhé kapitole jsou uvedeny výsledky studia interakce ceru a cínu a vzniku směsného oxidu $SnCeO_x$. Poslední kapitola je pak věnována studiu interakce palladia s povrchy oxidů ceru a cínu.

2 Teoretická část

V této části disertační práce jsou popsány teoretické základy analytických metod použitých pro získání dat. Jedná se o metody elektronové difrakce a fotoelektronové spektroskopie.

2.1 Elektronová difrakce, RHEED

Difrakce je fyzikální jev, který v sobě spojuje ohybové a interferenční vlastnosti vlnění. Ve fyzice pevných látek se difrakce poprvé uplatnila na počátku dvacátého století, kdy byla pro studium krystalů použita difrakce rentgenového záření. Rentgenové paprsky jsou díky své velké hloubce průniku vhodné pro studium objemu krystalických látek, ale ze stejného důvodu se nehodí pro studium povrchů, které se svými vlastnostmi značně liší od objemu.

Rozvoj kvantové fyziky v první polovině dvacátého století ukázal, že jako vlnění lze kromě záření popsat i všechny částice mikrosvěta. Vývoj vakuové techniky a elektroniky pak umožnil pro studium pevných látek použít elektrony. Nedlouho poté se zrodila metoda elektronové difrakce [29].

Podle kvantové teorie lze elektronům připsat vlnové vlastnosti a svazek elektronů tak popsat jako vlnu šířící se prostorem. Vlnová délka λ takové vlny je v závislosti na energii elektronů vyjádřena jako:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU\left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}} \tag{2.1}$$

kde h je Planckova konstanta, m_0 klidová hmotnost elektronu, e elementární náboj a U urychlující napětí elektronů. Výraz v závorce pod odmocninou vyjadřuje relativistickou opravu a uplatňuje se až pro urychlující napětí větší než zhruba 10 kV.

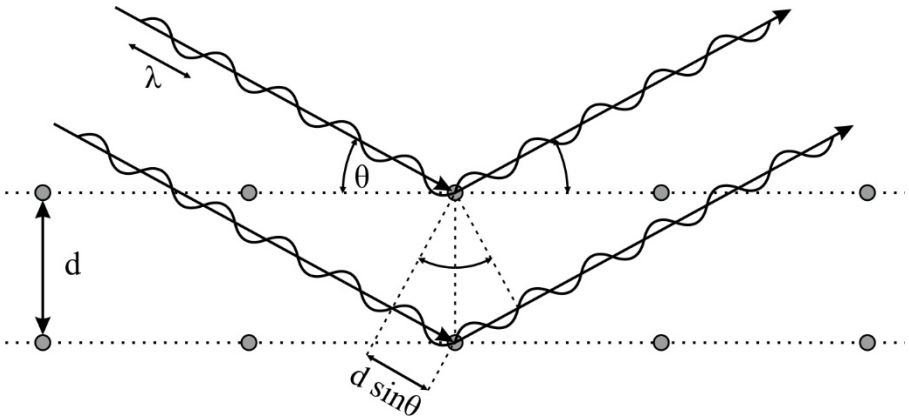
Pokud takový svazek elektronů dopadne na povrch pevné látky, budou jednotlivé částice interagovat s elektronovými obaly atomů a budou se vychylovat a odrážet. Pokud je pevná látka dostatečně uspořádaná, bude docházet k difrakci a v prostoru vzniknou pro danou strukturu charakteristická maxima proudu elektronů.

Teorie difrakce popisující vznik difrakčních obrazců je možné podle složitosti rozdělit na tři úrovně. Nejjednodušší popis dává teorie geometrická, která vychází z představy prosté interference svazků elektronů na dvou rovnoběžných rovinách. Ke konstruktivní interferenci odražených elektronů a vzniku difrakčního maxima dojde tehdy, pokud mají interferující elektrony stejnou fázi. Dráhový rozdíl elektronových svazků odražených na rozdílných rovinách tedy musí být rovný celočíselnému násobku periody vlny. Matematicky je tento princip popsán Braggovým zákonem:

$$2d\ sin\theta = n\lambda \tag{2.2}$$

kde d je vzdálenost rovin, θ je Braggův úhel (tedy úhel dopadající a odražené vlny), λ vlnová délka a n je přirozené číslo. Pro lepší představu je Braggův odraz elektronových vln znázorněn na obrázku 2.1-1. Ze vztahu (2.2) je patrné, že pokud by vzdálenost $2d$ byla menší než vlnová délka elektronů, nedocházelo by k difrakci. Sinus úhlu dopadu by totiž v takovém případě musel mít hodnotu větší než jedna. Vlnová délka primárního záření tedy musí být menší než rozměr studovaného objektu. Z tohoto důvodu není možné strukturu pevných látek studovat pomocí optických metod využívajících viditelné světlo, protože jeho vlnová délka je větší než meziatomární vzdálenosti.

Pomocí geometrické teorie difrakce je možné odvodit polohu difrakčních maxim a určit tak krystalickou strukturu studované pevné látky. Reálné difrakční obrazce se



Obrázek 2.1-1 – Schematické znázornění Braggova vztahu pro n = 2.

ale skládají ze stop, které mají různou intenzitu a tvar. Podrobnou analýzu prostorového průběhu umožňuje až použití kinematické teorie difrakce, která vychází z kvantově mechanického modelu rozptylu elektronů na atomovém obalu. Základem kinematické teorie jsou následující předpoklady:

1) Monochromatičnost primárního svazku
2) Rozptyl pouze zanedbatelné části svazku
3) Dopadající a rozptýlená vlna jsou rovinné a neinterferují spolu
4) Zanedbání absorpce primárního svazku
5) Zanedbání vícenásobných rozptylů

První čtyři předpoklady bývají v experimentu ve většině případů splněny, a je tedy oprávněné je uvažovat. Jiná situace nastává u vícenásobného rozptylu, který je možné zanedbat pouze v případě, že amplituda rozptýlené vlny je mnohem menší než amplituda vlny dopadající. To se ale ve většině případů nestává, a předpoklad tedy splněn není.

Vícenásobné rozptyly uvažuje dynamická teorie difrakce. Ta pak odvozuje nejenom polohu a tvar difrakčních maxim, ale v metodě RHEED také závislost jejich intenzity na úhlu dopadu primárního svazku (tzv. „rocking křivky“). Porovnání průběhu této závislosti s teoretickým modelem umožňuje velmi přesně určit polohu atomů v krystalické mříži zkoumané látky. Výpočet takového modelu je ale velmi náročný a dynamická teorie difrakce tak svojí složitostí překračuje rámec této práce. Více informací o dynamické teorii je možné najít například v [30].

I přes svá omezení je kinematická teorie difrakce ve většině případů dostačující pro popis polohy, intenzity a tvaru difrakčních maxim. Nejdříve budeme uvažovat, že amplituda rozptýlené vlny A je dána vztahem:

$$A = \int_V n(\vec{r}) \cdot exp\left[i \cdot \left(\vec{k} - \overrightarrow{k'}\right) \cdot \vec{r}\right] dV \tag{2.3}$$

kde $n(\vec{r})$ je elektronová hustota v krystalové mříži, $\vec{k}$ a $\overrightarrow{k'}$ je vlnový vektor dopadající vlny, resp. vlny rozptýlené. Integrace probíhá přes celý objem krystalu V.

Dále zavedeme rozptylový vektor $\Delta\vec{k}$ jako:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \overrightarrow{k'} \tag{2.4}$$

Pokud budeme předpokládat, že je krystal nekonečný, je elektronová hustota periodickou funkcí krystalové mříže. Může proto být vyjádřena ve tvaru:

$$n(\vec{r}) = n\left(\vec{r} + \vec{T}\right) \tag{2.5}$$

kde $\vec{T}$ je translační vektor krystalové mříže. Ten je definován jako $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, kde $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ jsou bázové vektory krystalové mříže a u, v, w jsou celá čísla. Elektronovou hustotu je v takovém případě možné rozložit do Fourierovy řady:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \cdot exp\left(i\vec{G} \cdot \vec{r}\right) \tag{2.6}$$

kde $\vec{G}$ je vektor reciproké mříže definovaný jako $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$. Analogicky k předchozímu vztahu jsou v tomto případě $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ bázové vektory reciproké mříže a h, k, l celá čísla. Pokud vztahy (2.4) a (2.6) dosadíme do rovnice (2.3) a zaměníme pořadí sumy a integrace (budeme uvažovat, že je tato záměna matematicky oprávněná), dostaneme pro amplitudu A rozptýlené vlny vztah:

$$A = \sum_{\vec{G}} \int_V n_{\vec{G}} \cdot exp\left[i \cdot \left(\vec{G} - \Delta\vec{k}\right) \cdot \vec{r}\right] dV \tag{2.7}$$

Ke vzniku difrakčního maxima dojde tehdy, když vztah (2.7) nabyde maximální hodnoty. To se zjevně stane v případě, kdy:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \tag{2.8}$$

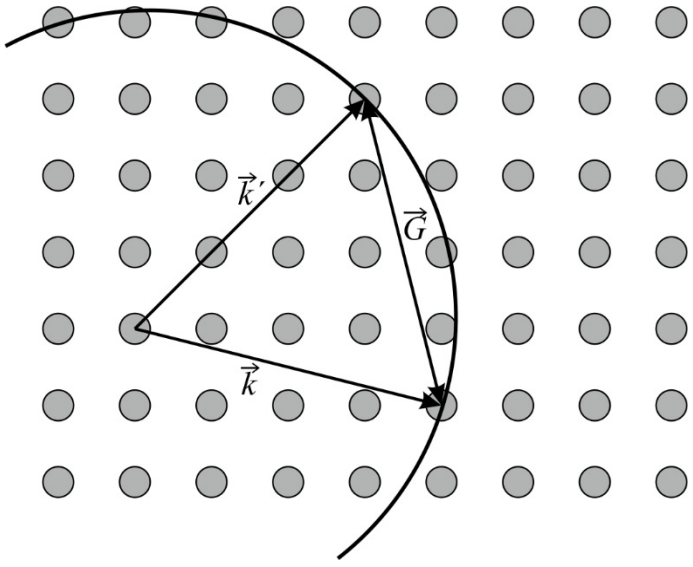
K difrakci tedy dochází tehdy, pokud je rozptylový vektor shodný s některým vektorem reciproké mříže. Pokud uvážíme elasticitu rozptylu, tedy:

$$\left|\vec{k}\right| = \left|\vec{k}'\right| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.9}$$

pak je výraz (2.8) vlastně vektorovým přepisem Braggova zákona. Pokud navíc výraz (2.8) postupně vynásobíme bázovými vektory $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, získáme Laueho difrakční podmínky, odvozené na začátku dvacátého století pro rozptyl rentgenového záření na krystalu [31].

$$\begin{aligned} \vec{a}\cdot\Delta\vec{k} &= 2\pi h \\ \vec{b}\cdot\Delta\vec{k} &= 2\pi k \\ \vec{c}\cdot\Delta\vec{k} &= 2\pi l \end{aligned} \tag{2.10}$$

Vztah (2.8) se dá při uvážení rovnice (2.9) znázornit graficky pomocí takzvané Ewaldovy konstrukce [32]. Konstrukce se vytvoří tak, že do reciprokého prostoru umístíme vektor $\vec{k}$ takovým způsobem, že jeho koncový bod leží na uzlu reciproké mříže. Vektorem opíšeme kružnici se středem v jeho počátečním bodě a poloměrem $\left|\vec{k}\right|$. Graficky je Ewaldova konstrukce znázorněna na obrázku 2.1-2. Difrakční maxima



Obrázek 2.1-2 – Schematické znázornění Ewaldovy konstrukce

vzniknou v těch směrech, ve kterých kružnice protne body mříže. Difrakční obrazec vzniklý na stínítku je tedy vlastně projekcí reciproké mříže.

Difrakcí na nekonečném a dokonalém krystalu by vznikaly difrakční stopy ve tvaru delta funkce. Pro vyšetření intenzity a tvaru reálných difrakčních stop je ale potřeba uvažovat krystal o konečné velikosti. Pro splnění podmínek kinematické teorie difrakce musí mít tento krystal mnohem větší rozměr, než je koherentní délka primárního svazku. Pro krystal skládající se z celkem N elementárních buněk pak výraz (2.7) přejde na tvar (oborem integrace V je teď jedna elementární buňka krystalu):

$$A = N \int_V n_r \cdot exp\left[i \cdot \left(\vec{G} - \Delta\vec{k}\right) \cdot \vec{r}\right] dV = NS_G \tag{2.11}$$

Tímto způsobem je definován strukturní faktor S_G, který vyjadřuje rozptylové vlastnosti jedné elementární buňky krystalu v závislosti na jejím složení a geometrii. Pokud se bude elementární buňka skládat z s atomů, pak se nábojová hustota v buňce rovná sumě příspěvků od jednotlivých atomů:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{s} n_j\left(\vec{r} - \vec{r}_j\right) \tag{2.12}$$

Pokud dosadíme vztah (2.12) do (2.11), zaměníme pořadí sumy a integrálu (opět budeme uvažovat, že je tato záměna matematicky oprávněná), a definujeme vektor $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r_j}$, dostaneme pro strukturní faktor výraz:

$$\begin{aligned} S_G &= \sum_{j=1}^{S} exp\left(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j\right) \int_V n_j(\vec{\rho}) exp\left(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}\right) dV \\ &= \sum_{j=1}^{S} f_j exp\left(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j\right) \end{aligned} \tag{2.13}$$

Veličina f_j, zavedená ve vztahu 2.13, se nazývá atomový rozptylový faktor a popisuje rozptylové vlastnosti jednotlivých prvků elementární buňky.

$$f_j = \int_V n_j(\vec{\rho}) exp\left(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}\right) dV \tag{2.14}$$

Pokud dále do vztahu (2.13) dosadíme reálné a reciproké vektory a uvážíme vztah mezi bázovými vektory přímé a reciproké mříže, dostaneme pro strukturní faktor konkrétní difrakční stopy patřící systému rovin hkl výraz:

$$S(hkl) = \sum_{j=1}^{S} f_j exp\left[-i2\pi\left(x_j h + y_j k + z_j l\right)\right] \tag{2.15}$$

Ze vztahu (2.15) je patrné, že strukturní faktor nemusí vždy nabývat reálné hodnoty. Intenzita difrakční stopy je ale úměrná absolutní hodnotě strukturního faktoru, tedy veličině $S \cdot S^*$, která je vždy reálná.

Dále je ze vztahu (2.15) vidět, že v některých případech může mít strukturní faktor nulovou hodnotu. Při difrakci tedy může dojít k vyhasínání některých stop. Analogicky se ale mohou naopak objevit i stopy nové. Například kubická plošně centrovaná mříž (FCC), má v reciprokém prostoru tvar kubické prostorově centrované mříže (BCC) a naopak.

Pro vyšetření vlivu tvaru difraktujícího objektu na intenzitu a tvar difrakční stopy budeme uvažovat rozptyl na objektu s N rozptylovými centry. Ze vztahu (2.11) potom platí pro amplitudu rozptýlené vlny A:

$$A = S_G \sum_{j=1}^{N} exp\left[i\left(\Delta\vec{k} \cdot \vec{r_j}\right)\right] \tag{2.16}$$

Intenzita difrakční stopy I se pak rovná absolutní hodnotě amplitudy:

$$I = |A| = A \cdot A^* = |S|^2 \cdot J\left(\Delta\vec{k}\right) \tag{2.17}$$

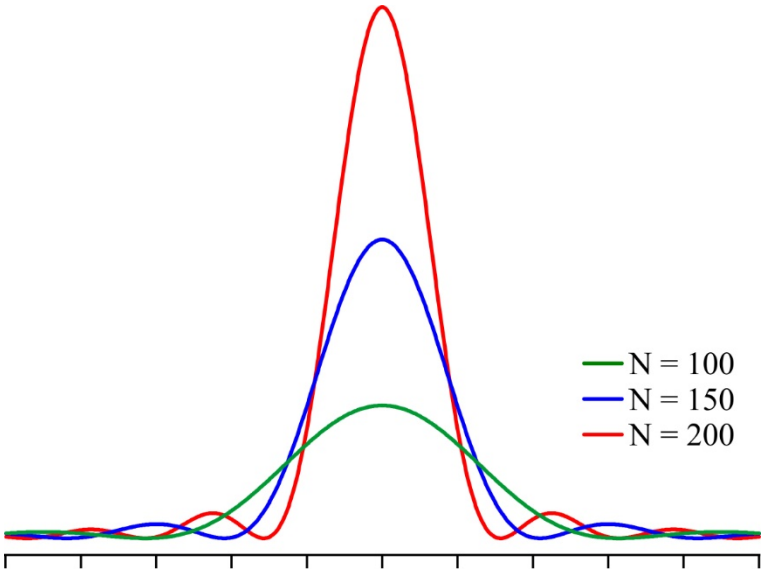
Intenzita stopy je tedy úměrná druhé mocnině strukturního faktoru a takzvané interferenční, nebo též Laueho, funkci J. Pokud budeme uvažovat krystal o rozměrech $N_1 \cdot a$, $N_2 \cdot b$, $N_3 \cdot c$, dostaneme pro intenzitu I po sečtení geometrické řady výraz:

$$I = |S|^2 \cdot \frac{sin^2\left(\frac{1}{2}N_1\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}\right)}{sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}\right)} \cdot \frac{sin^2\left(\frac{1}{2}N_1\Delta\vec{k}\cdot\vec{b}\right)}{sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta\vec{k}\cdot\vec{b}\right)} \cdot \frac{sin^2\left(\frac{1}{2}N_1\Delta\vec{k}\cdot\vec{c}\right)}{sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta\vec{k}\cdot\vec{c}\right)} \qquad (2.18)$$

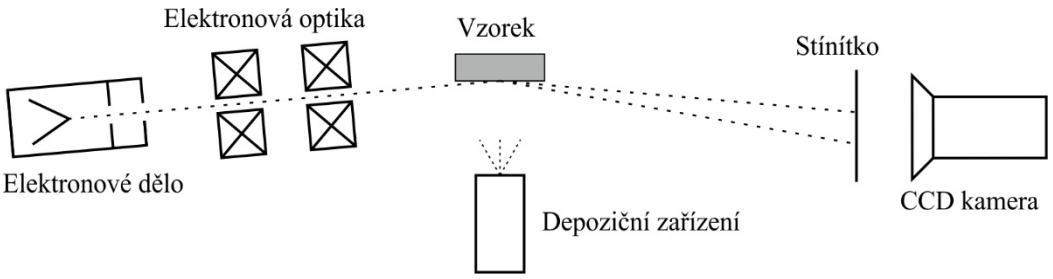
Ze vztahu (2.18) lze odvodit, že hodnota maxima interferenční funkce je úměrná veličině $(N_1N_2N_3)^2$ a její položířka pro dané směry veličinám $1/N_1a$, $1/N_2b$, $1/N_3c$. Integrovaný obsah píku difrakční stopy tedy zůstává zachován. Průběh interferenční funkce pro různé hodnoty N je zobrazen na obrázku 2.1-3. Jak již bylo řečeno výše, v případě ideálního a nekonečného krystalu by interferenční funkce měla tvar delta funkce.

Příklady závislosti průběhu stop na tvaru difraktujícího objektu jsou uvedeny v [33]. Na tvaru difrakční stopy se podepisuje i řada dalších vlivů, jako je divergentnost primárního svazku, vlastnosti stínítka nebo celková nedokonalost experimentálního vybavení. Všechny tyto vlivy jsou zahrnuty do takzvané přístrojové funkce, jejíž vliv je potřeba uvažovat při zpracování difrakčních obrazců.

V metodě RHEED se jako primární svazek používají elektrony o energii řádově desítek kiloelektronvoltů, které na povrch dopadají pod velmi malým úhlem. Ačkoliv mají elektrony relativně velkou energii, složka vlnového vektoru kolmá na povrch je velmi malá a efektivní hloubka průniku elektronů do vzorku je tedy jen několik málo monovrstev. Hlavní výhodou metody RHEED je její experimentální uspořádání, znázorněné na obrázku 2.1-4, které na rozdíl od většiny metod analýzy povrchů umožňuje sledovat vzorek i během depozice vrstev nebo jiných procesů.



Obrázek 2.1-3 – Interferenční, nebo též Laueho, funkce pro různé hodnoty parametru N. Intenzita píku je úměrná N^2, jeho položířka pak 1/N.



Obrázek 2.1-4 – Schéma experimentálního uspořádání metody RHEED

Povrchová reciproká mříž se velmi liší od objemové. Díky velmi malé hloubce průniku elektronů do vzorku je možné pro metodu RHEED považovat povrch za dvourozměrný. Absence třetího rozměru vede k rozmazání bodů reciproké mříže a vzniku takzvaných reciprokých „tyčí“. Vysoká energie primárních elektronů má za následek velký poloměr Ewaldovy sféry a obraz promítnutý na stínítku je tedy téměř rovinným řezem reciprokou mříží. Pro ideální povrch a ideálně monoenergetický svazek bychom na stínítku pozorovali body rozložené na kružnici. Ve skutečnosti ale vlivem chromatické vady elektronů a nedokonalostí krystalové mříže nejsou Ewaldova sféra ani povrchové reciproké tyče nekonečně tenké a mnohem častěji jsou tedy při difrakci z hladkých povrchů pozorovány difrakční čáry.

Pokud je povrch vzorku dostatečně hrubý, nebo se na něm vyskytují trojrozměrné objekty, jako například ostrůvky, může mít difrakce objemový charakter a na stínítku pak budou pozorovány bodové difrakční stopy. Charakter difrakčního obrazce může být dále ovlivněn uspořádáním takových objektů nebo jejich vzájemnou orientací. Více o vlivu povrchu na charakter difrakčních obrazců je možné najít například v [30].

Na difraktogramu z velmi kvalitního povrchu se také mohou objevit takzvané Kikuchiho linie a pásy. Vytvářejí je elektrony, které prodělaly neelastickou srážku a přišly o část své energie. Některé z těchto elektronů ale i přesto splní Braggovu podmínku a na stínítku pak vytvoří typické zahnuté linie a pásy. I když difrakční stopy při rotaci vzorkem zůstávají na místě a vyhasínají, Kikuchiho linie se hýbou společně s ním a umožňují tak velmi přesnou orientaci krystalu do požadovaného krystalografického směru.

Z difrakčního obrazce je kromě krystalografického uspořádání vzorku možné odečíst i velikost mřížové konstanty. V difrakci platí, že každý bod reciprokého prostoru odpovídá systému rovin v reálném prostoru. Jeho vzdálenost od středu difrakčního obrazce je pak nepřímo úměrná mezirovinné vzdálenosti daného systému

rovin. Vztah mezirovinné vzdálenosti d a velikosti reciprokého vektoru G je dán výrazem:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \tag{2.19}$$

Pokud vezmeme v potaz výraz (2.19) a geometrii experimentu, získáme pro mezirovinnou vzdálenost vztah:

$$d_{hkl} = \frac{L\,\lambda}{|R_{hkl}|} \tag{2.20}$$

kde R_{hkl} je vzdálenost difrakčních stop na stínítku (stopy, lišící se v Millerových indexech o hkl), L je vzdálenost stínítka od vzorku a λ je vlnová délka elektronů. Veličina $L\,\lambda$ se nazývá difrakční konstanta a pro daný přístroj se určuje kalibrací na známém vzorku.

Při vyhodnocování difraktogramu je potřeba nejdříve provést identifikaci stop a přiřadit jim Millerovy indexy hkl. To může být u složitějších difrakčních obrazců velmi náročné a mnohdy vyžadující značné zkušenosti. Difrakční stopy se pak nafitují analytickými funkcemi, čímž se získá jejich přesná poloha a intenzitní průběh. Z polohy stop je pak možné vypočítat jejich vzdálenost. Tato metoda se nazývá subpixelová detekce, jelikož umožňuje dosáhnout přesnosti větší než jeden pixel [34, 35].

Z mezirovinné vzdálenosti známého systému rovin je pak možné vypočítat přímo mřížové konstanty daného materiálu. Tento výpočet je závislý na geometrii mříže. V této práci jsme používali pouze materiály s kubickou nebo tetragonální strukturou. Pro kubickou mříž platí následující vztah mezi mřížovou konstantou a mezirovinnou vzdáleností systému rovin:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{2.21}$$

Tetragonální mříž má dvě hodnoty mřížové konstanty a a c. Vzorec pro jejich vztah k mezirovinné vzdálenosti je proto složitější:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2.22}$$

Jak bylo ukázáno ve vztahu (2.18), velikost difraktujícího objektu má vliv na rozšíření difrakční stopy. Z položířky stopy je tedy možné určit jeho střední velikost v daném směru. Závislost těchto veličin je pro rentgenovou difrakci popsána Scherrerovým vztahem [36], který udává střední velikost difraktujícího krystalu τ jako:

$$\tau = \frac{K\,\lambda}{\beta\,cos\theta} \tag{2.23}$$

kde K je bezrozměrný tvarový faktor, jehož velikost se blíží jedné, λ je vlnová délka primárního záření, β je položířka stopy v radiánech po odečtu přístrojové funkce a θ je Braggův úhel. Přístrojovou funkci dané aparatury je možné určit z difrakčních obrazců velmi kvalitního krystalu.

Pokud položíme tvarový faktor K rovný jedné a uvážíme, že Braggův úhel θ je v metodě RHEED velmi malý, přejde vztah (2.23) na tvar:

$$\tau = \frac{L\,\lambda}{B} \tag{2.24}$$

kde $L\,\lambda$ je difrakční konstanta přístroje a B je rozšíření difrakční stopy na stínítku.

Je potřeba si uvědomit, že Scherrerův vztah udává pouze spodní odhad střední velikosti difraktujících objektů. Rozšíření difrakční stopy totiž může být způsobeno kromě přístrojové funkce a velikostí objektů i řadou dalších vlivů, jako jsou například nehomogenní pnutí a nedokonalosti krystalové mříže, které jsou u velmi malých částic poměrně časté. Dále je třeba vzít v úvahu, že objekty o rozměrech větších než je koherentní délka svazku se budou jevit jako nekonečně velké.

2.2 Fotoelektronová spektroskopie, XPS

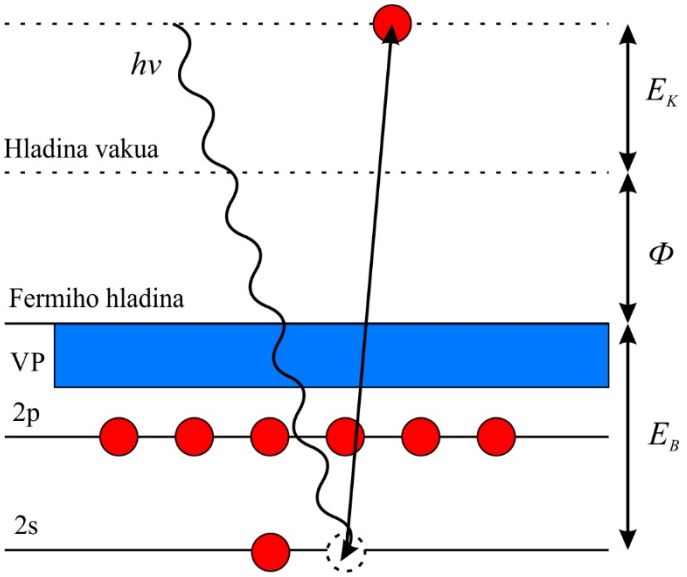
Fotoelektronová spektroskopie je v dnešní době asi nejrozšířenější a nejpoužívanější metodou analýzy povrchů pevných látek, která umožňuje velmi rychlé zjištění chemického složení zkoumaného vzorku. Základem metody je vystavení povrchu vzorku monochromatickému záření. Pokud mají primární fotony dostatečnou energii, větší než výstupní práce zkoumaného materiálu, dojde k vnějšímu fotoefektu, tedy emisi elektronů do okolí [37]. Schéma fotoefektu je graficky znázorněno na obrázku 2.2-1.

Pokud bude svazek monochromatický (všechny primární fotony budou mít stejnou energii), pak lze předpokládat, že každý excitovaný elektron získá energii primárních fotonů $h\nu$. Pokud zanedbáme neelastické srážky elektronu během jeho cesty k povrchu vzorku, přijde o část své energie až překonáním výstupní práce, tedy výstupem ze vzorku a únikem do vakua. Kinetická energie elektronu E_K je pak po výstupu do vakua dána vztahem:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \tag{2.25}$$

kde $h\nu$ je energie primárního fotonu, E_B je vazebná energie elektronu v atomu zkoumané látky a ϕ je výstupní práce vzorku.

Ačkoliv je kinetická energie fotoelektronu přesně definovaná, pro zjištění vazebné energie bychom potřebovali znát výstupní práci vzorku. Ta ale může záviset



Obrázek 2.2-1 – Schematické znázornění vnějšího fotoefektu

na mnoha faktorech. Vlivem adsorpce se například může měnit v závislosti na poloze výstupního bodu na vzorku a na čase. Její zjištění je tedy značně komplikované. Elektron je ale na své cestě od povrchu vzorku do analyzátoru urychlen, nebo naopak zpomalen, kontaktním rozdílem potenciálů, který odpovídá rozdílu výstupních prací vzorku a analyzátoru. Vazebná energie E_B je potom dána vztahem:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_A \tag{2.26}$$

kde ϕ_A je výstupní práce analyzátoru. Ta je typická pro daný analyzátor a je potřeba ji zjistit kalibrací, například měřením Fermiho energie na zlaté fólii.

Právě vazebná energie elektronů v látce je předmětem zkoumání fotoelektronové spektroskopie. Energetické uspořádání hladin elektronového obalu je totiž unikátní pro každý prvek. Také je ovlivněno okolím atomu - vznik chemických vazeb, bimetalické interakce, přenos náboje a další vlivy se projevují jako změny vazebné energie. Tyto změny jsou charakteristické pro různé chemické sloučeniny nebo interakce mezi prvky a umožňují tak s velmi vysokou přesností určit nejenom prvkové složení vzorku, ale také chemický stav atomů.

Vazebná energie elektronu ve slupce k elektronového obalu atomu je dána vztahem:

$$E_{B(k)} = \varepsilon_k - \Delta\varepsilon_{relax} - \Delta\varepsilon_{rel} - \Delta\varepsilon_{kor} \tag{2.27}$$

kde ε_k je orbitální energie elektronu, $\Delta\varepsilon_{relax}$ je relaxační energie, která vyjadřuje reakci N-1 elektronů na odstranění jednoho elektronu, $\Delta\varepsilon_{rel}$ je relativistická korekce a $\Delta\varepsilon_{kor}$ je korelační energie (změny energie označené jako Δ jsou na sobě navzájem závislé).

Korelační energie a relativistická energie se většinou zanedbávají, ale relaxační energie může mít značný vliv na výslednou kinetickou energii elektronu. Emise elektronů totiž uvádí vzorek do nerovnovážného stavu. Vzorek se nabíjí kladným nábojem a elektron, který ho opouští, přitahuje zpět. Ten se pak jeví na vyšší vazebné energii. Vzniklá díra navíc může rekombinovat s jiným elektronem a změnit tak elektronovou strukturu atomu, což vede ke vzniku takzvaných satelitních píků.

Na obrázku 2.2-2 je ukázán příklad širokého fotoelektronového spektra mědi. Jednotlivé energetické hladiny atomového obalu se ve změřeném spektru projevují

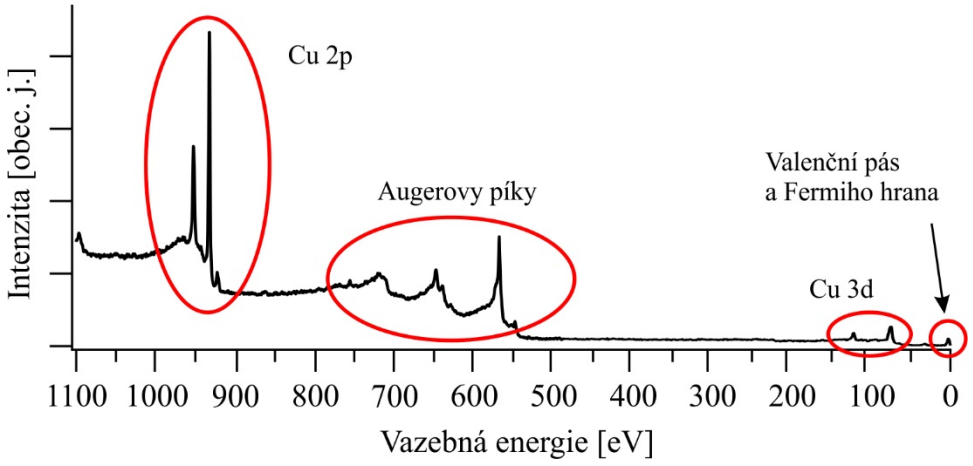
jako maxima (takzvané „píky“) na dané vazebné energii. Některé hladiny se ale ve spektru objevuje v podobě dvou píků (takzvané „dublety“). Původem tohoto jevu je skládání magnetických polí, které vznikají vlivem pohybu elektronů kolem jádra. Ke štěpení elektronové hladiny tak dochází už v základním stavu a nejedná se tedy o projev fotoemise.

Ve fotoelektronové spektroskopii se vnitřní hladiny atomů označují nl_j. Kde n je hlavní kvantové číslo, l je moment hybnost a j je dáno vztahem:

$$j = |l + s| \tag{2.28}$$

kde s je spinový orbitální moment který nabývá hodnot ± ½. Vlivem tohoto momentu všechny hladiny kromě s hladin (kde l je rovno 0) vytváří dublety. Tento jev se nazývá spin-orbitální štěpení hladin. Oba píky v dubletu mají specifický poměr intenzit, který závisí na degeneraci daného spinového stavu, tedy počtu kombinací momentů, které mohou vytvořit hodnotu výsledného momentu j.

Kromě charakteristických píků jednotlivých hladin se ve fotoelektronovém spektru objevují také vedlejší maxima vzniklá dalšími procesy ve zkoumaném vzorku. Jsou to například Augerovy píky vzniklé Augerovým přechodem, píky charakteristických ztrát vzniklých cestou fotoelektronu k povrchu nebo emise valenčních elektronů do nezaplněných stavů. Více informací o těchto jevech je uvedeno například v [38, 39]. Pozadí spektra je pak tvořeno elektrony, které při výstupu z látky prodělají jednu nebo více neelastických interakcí a ztratí tak část svojí energie. Před vyhodnocením samotného spektra je toto pozadí potřeba odečíst. Na to existuje několik metod – lineární, Tougaardova nebo Shirleyho.



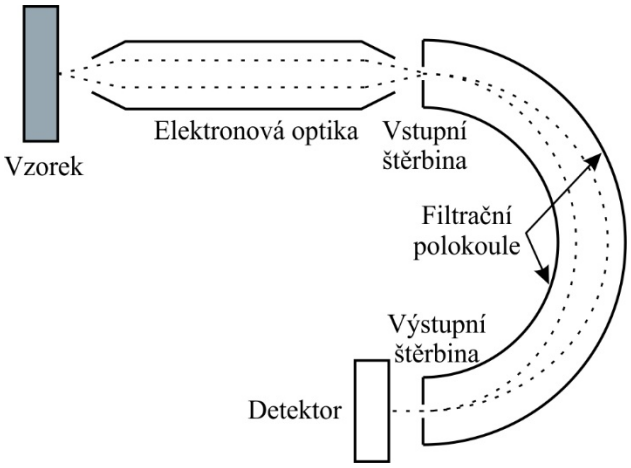
Obrázek 2.2-2 – Široké spektrum čistého povrchu mědi

Neelastickým rozptylem elektronů v látce je určena povrchovost metod fotoelektronové spektroskopie. Ačkoliv primární záření může pronikat i poměrně hluboko do vzorku (až několik μm), informační hloubka je dána střední neelastickou volnou dráhou elektronů v látce. Tato veličina je závislá jak na materiálu vzorku, tak na energii signálních elektronů [40].

Fotoelektronová spektroskopie se začala prosazovat ve druhé polovině dvacátého století spolu s rozvojem elektroniky a vakuové techniky [41]. V běžné laboratorní praxi je dnes nejpoužívanější metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie XPS, tedy X-ray Photoelectron Spectroscopy. Jako zdroj primárního záření používá rentgenovou lampu pracující na principu zpětné fotoemise, která produkuje fotoelektrony s energií řádově jednotky keV, a hodí se tak zejména pro studium vnitřních elektronových hladin.

Po emisi z povrchu vzorku do vakua jsou elektrony snímány elektronovým analyzátorem. V dnešní době se používají už téměř výhradně hemisférické analyzátory, jejichž schéma je uvedeno na obrázku 2.2-3. Vstupní elektronová optika analyzátoru elektrony zbrzdí, nebo naopak urychlí, na nastavenou energii a fokusuje je na vstupní štěrbinu analyzátoru, kterou elektrony vletí mezi dvě polokoule, mezi kterými je radiální elektrostatické pole. Napětím mezi těmito polokoulemi se zvolí kinetická energie elektronů, které proletí až na výstupní štěrbinu, za kterou se nachází detektor. Jedná se buďto o několik kanálkových násobičů nebo kanálkovou destičku. Tím je umožněno měření několika energií najednou a zrychlení celého experimentu.

Uspořádání analyzátoru umožňuje v principu dva módy měření. Prvním je mód FRR (Fixed Retarding Ratio), kdy se na vstupní optiku nastaví konstantní brzdné napětí a filtrování energií provádí polokoule. Výhodou tohoto módu je konstantní



Obrázek 2.2-3 – Schéma energetického analyzátoru

vstupní prostorový úhel analyzátoru a tedy i oblast měření na vzorku. Druhým, a v praxi používanějším, módem je FAT (Fixed Analyzer Transmission), kdy se nastaví konstantní napětí mezi polokoulemi a vstupní optika pak mění kinetickou energii vstupujících elektronů. Výhodou tohoto módu je konstantní rozlišení v celém měřeném spektru.

Metoda XPS se dá použít nejenom ke kvalitativní, ale také ke kvantitativní analýze vzorku. Za předpokladu, že je vzorek homogenní a rovnoměrně osvětlený, můžeme intenzitu signálu I, tedy fotoelektrický proud, pro jednotlivé píky atomu A vyjádřit vztahem:

$$I_A = \sigma_A(h\nu) \cdot L_A(\gamma) \cdot T(E_k) \cdot \lambda(E_k) \cdot n_A \cdot cos\theta \tag{2.29}$$

kde $\sigma_A(h\nu)$ je účinný průřez fotoionizace hladiny atomu pro energii $h\nu$, $L_A(\gamma)$ je úhlová asymetrie fotoemise, $T(E_k)$ je transmisní funkce analyzátoru, $\lambda(E_k)$ je střední volná dráha elektronu, n_A je koncentrace prvku A, a θ je výstupní úhel elektronů. Výpočet koncentrace prvku ve směsi podle vztahu (2.29) je ale zbytečně složitý. Používá se proto takzvaná metoda standardů, podle které se koncentrace vyjádří jako:

$$n_A = \frac{I_A}{I_A^0} \tag{2.30}$$

kde I_A^0 je intenzita signálu ze vzorku čistého prvku A (standart). Protože takový standart nemusí být vždy dostupný (například pro plynné prvky jako kyslík nebo dusík), používají se v praxi takzvané faktory citlivosti [39]. Chyba takto určené koncentrace ale může dosáhnout i desítek procent.

Druhou možností kvantitativní analýzy metodou XPS je odhad tloušťky d deponované vrstvy materiálu. Při rovnoměrném pokrytí substrátu depozitem se dá použít předpoklad exponenciálního útlumu signálu ve vrstvě:

$$d = -\lambda_D \cdot cos\theta \cdot ln\left(\frac{I_S^d}{I_S^0}\right) \tag{2.31}$$

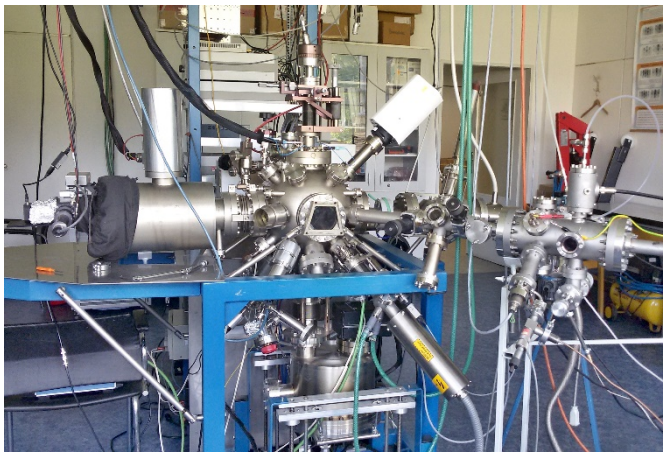
kde λ_D je střední volná dráha elektronů zkoumané hladiny substrátu v depozitu, θ je výstupní úhel elektronů měřený od normály povrchu, I_S^d a I_S^0 jsou intenzity signálů zvolené hladiny substrátu po, resp. před depozicí vrstvy. Hlavní předpoklad tohoto vztahu (rovnoměrné pokrytí substrátu depozitem) ale bývá málokdy splněn. Určení tloušťky vrstvy je tedy spíše orientační.

3 Experimentální část

Většina výsledků této diplomové práce byla získána na aparatuře RHEED ve skupině Fyziky povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Část výsledků pak byla změřena v laboratoři High Energy Ion Laboratory, ve skupině Optical and Electronic Materials Unit, National Institute for Material Science, v japonské Tsukubě. Tato kapitola obsahuje popis obou aparatur použitých při měření.

3.1 Aparatura RHEED

Aparatura RHEED se nachází ve skupině Fyziky povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu, Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Schéma aparatury je znázorněno na obrázku 3.1-2. Hlavní komora aparatury je čerpána titanovou iontovou vývěvou s čerpací rychlostí 400 l/s. Elektronové dělo pro metodu RHEED je pak diferenciálně čerpáno menší titanovou iontovou vývěvou s rychlostí 20 l/s. Mezní tlak hlavní komory je zhruba 1×10^{-8} Pa. Pro vkládání vzorků slouží přípravná komora čerpaná kombinací rotační scroll vývěvy a turbomolekulární pumpy s mezním tlakem zhruba 5×10^{-6} Pa. Přípravná komora je vybavena iontovým dělem pro čištění vzorků a magnetickým transferem pro posun vzorků do hlavní komory. Mezi přípravnou a hlavní komorou se nachází zásobník, do kterého je možné současně umístit až tři různé vzorky.

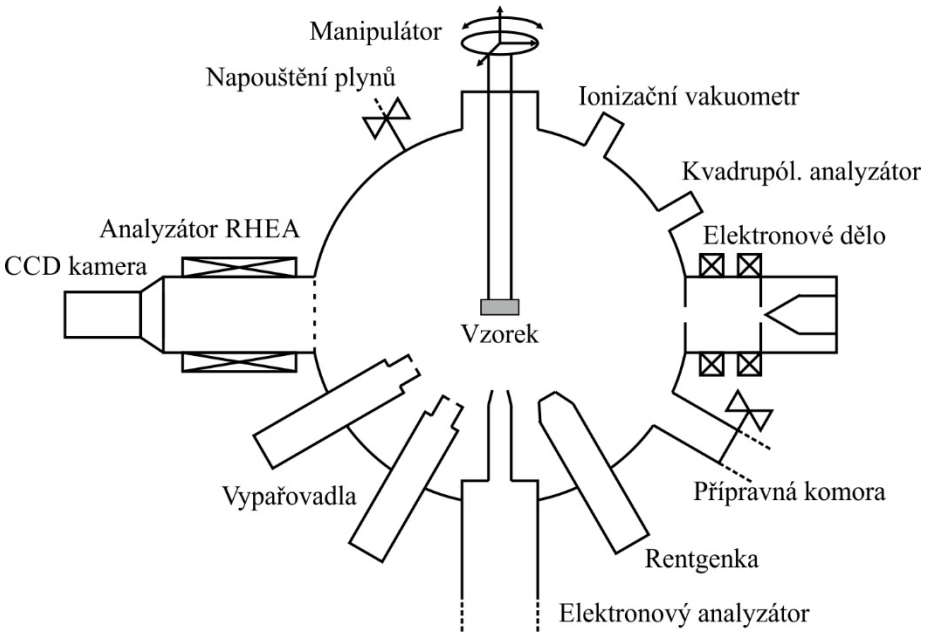


Obrázek 3.1-1 – Aparatura RHEED

Držák vzorku v hlavní komoře umožňuje posuv ve všech třech osách a rotaci kolem vertikální osy. Také umožňuje náklon o malý úhel, čímž se dá měnit úhel dopadu primárního elektronového svazku na vzorek. Dále je držák vybaven ohřevem vzorku na bázi elektronového bombardu umožňujícím ohřev až na teplotu 1000°C. Měření teploty zajišťuje infračervený pyrometr Raytek Marathon MM MTS pracující na vlnové délce záření 3,9 μm. Umožňuje měření teplot v rozsahu 250 – 1100°C. Pyrometr je zkalibrovaný pomocí termočlánku chromel–alumel.

Pro přípravu tenkých vrstev je aparatura ve spodní části vybavena pěti vypařovadly. Je možné instalovat různé typy vypařovadel pro depozici různých materiálů. V jedné z těchto pozic se nachází výměnný systém, který umožňuje manipulaci s vypařovadlem bez narušení vakua v hlavní komoře. Pro reaktivní vypařování je v horní části aparatury umístěn systém napouštění plynů se dvěma zásobníky a dále ionizační vakuometr AIG17G od firmy Arun Microelectronics a kvadrupólový hmotnostní analyzátor Prisma QME200 od firmy Balzers.

Ve spodní části aparatury je dále umístěn rentgenový zdroj XR50 od firmy Specs, GmbH, pro měření metodou XPS. Obsahuje hliníkovou i hořčíkovou anodu a umožňuje tak měření s použitím fotonů o dvou různých energiích. Data pro disertační práci byla měřena s použitím spektrální čáry Al K_α o energii 1486,6 eV a s položířkou čáry 0,85 eV. Pro měření fotoelektronových spekter slouží hemisférický analyzátor HA–100 od firmy VSW. Jedná se o disperzní analyzátor se středním poloměrem 100 mm vybavený šestnácti kanálovým snímáním. Je schopný měřit v energetickém rozsahu 0 – 2000 eV a v obou módech měření FAT a FRR. Analyzátor je vybaven



Obrázek 3.1-2 – Schéma aparatury RHEED

posuvem ve vertikálním směru, čímž je možné nastavit optimální vzdálenost optiky analyzátoru od vzorku.

Hlavní součástí aparatury, podle které je také pojmenována, je elektronové dělo pro měření metodami RHEED, RHEELS (Reflection High-Energy Electron Loss Spectroscopy) a AES-RHEED (Auger Electron Spectroscopy-RHEED). Energie svazku primárních elektronů je nastavitelná v rozmezí 0 – 30 keV. Přesné zaměření a fokusaci svazku zajišťuje elektronová optika skládající se z fokusačních a vychylovacích cívek umístěných před dělem. Ty jsou ovládané precizními proudovými zdroji s teplotní kompenzací.

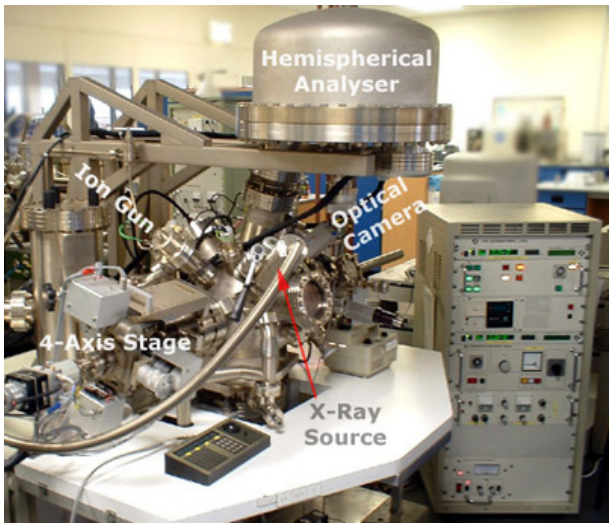
Naproti elektronovému dělu se nachází elektronová optika analyzátoru RHEA–100. Skládá se z fokusační a retardační optiky, brzdné mřížky a fluorescenčního stínítka. Elektronová optika transformuje rozbíhavé difraktované svazky na paralelní a odfiltruje z obrazu část neelasticky rozptýlených elektronů. Analyzátor dále umožňuje měření RHEELS spekter. Difrakční obrazce jsou snímány digitální kamerou Sumix SMX 150.

3.2 High Energy Ion Laboratory

Aparatura v japonské Tsukubě se skládá z několika samostatných komor pro vkládání vzorků, jejich přípravu, měření metodou XPS a kombinované komory RHEED / MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source). Všechny komory byly spojené tunely umožňujícími transfer vzorku bez narušení vakua. Celý systém je čerpán soustavou turbomolekulárních vývěv a dosahuje mezního tlaku zhruba 1×10^{-8} Pa.

XPS spektra byla měřena pomocí komerčně dostupného měřícího systému Escalab 200-X dodaného firmou VG Scientific. Data pro disertační práci zde byla měřena s použitím spektrální čáry Al K_α o energii 1486,6 eV. Komora je ukázána na obrázku 3.2-1.

Kombinovaná aparatura MEBES / RHEED se skládá z manipulátoru umožňujícího posuv vzorku ve všech třech osách, rotaci kolem osy kolmé k povrchu vzorku a náklon vzorku o malý úhel. Vzorek je ohříván elektronovým bombardem a měření teploty je zajištěno termočlánkem. Pro měření elektronové difrakce je komora vybavena elektronovým dělem pracujícím na energii 15 keV a fluorescenčním stínítkem, z něhož jsou difraktogramy snímány pomocí digitálního fotoaparátu. Komora je dále vybavena trojicí vypařovadel pro depozici kovových materiálů a systémem pro napouštění plynů včetně ohmicky ohřívané mřížky sloužící pro štěpení molekul plynů.



Obrázek 3.2-1 – Komora pro měření XPS

4 Výsledky

V této kapitole jsou prezentovány výsledky všech experimentů provedených během doktorského studia. Tématem první části kapitoly je studium růstu modelových epitaxních vrstev oxidu ceru s různou povrchovou orientací na monokrystalech mědi s povrchovými rovinami (111) a (110).

Tématem druhé části této kapitoly je studium interakce ceru s cínem a vznik jejich směsného oxidu v modelových systémech. Nejprve jsme studovali interakci kovového cínu s epitaxní vrstvou oxidu ceru s povrchovou rovinnou (111). Dále byl zkoumán vznik směsného oxidu v inverzním systému, tedy interakce kovového ceru s epitaxní vrstvou oxidu cínu s povrchovou rovinnou (110).

V závěrečné třetí části kapitoly jsou pak prezentovány výsledky studia interakce palladia s epitaxními vrstvami oxidů ceru a cínu a jejich porovnání.

4.1 Studium modelových systémů oxidu ceru

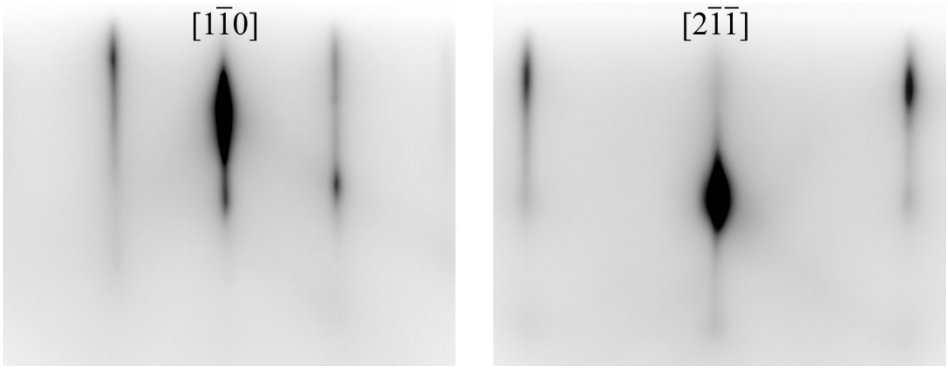
Jako substrát pro tyto experimenty sloužily měděné monokrystaly o průměru 10 mm a tloušťce 2 mm dodané firmou MaTeck. Povrch krystalů byl tvořen krystalografickými rovinami (111) a (110), s odklonem menším než 0,1°. Vzorky byly před každým experimentem čištěny iontovým bombardem ionty Ar^+ s proudovou hustotou zhruba 1 μAcm^{-2} po dobu 1,5 hodiny. Po čištění nebyly na povrchu vzorku detekovatelné žádné nečistoty. Poté byly vzorky ohřívány v UHV po dobu 1,5 hodiny při teplotě 630°C, čímž bylo dosaženo opětovné rekrystalizace povrchu.

Kovový cer byl na měděný substrát napařován z molybdenového kelímku v kyslíkové atmosféře při tlaku 5 x 10^{-5} Pa, pokud není v textu uvedeno jinak. Tloušťka deponované vrstvy byla odhadována metodou XPS z relativního útlumu signálu hladiny Cu 2p. Střední volná dráha elektronů v oxidu ceru je při této energii 11,8 Å. Z tloušťky vrstvy a doby depozice pak byla vypočtena depoziční rychlost 0,5 Å za minutu. Vrstvy jsme deponovali touto rychlostí, pokud není v textu uvedeno jinak.

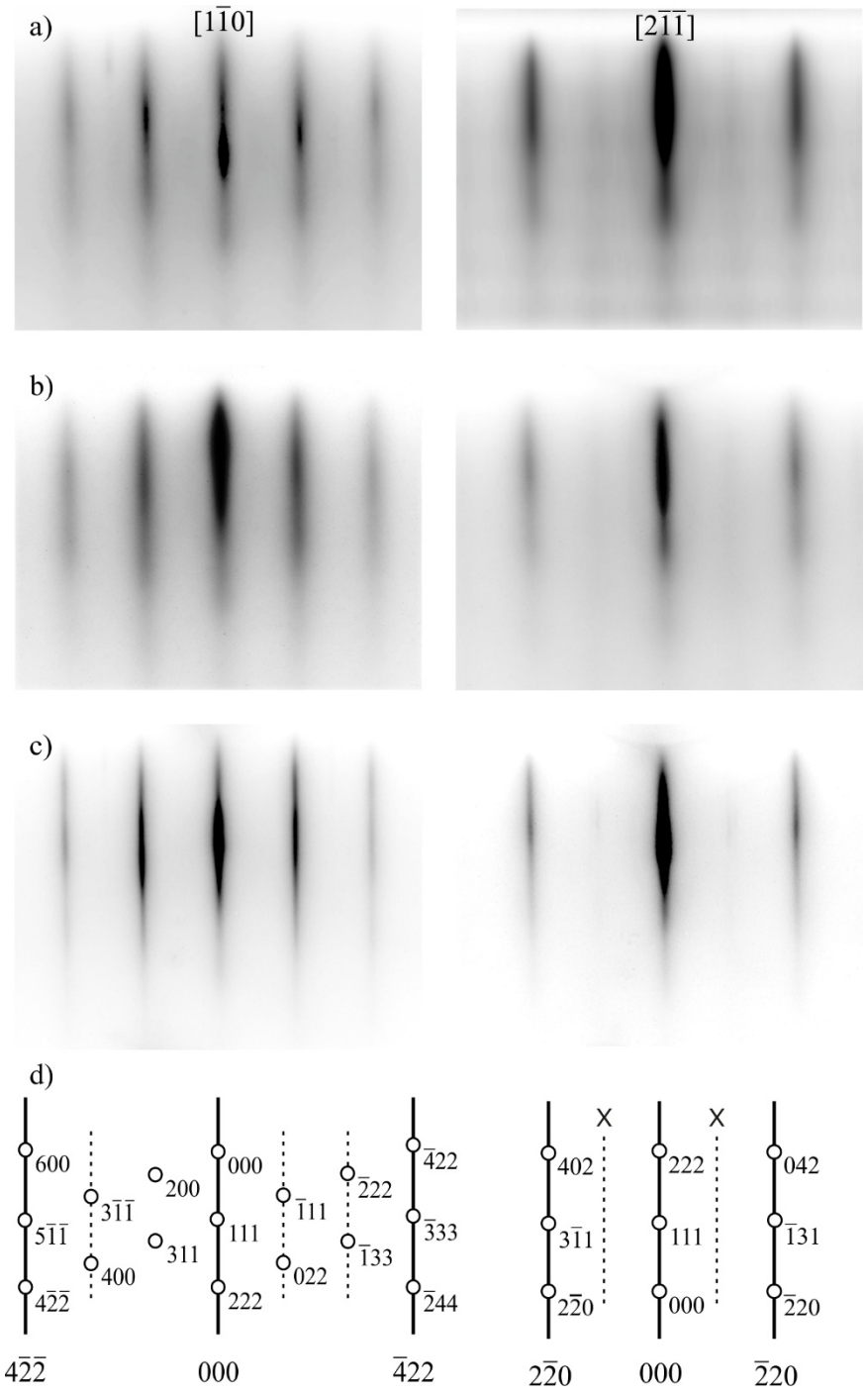
4.1.1 Růst vrstev CeO_2 na povrchu Cu (111)

Na obrázku 4.1.1-1 jsou ukázány difraktogramy čistého povrchu mědi (111) ve dvou význačných krystalografických směrech - $[1\bar{1}0]$ a $[2\bar{1}\bar{1}]$. Vzdálenost difrakčních stop odpovídá povrchu mědi Cu (111). Přítomnost Kikuchiho linií ukazuje na jeho vysokou kvalitu.

Připravili jsme celkem tři vzorky vrstev oxidu ceru, každý při jiné teplotě substrátu během depozice - při pokojové teplotě (RT – „room temperature“) a při teplotách 300°C a 450°C. Tloušťka deponované vrstvy oxidu ceru odpovídala vždy zhruba 15 Å, tedy asi pěti monovrstvám vzhledem ke směru [111] oxidu ceru. Pro oxid ceru se monovrstvou ve směru [111] rozumí trojvrstva O-Ce-O. XPS spektra všech vzorků byla kvalitativně stejná. Ve spektrech hladiny Ce 3d se nacházely tři dublety patřící jednotlivým koncovým stavům Ce^{4+} [42]. Spektrum O 1s se skládalo pouze z jednoho píku ležícího na vazebné energii 529,4 eV. To znamená, že vrstvy oxidu ceru byly plně stechiometrické CeO_2.



Obrázek 4.1.1-1 - Difraktogramy čistého povrchu Cu (111) ve dvou význačných krystalografických směrech. Difraktogramy se opakovaly vždy po 60° při rotaci vzorku kolem osy kolmé k povrchu.



Obrázek 4.1.1-2 - Difraktogramy epitaxních vrstev CeO_2 (111) připravených při a) pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C, c) při teplotě 450°C a d) jejich interpretace. Difraktogramy byly změřeny v krystalografických směrech substrátu [1$\bar{1}$0] a [2$\bar{1}\bar{1}$]. Přerušované čáry v interpretaci ze směru [1$\bar{1}$0] patří bodům ležícím mimo rovinu povrchu. Stopy ve směru [2$\bar{1}\bar{1}$] označené X odpovídají dvojité difrakce.

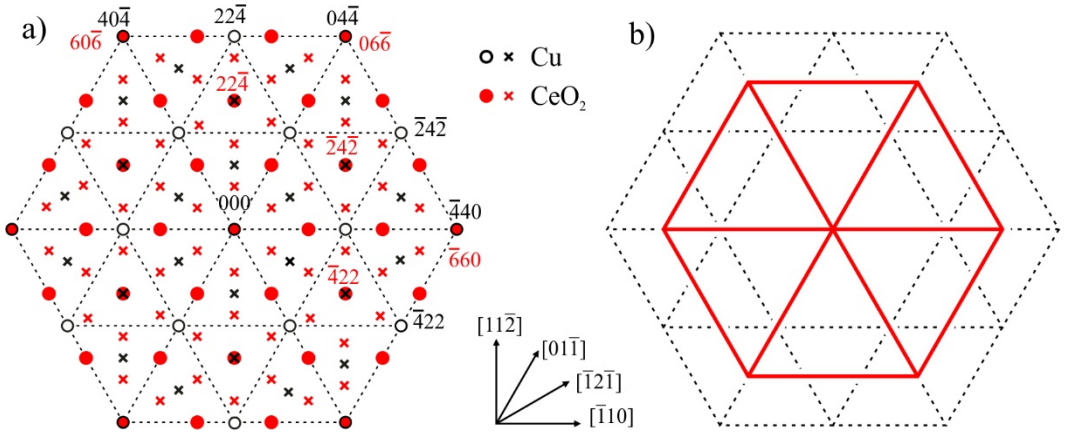
Difraktogramy získané po jednotlivých depozicích oxidu ceru jsou včetně své interpretace ukázány na obrázku 4.1.1-2. Difrakce byly pozorovány ve dvou význačných krystalografických směrech měděného substrátu – [1$\bar{1}$0] a [2$\bar{1}\bar{1}$]

a opakovaly se vždy po 60° při rotaci vzorku kolem osy kolmé k povrchu. Ve všech případech se difraktogramy skládaly z ostrých čar kolmých k rovině povrchu, což ukazuje na růst hladké 2D vrstvy, a odpovídaly povrchové rovině (111) kubické plošně centrované mříže (FCC) oxidu ceru s fluoritovou strukturou. Stopy pozorované ve směru $[2\bar{1}\bar{1}]$ označené symbolem X jsou dvojité difrakce vznikající tak, že intenzivní svazek elektronů je po průchodu vrstvou oxidu ceru rozptýlen měděným substrátem a následně znovu difraktuje na vrstvě oxidu. Tento jev není pozorován ve směru $[1\bar{1}0]$, protože dvakrát rozptýlené stopy se nacházejí na stejné pozici jako stopy z přímé difrakce na vrstvě oxidu.

Model reciprokého prostoru při pohledu kolmo na povrch vzorku odpovídající výše uvedené interpretaci je znázorněn na obrázku 4.1.1-3a. Z obrázku je vidět velmi dobrý soulad reciprokých mříží mědi a oxidu ceru. Vzájemná orientace mříží oxidu ceru a mědi je pak popsána pomocí následujících epitaxních parametrů:

$$CeO_2\ (111) \parallel Cu\ (111)$$
$$CeO_2\ [1\bar{1}0] \parallel Cu\ [1\bar{1}0]$$

Model mříží mědi a oxidu ceru v reálném prostoru, který odpovídá těmto epitaxním parametrům, je uveden na obrázku 4.1.1-3b. Z obrázku je opět patrný velmi dobrý soulad obou struktur. Teoretická hodnota akomodačního parametru, podíl



Obrázek 4.1.1-3 – Model epitaxního systému CeO_2 (111)/Cu (111) v a) reciprokém a b) přímém prostoru. Černé body v obrázku a) patří mědi a červené oxidu ceru. Kulaté body odpovídají stopám ležícím v reciproké rovině (111). Křížky představují projekci dalších difrakčních stop do této roviny. Černá mříž v obrázku b) patří mědi, červená mříž oxidu ceru.

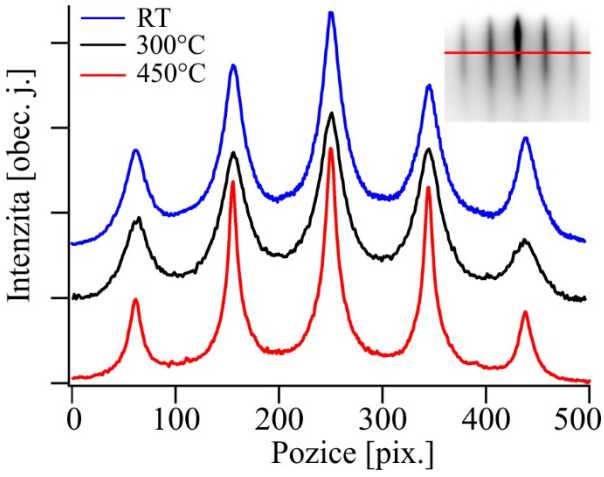
Depoziční teplota	Střední velikost
RT	6 nm
300°C	8 nm
450°C	18 nm

Tabulka 1 – Střední velikosti ostrůvků vrstvy oxidu ceru připravených při různých teplotách substrátu.

vzdáleností nejbližších bodů mříže substrátu a depozitu v jednotlivých směrech vypočtený z objemových hodnot mřížových konstant, je 1,5 v obou význačných krystalografických směrech měděného substrátu.

Difraktogramy ze všech třech vzorků se lišily pouze intenzitami stop a difúzního pozadí. Epitaxní parametry a struktura systému tedy nejsou závislé na teplotě. Na druhou stranu, se zvyšující se teplotou substrátu při depozici je vidět pokles intenzity difúzního pozadí a zužování difrakčních stop oxidu ceru. Oba tyto jevy jsou vidět na liniových profilech difraktogramů na obrázku 4.1.1-4. V tabulce 1 jsou uvedeny střední hodnoty velikosti teras oxidu ceru vypočítané pro všechny vzorky z pološířek difrakčních stop. Je vidět, že střední velikost teras roste spolu s depoziční teplotou, což souhlasí s pozorováními provedenými pomocí metody STM [43].

Měřením vzdálenosti difrakčních stop byla u všech vzorků určena mřížová konstanta oxidu ceru ve směru rovnoběžném s povrchem jako $a_{\parallel}$ = 5,31 Å. Tato hodnota je zhruba o 1,5 % menší než objemová hodnota a = 5,41 Å [44]. Díky velmi dobrému akomodačnímu parametru mříží mědi a oxidu ceru zdánlivě není důvod pro takovou kompresi mřížové konstanty.

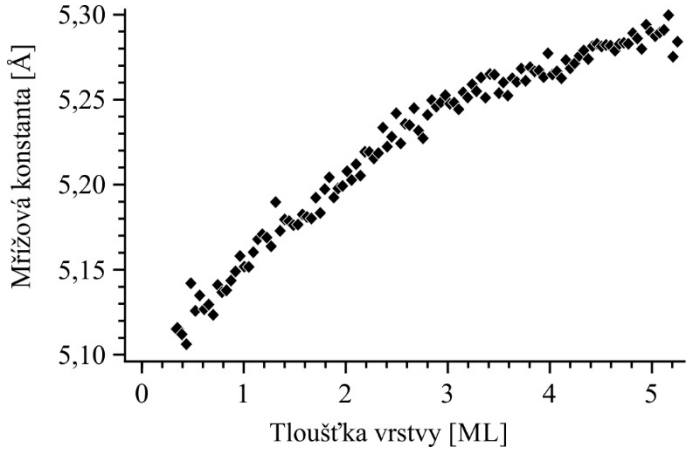


Obrázek 4.1.1-4 – Liniové profily difraktogramů vrstvy oxidu ceru změřených po depozicích a) za pokojové teploty, b) při teplotě 300°C a c) při teplotě 450°C.

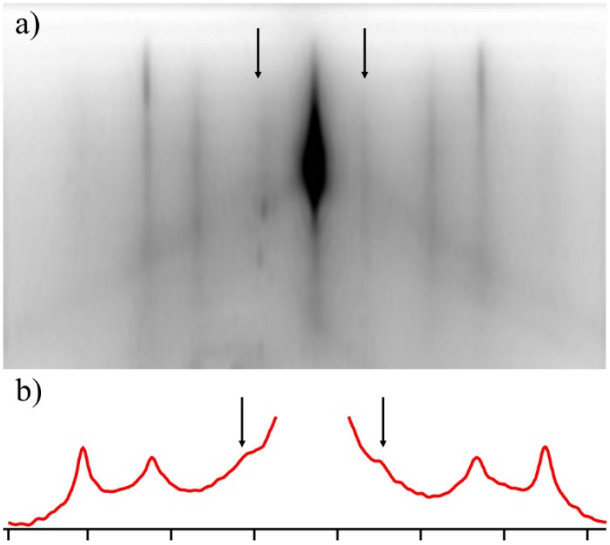
Unikátní vlastností metody RHEED je možnost pozorovat rostoucí vrstvy *in-vivo* přímo během depozice. Tuto vlastnost jsme využili pro pozorování vývoje velikosti mřížové konstanty oxidu ceru během depozice při teplotě substrátu 300°C. Výsledný vývoj je uveden na obrázku 4.1.1-5. Ukazuje se, že mřížová konstanta první monovrstvy oxidu ceru je zhruba 5,1 Å. Stejný efekt byl pozorován i při depozicích za pokojové teploty a při 450°C.

Vysvětlením tohoto jevu je interakce atomů kyslíku a mědi na rozhraní mědi a oxidu ceru. V krystalografickém směru [111] je mříž oxidu ceru trojvrstvami atomů O-Ce-O. Rozhraní mědi a oxidu ceru je tedy v našem případě tvořeno atomy kyslíku. Teoretické výpočty metodou DFT ukazují, že díky silné vzájemné interakci se tyto atomy kyslíku naváží na měď a následně dojde k přerozdělení náboje mezi těmito atomy. Atomy ceru v první monovrstvě jsou tedy ve stavu Ce^{3+} [45]. Změna oxidačního stavu a přenos náboje mají za následek kompresi mříže. Tento jev se projevuje pouze v první monovrstvě a všechny následující vrstvy se postupně přibližují objemové hodnotě mřížové konstanty.

Na obrázku 4.1.1-6 je difraktogram pocházející z jedné monovrstvy oxidu ceru připravené při teplotě 300°C. Blízko centrální stopy se nacházejí další stopy, které odpovídají struktuře s mřížovou konstantou přibližně 15 Å, a je tedy možné je přiřadit povrchové rekonstrukci. Ve skutečnosti tyto difrakční stopy pocházejí z moaré struktury, která vzniká díky malému nesouladu mřížových konstant jednotlivých monovrstev oxidu ceru a má charakter zvlnění povrchu. Změřená hodnota velikosti moaré struktury odpovídá hodnotě pozorované na tenkých vrstvách oxidu ceru zkoumaných metodou STM [46].



Obrázek 4.1.1-5 - Vývoj mřížové konstanty CeO_2 během depozice při teplotě 300°C. Stejný efekt byl pozorovaný i při depozicích při pokojové teplotě a 450°C.



Obrázek 4.1.1-6 – a) difraktogram zhruba jedné monovrstvy oxidu ceru deponované při teplotě 300°C a b) jeho liniový profil v horizontálním směru. Difraktogram byl změřen v krystalografickém směru $[1\bar{1}0]$ měděného substrátu. Stopy patřící moaré struktuře jsou vyznačeny šipkou.

V tomto experimentu jsme metodou RHEED prozkoumali růst epitaxní vrstvy oxidu ceru na povrchu mědi (111) při různých teplotách podložky. Difrakce ukazuje, že oxid ceru roste nezávisle na teplotě s rovinou (111) rovnoběžnou se substrátem. Laterální velikost plochých ostrůvků oxidu se zvyšuje spolu s teplotou, což souhlasí s měřeními metodou STM. Dále se ukazuje, že velikost mřížové konstanty vrstvy oxidu je závislá na množství deponovaného materiálu, což také souhlasí s výsledky pozorování metodou STM.

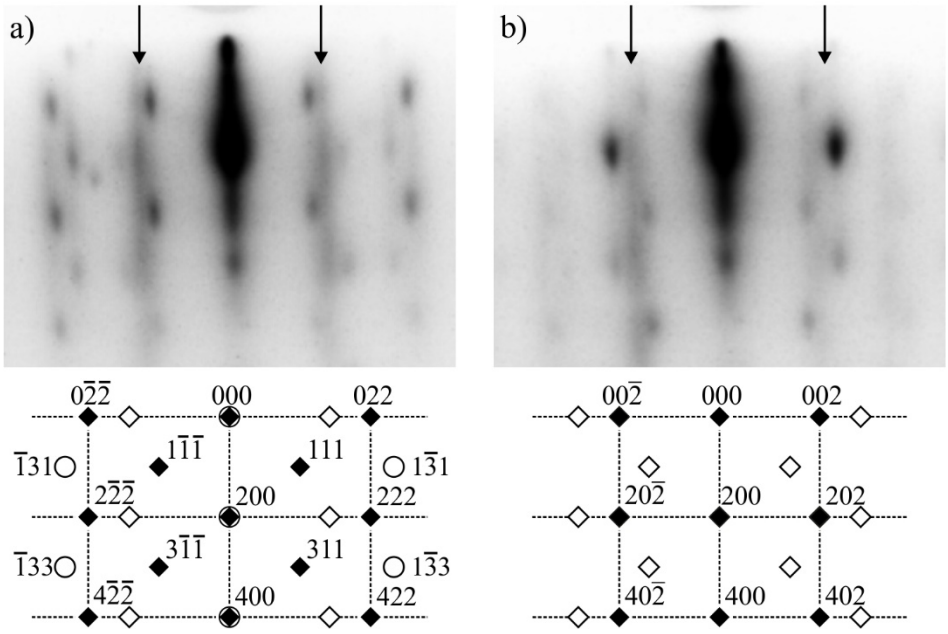
Protože povrch reálných katalyzátorů je velmi složitý a skládá se z mnoha krystalografických rovin, je vhodné provádět modelové studie těchto katalyzátorů i na dalších površích. Růstu epitaxních vrstev oxidu ceru s jinou povrchovou orientací než (111) se dá dosáhnout laděním depozičních parametrů, jako jsou například depoziční rychlost ceru a tlak kyslíku během depozice.

Růstu odlišné orientace vrstvy oxidu ceru jsme dosáhli depozicí za proměnlivé teploty podložky. První monovrstva oxidu ceru byla deponována za pokojové teploty. Nižší teplotou se dosáhlo menší pohyblivosti atomů ceru a tedy vzniku většího počtu nukleačních center. Poté byla během depozice plynule zvyšována teplota substrátu na 450°C, čímž by se pro změnu mělo dosáhnout větší uspořádanosti a hladkosti vrstvy. Tento postup jsme aplikovali při stejné depoziční rychlosti ceru a tlaku kyslíku jako v přechozím experimentu.

Růst celé vrstvy jsme v průběhu depozice sledovali *„in-vivo“* metodou RHEED. Zpočátku, při depozici první monovrstvy za pokojové teploty, jsme podle očekávání pozorovali vznik slabých difrakčních čar patřících vrstvě oxidu ceru s povrchovou rovinnou (111). Po zapnutí ohřevu se vývoj těchto čar zastavil a v difraktogramu se objevily nové bodové stopy vznikající difrakcí na trojrozměrných ostrůvcích. Tyto stopy se pak během dalšího průběhu depozice stávaly postupně intenzivnější a užší.

XPS spektra hladin Ce 3d a O 1s změřená po depozici se shodovala se spektry změřenými v předchozím experimentu a odpovídala plně stechiometrickému CeO_2.

Na obrázku 4.1.1-7 jsou zobrazeny difraktogramy získané po depozici vrstvy v krystalografických směrech měděného substrátu $[1\bar{1}0]$ a $[3\bar{2}\bar{1}]$ spolu se svou interpretací. Difraktogramy se při rotaci vzorkem kolem osy kolmé k povrchu opakovaly vždy po třiceti stupních. Ve význačných krystalografických směrech měděného substrátu $[1\bar{1}0]$ a $[2\bar{1}\bar{1}]$ jsme tedy pozorovali stejné difraktogramy. Směr $[3\bar{2}\bar{1}]$ leží uprostřed mezi těmito směry a s oběma svírá úhel 15°.



Obrázek 4.1.1-7 – Difraktogramy získané po depozici vrstvy CeO_2 za proměnné teploty v krystalografických směrech substrátu a) $[1\bar{1}0]$ a b) $[3\bar{2}\bar{1}]$, spolu se svou interpretací. Oba difraktogramy se skládají ze stop patřících reciprokým rovinám (100) a (110). Interpretována je vždy pouze silnější sada stop označená plnými čtverci. Slabší sada stop, označená prázdnými čtverci, je interpretována vždy na protějším obrázku. Kruhové stopy v a) patří reciproké rovině (310). Čáry označené šipkou patří tenké vrstvě CeO_2 (111).

Oba difraktogramy se skládají ze slabých čar vznikajících difrakcí na tenké vrstvě oxidu ceru s povrchovou rovinnou (111) a bodových stop vzniklých transmisní difrakcí na malých trojrozměrných ostrůvcích. Bodové stopy je možné přiřadit reciprokým rovinám (100), (110) a (310) oxidu ceru se společným směrem [100] kolmým k povrchu. V obou difraktogramech se nacházejí stopy patřící rovinám (100) a (110), ale jedna sada stop má vždy mnohem větší intenzitu než druhá. V obrázku 4.1.1-7a jsou silnější stopy patřící rovině (110), na obrázku 4.1.1-7b pak stopy patřící rovině (100).

Současné pozorování těchto reciprokých rovin v difraktogramech se dá interpretovat růstem dvou populací epitaxních ostrůvků oxidu ceru s krystalografickou rovinnou (100) rovnoběžnou s povrchem, které jsou vůči sobě otočené o 45°. Vzhledem k rozdílným symetriím rovin CeO_2 (100) (čtyřčetná symetrie) a Cu (111) (šestičetná symetrie) jsou obě populace přítomny dohromady ve třech ekvivalentních orientacích otočených vůči sobě o 30°.

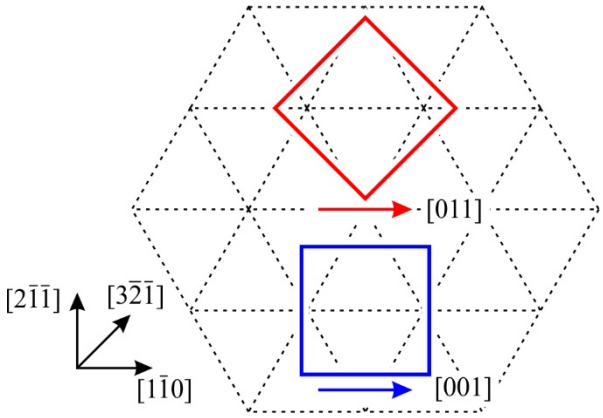
Vzájemná orientace krystalických mříží substrátu a depozitu je schematicky znázorněna na obrázku 4.1.1-8 a je popsána pomocí následujících epitaxních parametrů:

$$CeO_2\ (100) \parallel Cu\ (111)$$

1. populace $CeO_2\ [011] \parallel Cu\ [1\bar{1}0]$
2. populace $CeO_2\ [001] \parallel Cu\ [1\bar{1}0]$

Z rozdílné intenzity difrakčních stop patřících jednotlivým populacím je patrné, že hlavní 1. populace je během růstu preferovaná a tvoří zhruba 80 % epitaxních ostrůvků. Ze vzdáleností difrakčních stop patřících této populaci jsme získali hodnoty mřížové konstanty $a_{\parallel}$ = 5,36 Å a $a_{\perp}$ = 5,41 Å. Zatímco ve směru kolmém k povrch má mřížová konstanta objemovou hodnotu [44], v rovnoběžném směru je komprimovaná asi o 1 %. Komprese mřížové konstanty může mít stejný původ jako v případě růstu vrstvy s epitaxí (111), během depozice jsme ale žádný její vývoj nepozorovali.

V tabulce 2 jsou uvedeny akomodační parametry obou populací epitaxních ostrůvků oxidu ceru vypočítané ze změřené mřížové konstanty. Tyto akomodační parametry neumožňují přímé odvození důvodu preference růstu jedné z populací epitaxních ostrůvků oxidu ceru. Jedním z možných vysvětlení je pseudomorfní růst



Obrázek 4.1.1-8 – Schematický model epitaxního systému CeO_2 (100) / Cu (111) v přímém prostoru. Hlavní populace ostrůvků oxidu ceru je znázorněna červenou barvou, modrá barva znázorňuje minoritní populaci. Vzhledem k rozdílným symetriím substrátu a depozitu je každá populace přítomna ve třech ekvivalentních orientacích, otočených vzájemně o 30° podle osy kolmé k povrchu.

ostrůvků CeO_2 (100) na mezivrstvě Cu_4O_3 (100) [47]. Předchozí studie oxidace čistého povrchu Cu (111) sice neprokázaly vznik této fáze [48], ta ale i přesto může vznikat vlivem interakce s atomy ceru během počátečních fází růstu [49]. Na povrchu tak mohou náhodně vznikat domény Cu_4O_3 (100), na kterých následně začnou růst ostrůvky CeO_2 (100). Ukazuje se, že fáze Cu_4O_3 (100) je vůči povrchu Cu (111) orientovaná stejným způsobem, jako námi pozorovaná ostrůvky oxidu ceru. Zbytek povrchu mědi je pak pokryt vrstvou oxidu ceru s povrchovou rovinnou (111).

Ačkoliv jsou v difraktogramech pozorovány pouze stopy patřící transmisní difrakci na trojrozměrných ostrůvcích, měření metodou STM ukázala, že ve skutečnosti fáze CeO_2 (100) roste v módu Stranski-Krastanov [50]. Oxid ceru se totiž ve směru [100] skládá ze střídajících se rovin atomů kyslíku a ceru s opačným nábojem, což na povrchu (100) vytváří nekompenzovaný dipólový moment. Objemový CeO_2 tento povrch stabilizuje uvolněním poloviny kyslíkových atomů z nejvrchnější vrstvy [51]. V případě tenké vrstvy se ale dipólový moment může kompenzovat i jinými procesy jako je například přenos náboje do substrátu [52]. Zdá

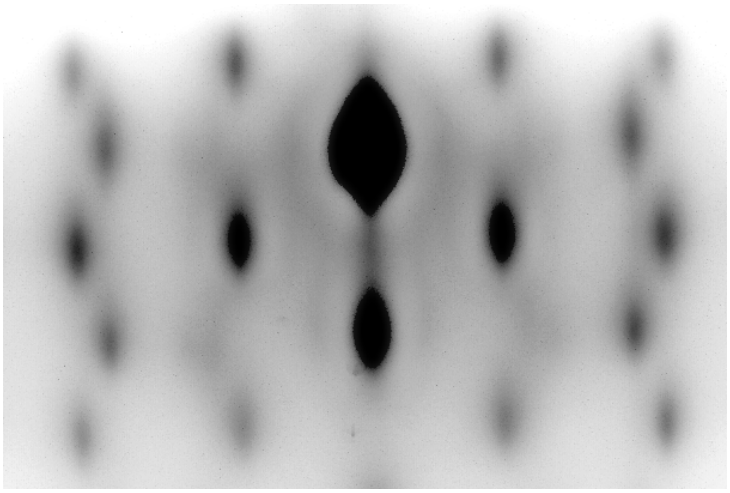
	Cu [1$\bar{1}$0]	Cu [2$\bar{1}\bar{1}$]
1. populace	1,48	0,85
2. populace	2,1	1,22

Tabulka 2 - Akomodační parametry epitaxních ostrůvků oxidu ceru (100) vypočítané ve dvou hlavních krystalografických směrech měděného substrátu.

se, že v případě růstu fáze CeO_2 (100) na mědi se tak děje jednak sdílením atomů kyslíku s povrchem mědi, a také rekonstrukcí povrchu. Pro oxid ceru je hladký povrch (100) energeticky nevýhodný a vrchní vrstva je místo toho tvořena nanometrovými ostrůvky rozmístěnými na hladké vrstvě CeO_2 (100). Výška těchto ostrůvků odpovídá informační hloubce metody RHEED a v difraktogramech se tak dají pozorovat pouze stopy odpovídající transmisní difrakci protažené ve směru kolmém k povrchu. Navíc se ukazuje, že fáze CeO_2 (100) je efektivnější v zabudovávání deponovaného materiálu a je systematicky vyšší než fáze CeO_2 (111). To má za následek vznik stínového efektu, kdy je v difraktogramech pozorováno menší množství fáze CeO_2 (111) než kolik jí na povrchu skutečně je.

Pokud bychom dokázali vhodně ovlivnit oxidaci mědi, mohlo by na povrchu dojít ke vzniku většího množství domén Cu_4O_3 (100) a bylo by možné dosáhnout růstu čisté fáze CeO_2 (100). Důležitými parametry budou tlak kyslíku a depoziční rychlost oxidu ceru, protože k vzniku domén Cu_4O_3 dochází zřejmě v blízkosti atomů ceru.

Růstu čisté fáze CeO_2 (100) se nám podařilo dosáhnout pouze na jednom vzorku. Difraktogram získaný v krystalografickém směru $[1\bar{1}0]$ měděného substrátu je ukázán na obrázku 4.1.1-9. V difraktogramu se nacházejí intenzivní stopy patřící dominantní populaci epitaxních ostrůvků oxidu ceru s krystalografickou rovinnou (100) rovnoběžnou se substrátem. Stopy patřící minoritní populaci ostrůvků jsou velmi slabé. Z porovnání intenzit stop patřících jednotlivým populacím se dá odhadnout, že



Obrázek 4.1.1-9– Difraktogram čisté fáze CeO_2 (100). V difraktogramu získaném v krystalografickém směru substrátu $[1\bar{1}0]$ se nacházejí stopy patřící reciprokým rovinám (110) a (310) oxidu ceru. Interpretace difraktogramu je stejná jako na obrázku 4.1.1-7.

minoritní populace tvoří pouze asi 5 % ostrůvků. V difraktogramu se také nenacházejí žádné stopy, které by bylo možné přiřadit fázi CeO_2 (111).

Není ale jasné, jaké byly parametry depozice vrstvy. Nominálně byly použity parametry pro růst čisté fáze CeO_2 (111) při teplotě substrátu 300°C. Experiment ale proběhl po opravě aparatury, při které bylo doplněno cerové vypařovadlo, byl instalován nový ionizační vakuometr a iontová pumpa. Depoziční rychlost ceru byla o trochu větší (0,7 Å /min), ale tlak kyslíku mohl být až o půl řádu jiný než nominálních $5x10^{-5}$ Pa. Poukazujeme tedy pouze na to, že růst čisté fáze CeO_2 (100) je prakticky možný, určení přesných parametrů depozice by však bylo potřeba podrobit dalšímu výzkumu.

V tomto experimentu jsme charakterizovali růst vrstev oxidu ceru s krystalografickou rovinnou (100) rovnoběžnou se substrátem. Ukazuje se, že kvůli kompenzaci dipólového momentu vrstva neroste hladce, ale ve formě dvou populací vysoce rozptýlených 3D ostrůvků. Tento růstový mód byl popsán vůbec poprvé a dává dobrý základ pro budoucí studie reaktivity modelových katalyzátorů oxidu ceru v závislosti na jejich struktuře.

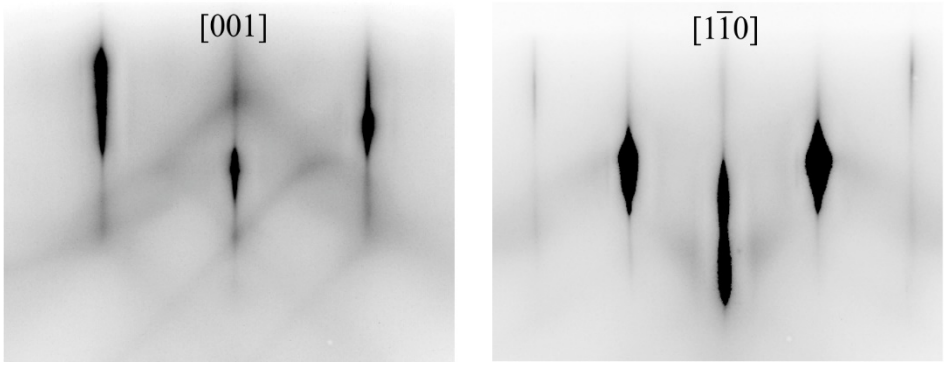
4.1.2 Růst vrstev CeO_2 na povrchu Cu (110)

Struktura reálných katalyzátorů je velmi složitá. Nanokrystaly se skládají z velkého množství různých faset, které mohou mít navzájem velmi odlišné vlastnosti. Ačkoliv se povrch mědi (111) jeví svými vlastnostmi pro modelový výzkum katalyzátorů jako nejvhodnější, je žádoucí zabývat se i dalšími povrchy.

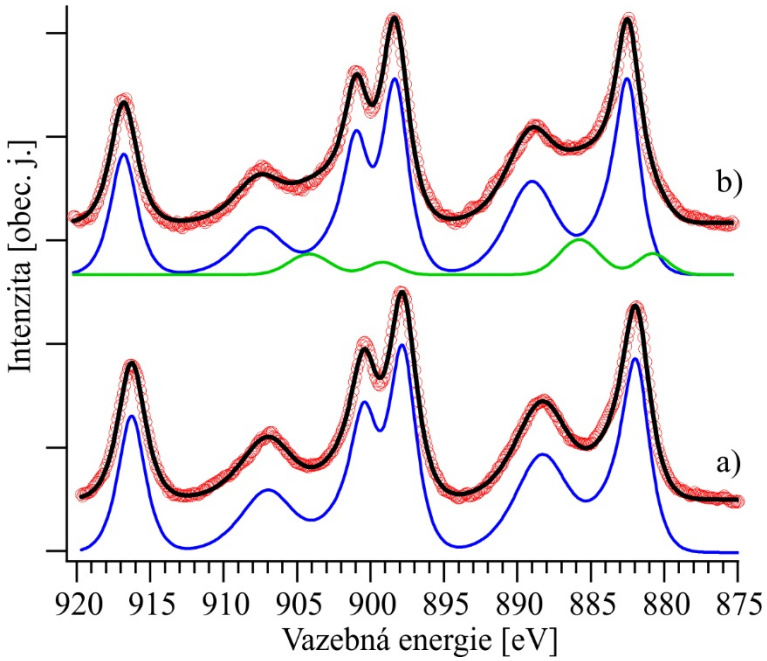
Povrch monokrystalu mědi (110) byl očištěn iontovým bombardem a vyhlazen ohřevem v UHV, stejně jako v předchozí kapitole. Difraktogramy čistého povrchu mědi změřené ve dvou význačných krystalografických směrech – [001] a $[1\bar{1}0]$ jsou ukázány na obrázku 4.1.2-1. Vzdálenost difrakčních stop odpovídá povrchu mědi Cu (110) a přítomnost Kikuchiho linií ukazuje na jeho vysokou kvalitu.

Vrstvy oxidu ceru jsme připravovali dvěma způsoby. První způsob depozice byl shodný s postupem uvedeným v předchozí kapitole. Na povrch krystalu jsme deponovali kovový cer v atmosféře 5 x 10^{-5} Pa O_2 a při konstantní teplotě substrátu. V tomto případě depozice probíhala při teplotě 300°C. Druhý způsob spočíval v preoxidaci měděného substrátu ohřevem v kyslíkové atmosféře a následné depozici kovového ceru v UHV při teplotě substrátu 300°C. Tento postup depozice byl popsán v [53], kde vedl k růstu uspořádaných vrstev Ce_2O_3.

Depozice oxidu ceru prvním postupem vedla podle předpokladu k růstu stechiometrického CeO_2. V XPS spektru hladiny Ce 3d se nacházely pouze stavy patřící stavu Ce^{4+} (viz obrázek 4.1.2-2a) a spektrum hladiny O 1s se skládalo z jediného píku ležícího na vazebné energii 529,4 eV.



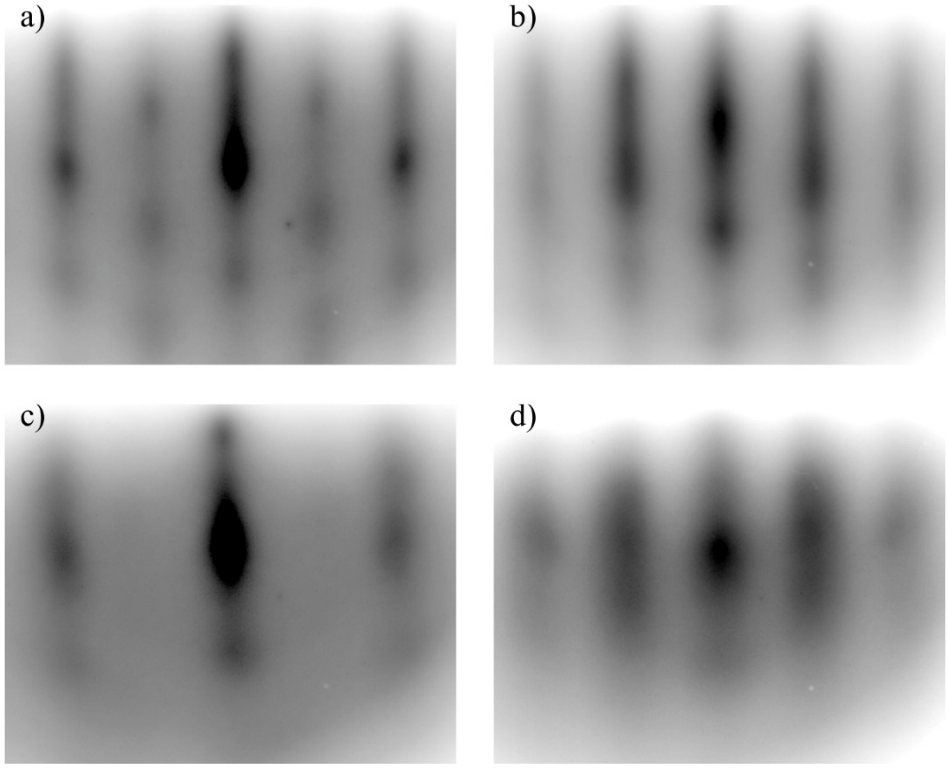
Obrázek 4.1.2-1 – Difraktogramy čistého povrchu mědi (110) změřené ve dvou význačných krystalografických směrech. Difraktogramy se při rotaci vzorkem kolem osy kolmé k povrchu opakovaly po 180°.



Obrázek 4.1.2-2 – XPS spektra hladiny Ce 3d změřená a) po depozici vrstvy oxidu ceru a b) po ohřevu na 600°C. Píky odpovídající jednotlivým oxidačním stavům atomů ceru jsou sloučeny – modrá čára pro stav Ce^{4+} a zelená čára pro stav Ce^{3+}.

Difraktogramy získané po depozici vrstvy oxidu ceru prvním postupem jsou ukázány na obrázku 4.1.2-3. Difrakce byly pozorovány ve dvou význačných krystalografických směrech povrchu měděného substrátu – [001] a $[1\bar{1}0]$ (tyto směry svírají úhel 90°) a dále pak ve směrech od nich odkloněných o 30°. Difraktogramy se skládaly ze slabých a relativně širokých stop, jejichž vzdálenost odpovídá FCC mříži oxidu ceru, a vysokého difúzního pozadí. Charakter difraktogramů ukazuje na růst vrstvy oxidu ceru v podobě mozaikových ostrůvků, které jsou náhodně pootočeny o malý úhel kolem osy kolmé k povrchu. Jejich velikost je mnohem menší než koherentní délka primárního svazku elektronů, a proto má obrazec charakter transmisní difrakce.

Stopy pozorované v difraktogramech odpovídají reciprokým rovinám oxidu ceru (110) a (112) se společným směrem [111] kolmým k povrchu. Interpretace difraktogramů je tedy shodná s interpretací na obrázku 4.1.1-2 a odpovídá růstu vrstvy oxidu ceru CeO_2 s krystalografickou rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem substrátu. Vrstva na povrchu roste ve dvou vzájemně ekvivalentních orientacích, což je dáno rozdílným skládáním krystalografických rovin FCC mříže ve směru (111) – ABCABC vs ACBACB (takzvaný „double Positioning“). Vzájemná orientace krystalických mříží substrátu a depozitu se dá popsat pomocí následujících epitaxních parametrů:

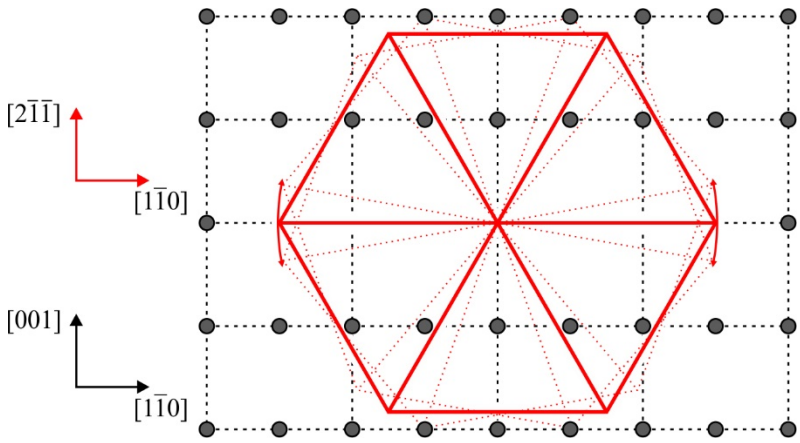


Obrázek 4.1.2-3 – Difraktogramy vrstvy oxidu ceru získané po depozice při teplotě 300°C. Difraktogramy byly změřeny v následujících krystalografických směrech měděného substrátu - a) [001], b) [001] + 30°, c) $[1\bar{1}0]$ - 30° a d) $[1\bar{1}0]$. Pozorované stopy odpovídají na obrázcích a) a c) reciproké rovině CeO_2 (112) a na obrázcích b) a d) rovině (110).

$$CeO_2\ (111) \parallel Cu\ (110)$$
$$CeO_2\ [1\bar{1}0] \parallel Cu\ [1\bar{1}0]$$

Schematický model odpovídající těmto epitaxním parametrům je ukázán na obrázku 4.1.2-4. Tomuto modelu odpovídají hodnoty akomodačních parametrů 1,86 ve směru Cu [001] a 1,5 ve směru Cu $[1\bar{1}0]$. Epitaxního růstu je tedy nejspíš dosaženo pouze vzájemným uspořádáním nejhustších krystalografických směrů substrátu a depozitu.

Abychom získaly vrstvu CeO_2 s lepším krystalografickým uspořádáním, zahřívali jsme vzorek ve vakuu při teplotě 600°C po dobu 30 minut. Ohřev vedl k mírné redukci vrstvy oxidu, jak je vidět z XPS spektra hladiny Ce 3d na obrázku 4.1.2-2b. Podíl Ce^{3+}/Ce^{4+} intenzit píků patřících jednotlivým oxidačních stavů ceru je v tomto případě 0,13. To je očekávaný výsledek, protože snadná redukce vlivem

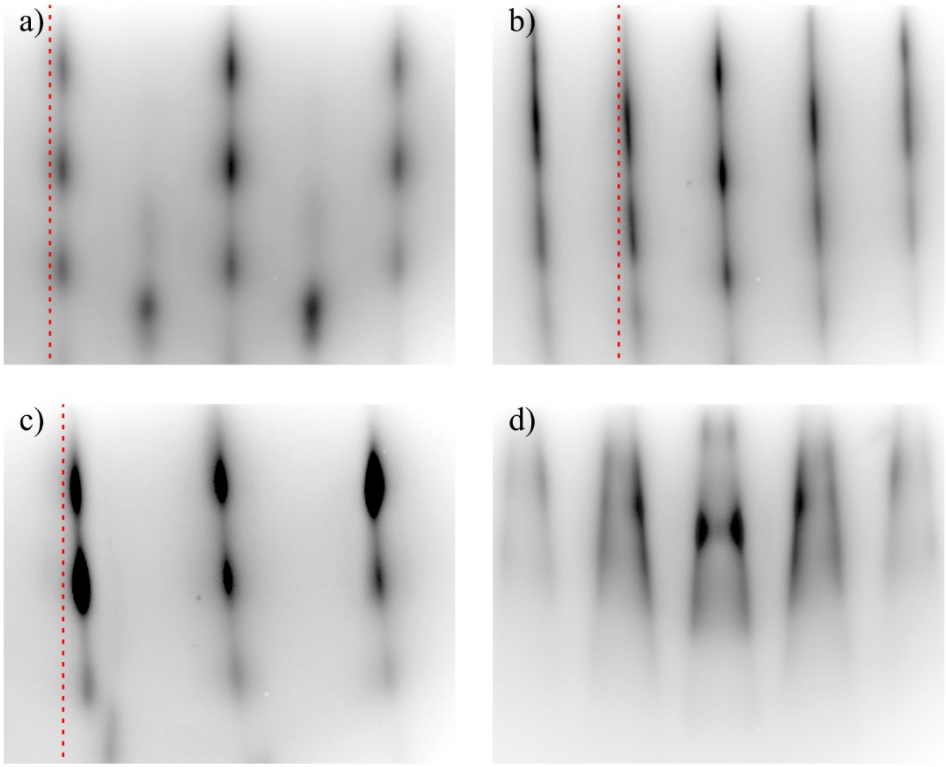


Obrázek 4.1.2-4 – Schematický model epitaxního systému CeO_2 (111) / Cu (110) v přímém prostoru. Černá mříž s šedými body patří povrchu mědi. Plná červená mříž patří oxidu ceru. Přerušovanou čarou je naznačen rozsah možných orientaci mozaikových ostrůvků. Mříže zobrazené na obrázku odpovídají rotaci o ± 10°.

ohřevu je z hlediska katalýzy jednou z nejdůležitějších vlastností oxidu ceru. Zároveň jsme pozorovali mírný nárůst intenzity hladiny Cu 2p, což ukazuje na odkrývání měděného substrátu.

Difraktogramy získané po ohřevu vzorku jsou ukázány na obrázku 4.1.2-5. Skládají se z tenkých reciprokých tyčí kolmých k povrchu, podél kterých se nacházejí intenzitní maxima. To ukazuje na změnu morfologie vrstvy do podoby velmi tenkých ostrůvků, které mají neuniformní distribuci výšek. Ze vzdálenosti difrakčních tyčí jsme vypočítali velikost mřížové konstanty vrstvy ve směru rovnoběžném s povrchem jako $a_{\parallel}$ = 5,44 Å, což je hodnota velmi blízká tabulkové hodnotě pro objemový oxid ceru [44]. Ve vrstvě oxidu ceru se tedy neprojevuje efekt komprese krystalické mříže, který byl pozorovaný pří růstu na povrchu Cu (111). Položířka difrakčních stop oxidu ceru na obrázcích a) a b) je srovnatelná s položířkou stopy čistého monokrystalu mědi a velikost ostrůvků je tedy srovnatelná s koherentní délkou primárního svazku elektronů nebo větší.

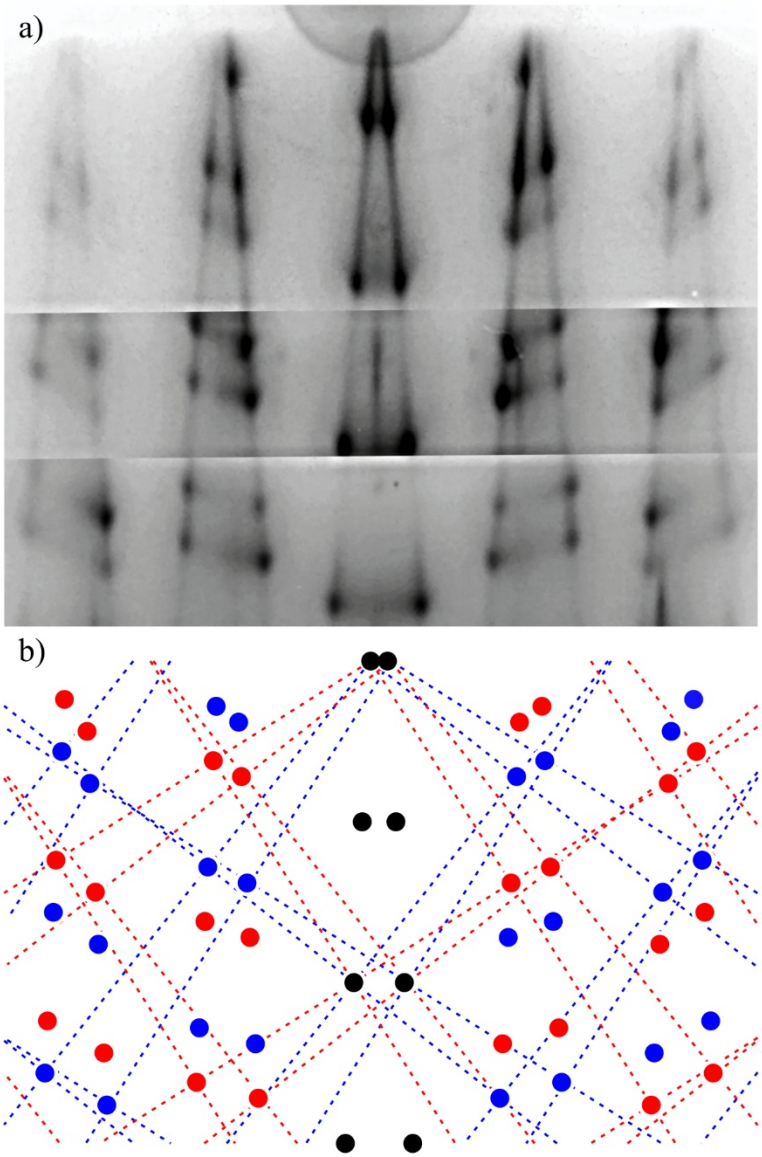
Během rotace vzorku kolem osy kolmé k povrchu ale docházelo k postupnému naklánění difrakčních tyčí, jak je vidět na obrázcích b) a c). V krystalografickém směru substrátu [1$\bar{1}$0] (obrázek d)) jsou pak difrakční tyče rozdvojeny do tvaru obráceného písmene „V“ a svírají spolu úhel 6,4°. Pro lepší viditelnost tohoto efektu jsme ohřáli vzorek na teplotu 700°C a změřili ve směru Cu [1$\bar{1}$0] difraktogramy pro různé náklony vzorku od osy kolmé k povrchu. Výsledný panoramatický difraktogram, vzniklý jejich složením, je včetně interpretace ukázán na obrázku 4.1.2-6.



Obrázek 4.1.2-5 – Difraktogramy vrstvy oxidu ceru získané po ohřevu na 600°C. Difraktogramy byly změřeny v následujících krystalografických směrech měděného substrátu - a) [001], b) [001] + 30°, c) $[1\bar{1}0]$ - 30° a d) $[1\bar{1}0]$. Červenou čarou je vyznačena kolmice k povrchu.

Vysvětlení tohoto jevu spočívá v tom, že na povrchu vzorku se nachází dvě populace ostrůvků oxidu ceru, které mají stejnou orientaci vůči substrátu, ale jsou při pozorování ve směru Cu $[1\bar{1}0]$ odkloněné o 3,2° od kolmice k povrchu. Protože je reciproká mříž pevně svázaná s reálnou, jsou nakloněny i pozorované difrakční stopy v tomto směru (obrázek 5d). Ve směru Cu [001] (obrázek 5a) náklon pozorován není, protože je rovnoběžný se směrem pozorování. Ve směrech ležících mezi nimi (obrázky 5b a 5c) jsou pak místo rovných tyčí pozorovány oblouky, které vzniknout protnutím nakloněné reciproké roviny a Ewaldovi sféry.

Naklonění mříže oxidu ceru je důsledkem nízké stability povrchu mědi (110). Ten snadno rekonstruuje a vytváří fasety. K fasetování může docházet spontánně při ohřevu krystalu na teplotu 800°C [54]. Potřebnou teplotu je ale možné snížit změnou volné energie povrchu, nejčastěji vlivem adsorpce. Na povrchu mědi tak mohou vznikat nízko-indexové fasety [55, 56] nebo se mohou tvořit několik nanometrů široké terasy [57]. Ve všech případech je potřeba pro rekonstrukci povrchu dodat ohřevem dodatečnou energii nutnou pro transport materiálu.

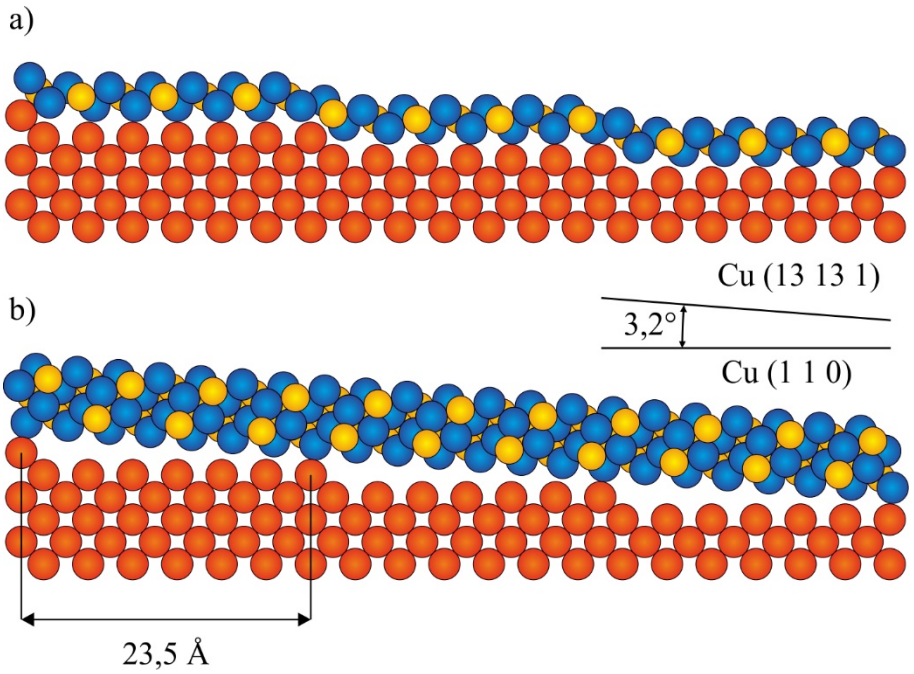


Obrázek 4.1.2-6 – a) panoramatický difraktogram vrstvy oxidu ceru změřený v krystalo-grafickém směru substrátu $[1\bar{1}0]$ a b) jeho interpretace. Difraktogram vznikl spojením tří difraktogramů změřených při různém náklonu vzorku. Skládá se z celkem čtyř reciprokých rovin (110) mříže oxidu ceru. Střed difrakčního obrazce (stopa 000) leží mimo obrázek.

Měření metodou STM ukazují, že interakce oxidu ceru s povrchem mědi (110) vede po ohřevu na 500°C ke vzniku terasovitého povrchu [58]. Ten je tvořen lineárními útvary, které mají ve směru Cu $[1\bar{1}0]$ délku řádově stovky nanometrů a ve směru Cu [001] šířku řádově desítky nanometrů. Linearita těchto útvarů je přímým důsledkem anisotropie povrchu mědi (110). Pravděpodobnost vytvoření schodu je totiž při libovolné teplotě ohřevu ve směru Cu $[1\bar{1}0]$ zhruba dvakrát větší než ve směru Cu [001] [59].

Ve směru Cu [001] tedy povrch rekonstruuje vytvořením pravidelných schodů o výšce 1,3 Å a střední velikosti terasy 23,5 Å. Při objemové hodnotě mřížové konstanty mědi a_{Cu} = 3,6 Å [44] to odpovídá jedno-atomárnímu schodu a šířce terasy sedm atomů. Tato terasovitá struktura se dá popsat také pomocí Millerových indexů jako rovina mědi (13 13 1), která s rovinou (110) svírá úhel 3,2°. Pravidelnost schodů je nejspíš dána jejich repulzivní interakcí [60] a vhodným poměrem mřížových konstant mědi a oxidu ceru.

Po stabilizaci měděného povrchu se mu přizpůsobí vrstva oxidu ceru. Pokud je vrstva dostatečně tenká (zhruba jedna až dvě monovrstvy), kopíruje vrstva oxidu ceru schodovitý tvar povrchu mědi (takzvaný „Carpet-like Growth“ [61]). To má za následek mírnou distorzi mříže oxidu ceru v místě schodu, protože atomární schod v rovině CeO_2 (111) má výšku 3,1 Å. Pokud je ale vrstva oxidu ceru dostatečně tlustá, tak se vlivem slabé interakce se substrátem toto pnutí eliminuje tím, že se vytvoří rovná a hladká vrstva CeO_2 (111), která je celá nakloněná o 3,2° vzhledem k rovině Cu (110). Oba růstové módy jsou znázorněny na obrázku 4.1.2-7. Protože měděné terasy mohou stoupat buď ve směru $[1\bar{1}0]$ nebo $[\bar{1}10]$, jsou nakloněné roviny oxidu ceru na povrchu přítomny ve dvou ekvivalentních populacích otočených vzájemně o 180°. Obě tyto



Obrázek 4.1.2-7 - Schematický nákres růstu vrstvy oxidu ceru na povrchu mědi (110) při pohledu z boku ze směru $[1\bar{1}0]$. a) tenká vrtsva oxidu ceru kopíruje povrch mědi. b) tlustá vrstva oxidu ceru tvořící nakloněnou rovinu. Červené kuličky reprezentují atomy mědi, modré kuličky atomy ceru a žluté atomy kyslíku.

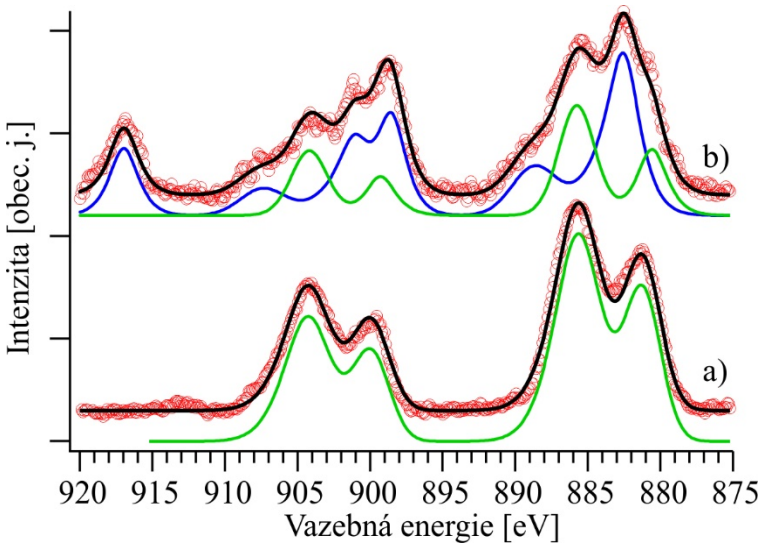
populace vykazují „double positioning“, což je důvod, proč je na difraktogramu v obrázku 4.1.2-6 možné pozorovat celkem čtyři mříže (110).

Nakloněné roviny oxidu ceru jsou krystalograficky velmi dobře uspořádané a mají hladký povrch. Pokud by totiž i nadále kopírovaly povrch mědi a vytvářely pravidelné schody, projevilo by se to na difrakci podélným rozdvojením difrakčních stop ve směru kolmém k povrchu. Pozorování nakloněných difrakčních obrazců tedy není důsledkem fasetování povrchu oxidu ceru, ale měděného substrátu.

V tomto experimentu jsme tedy prozkoumali růst epitaxní vrstvy CeO_x na povrchu mědi (110). Jak jsme ukázali, oxid ceru roste na povrchu ve formě mozaikových ostrůvků. Po ohřevu na 600°C ale oxid ceru indukuje fasetování měděné podložky, která tvoří povrch (13 13 1). Vrstva CeO_x se při ohřevu přeuspořádá a pokud je dostatečně tenká (1-2 monovrstvy), kopíruje povrch mědi. Při větší tloušťce se ale vrstva částečně oddělí od podložky a vytvoří hladkou vrstvu nakloněnou o 3,2° od povrchu substrátu.

Druhý způsob depozice vrstvy oxidu ceru spočíval v preoxidaci měděného substrátu ohřevem v atmosféře 5 x 10^{-5} Pa O_2 při teplotě 400°C po dobu 30-ti minut. Na takto připravený povrch jsme potom deponovali kovový cer. Depozice probíhala ve vakuu při teplotě substrátu 300°C. Protože množství kyslíku adsorbovaného na povrchu mědi je omezené, je možné tímto způsobem připravit pouze velmi tenké vrstvy oxidu ceru. Připravili jsme tedy vrstvu tlustou pouze 8,5 Å, což jsou méně než dvě monovrstvy CeO_2, a to při depoziční rychlosti ceru 0,15 Å/min.

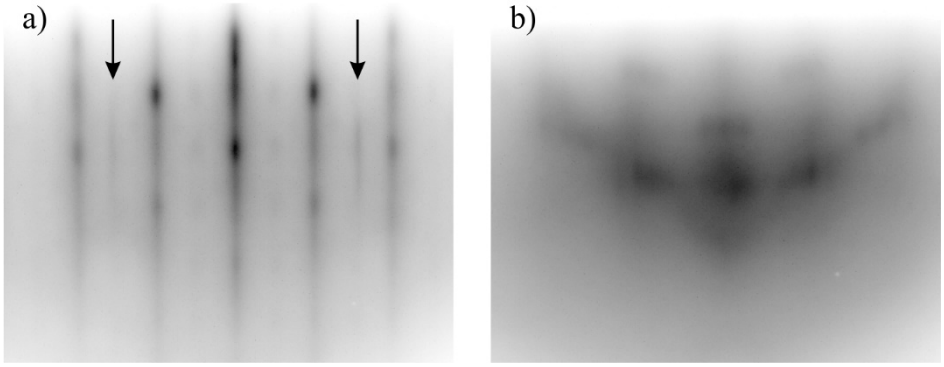
XPS spektrum hladiny Ce 3d získané z této vrstvy je ukázáno na obrázku 4.1.2-8a. Je vidět, že oxid ceru je vysoce redukovaný. Ve spektru chybí jakékoliv píky, které by se daly přiřadit stavu Ce^{4+}, a skládá se výhradně z píků patřících Ce^{3+}. Fit spektra na obrázku 4.1.2-8a je ale pouze orientační. Byly při něm zanedbány jak satelitní píky mědi, viditelné díky malé tloušťce vrstvy, tak píky mezipásových přechodů vyskytující ve spektrech vysoce redukovaného oxidu ceru. Nepřítomnost stavů Ce^{4+} ale potvrzuje chybějící pík na energii 917,0 eV, který je pro stav Ce^{4+} typický. Spektrum hladiny O 1s se skládá z jediného píku ležícího na vazebné energii 529,9 eV. Vysoká redukce vrstvy oxidu ceru je důsledkem toho, že se na povrchu vzorku nenacházelo dostatečné množství atomů kyslíku pro oxidaci veškerého ceru na plně stechiometrický CeO_2, a ten se tedy oxidoval pouze do stavu Ce^{3+}.



Obrázek 4.1.2-8 - XPS spektra hladiny Ce 3d vrstvy oxidu ceru změřená a) po depozici vrstvy a b) po ohřevu na 600°C. Píky odpovídající jednotlivým oxidačním stavům atomů ceru jsou sloučeny – modrá čára pro stav Ce^{4+} a zelená čára pro stav Ce^{3+}.

Difraktogramy získané po depozici vrstvy oxidu ceru jsou ukázány na obrázku 4.1.2-9. Difrakce byly pozorovány v krystalografických směrech [001] a [1$\bar{1}$0] měděného substrátu a při rotaci vzorkem kolem osy kolmé k povrchu se opakovaly po 180°. Difraktogram ze směru Cu [001] se skládá z tenkých difrakčních čar, podél nichž jsou umístěna intenzitní maxima. Vzdálenost stop pak odpovídá reciproké rovině (110) mříže oxidu ceru se směrem [100] kolmým k povrchu. To ukazuje na růst velmi tenkých ostrůvků oxidu ceru s krystalografickou rovinou CeO_2 (100) rovnoběžnou s povrchem a neuniformním rozdělením výšek. Na difraktogramu jsou také stále vidět stopy patřící měděnému substrátu. Povrch tedy nebyl plně pokrytý vrstvou oxidu ceru. Dále je možné pozorovat slabé stopy, které se nachází v poloviční vzdálenosti mezi difrakčními čárami roviny CeO_2 (100) a středovou čárou. Původem těchto stop je rekonstrukce (2 x 2) vznikající na povrchu redukovaného oxidu ceru [45].

Při rotaci vzorku kolem osy kolmé k povrchu se difrakční linie nakláněly stejným způsobem jako v předchozí kapitole na obrázku 4.1.2-5. V krystalografickém směru substrátu Cu [1$\bar{1}$0] je pak difraktogram tvořen slabými a širokými bodovými stopami na intenzivním pozadí. To ukazuje na slabé krystalografické uspořádání a malou velikost difraktujících objektů. Stejně jako v předchozím experimentu tedy nejspíš dochází k růstu lineárních útvarů, které jsou dlouhé až řádově desítky nanometrů.



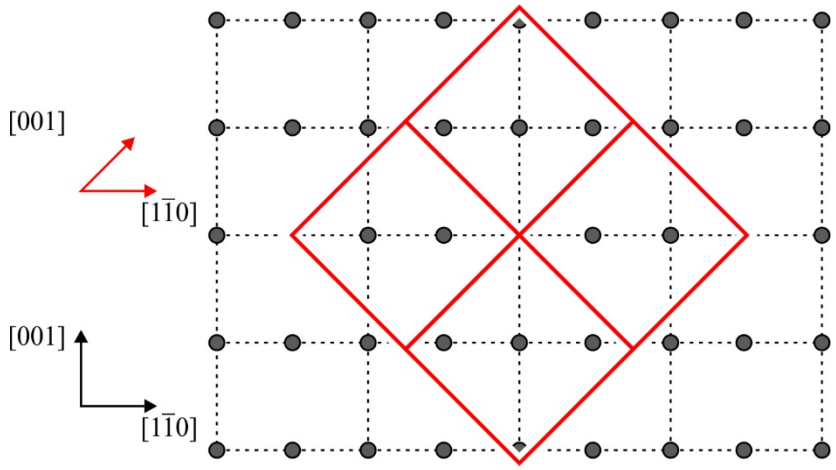
Obrázek 4.1.2-9 – Difraktogramy získané po depozici kovového ceru na preoxidovaný povrch mědi. Difraktogramy byly změřené v krystalografických směrech a) [001] a b) $[1\bar{1}0]$ měděného substrátu. Stopy označené na obrázku a) šipkou patří měděnému substrátu.

Schematický model odpovídající interpretaci difraktogramů je ukázán na obrázku na obrázku 4.1.2-10 a lze ho popsat pomocí následujících epitaxních parametrů:

$$CeO_2\ (100) \parallel Cu\ (110)$$
$$CeO_2\ [1\bar{1}0] \parallel Cu\ [001]$$

Měřením vzdálenosti difrakčních stop jsme získali hodnotu mřížové konstanty ve směru rovnoběžném s povrchem $a_{\parallel}$ = 5,65 Å. Mřížová konstanta je zhruba o 4 % větší než tabulková hodnota oxidu ceru. Expanze mříže je v tomto případě nejspíš způsobena silnou redukcí oxidu. Iont Ce^{3+} má totiž větší atomární poloměr než Ce^{4+} [62]. Epitaxní růst vrstvy je pak řízen velmi dobrou shodou krystalových mříží substrátu a depozitu. Akomodační parametry vypočítané pro dva hlavní krystalografické směry měděného substrátu jsou 1,5 pro směr Cu $[1\bar{1}0]$ a 2,1 pro směr Cu [001].

Po ohřevu ve vakuu na 600°C došlo k výrazným změnám chemického stavu a krystalografického uspořádání vzorku. Z XPS spektra hladiny Ce 3d na obrázku 4.1.2-8b je vidět, že došlo k výrazné oxidaci vrstvy oxidu ceru. Ve spektru se objevily píky patřící stavu Ce^{4+} a poměr intenzit píků Ce^{3+}/Ce^{4+} se rovnal 0,55. Spektrum O 1s se skládalo z jediného píku ležícího na vazebné energii 529,7 eV. Pík se po ohřevu posunul o 0,2 eV směrem k nižší vazebné energii, což je přímý důsledek změny oxidačního stavu vrstvy. Dále došlo k nárůstu intenzity píků hladiny Cu 2p. Ty měly

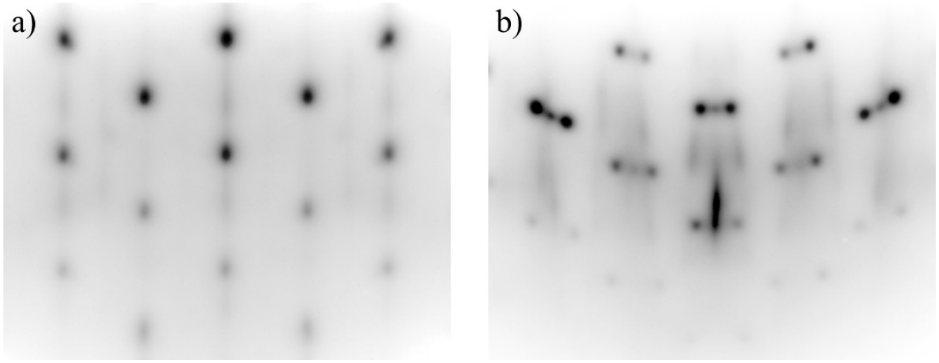


Obrázek 4.1.2-10 - Schematický model epitaxního systému CeO_2 (100) / Cu (110) v přímém prostoru. Černá mříž s šedými body patří povrchu mědi. Červená mříž patří oxidu ceru.

po ohřevu intenzitu srovnatelnou se spektry měřenými před depozicí. Během ohřevu tedy muselo dojít k výraznému přeuspořádání vrstvy, během něhož byla odkryta velká část měděného substrátu.

Otázkou je odkud se vzal kyslík nutný pro oxidaci vrstvy oxidu ceru. Pokud budeme uvažovat, že počet atomů ceru se během ohřevu nezměnil, musí se pro pozorovanou oxidaci zvětšit množství vázaného kyslíku zhruba o 30 %. Kyslík může jednak pocházet ze zatím nepokrytých částí měděného substrátu. Je ale možné i to, že během ohřevu se uvolnil kyslík adsorbovaný na dalších částech aparatury (například v molekulách vody a CO, hlavně pak na držáku vzorku) a v okolí povrchu vzorku se lokálně zvýšil parciální tlak kyslíku.

Difraktogramy změřené po ohřevu na 600°C jsou ukázány na obrázku 4.1.2-11. Difraktogram ze směru Cu [001] obsahuje bodové stopy patřící reciproké rovině (110) mříže oxidu ceru a má tedy charakter transmisní difrakce z trojrozměrných ostrůvků oxidu ceru s krystalografickou rovinou (100) rovnoběžnou s povrchem. Ze vzdálenosti difrakčních stop jsme vypočítali velikost mřížové konstanty. Ve směru kolmém i rovnoběžném s povrchem má stejnou velikost a = 5,49 Å, což je hodnota asi o 1 % větší než tabulková hodnota pro objemový oxid ceru. Z položířky difrakčních stop jsme odhadli střední velikost ostrůvků oxidu ceru. Ve směru rovnoběžném s povrchem je položířka stopy oxidu ceru shodná s položířkou stopy z čistého měděného monokrystalu a ostrůvky jsou tedy větší než koherentní délka primárního svazku elektronů. Střední výška ostrůvků vyšla 6 nm. Ostrůvky tedy výrazně narostly do

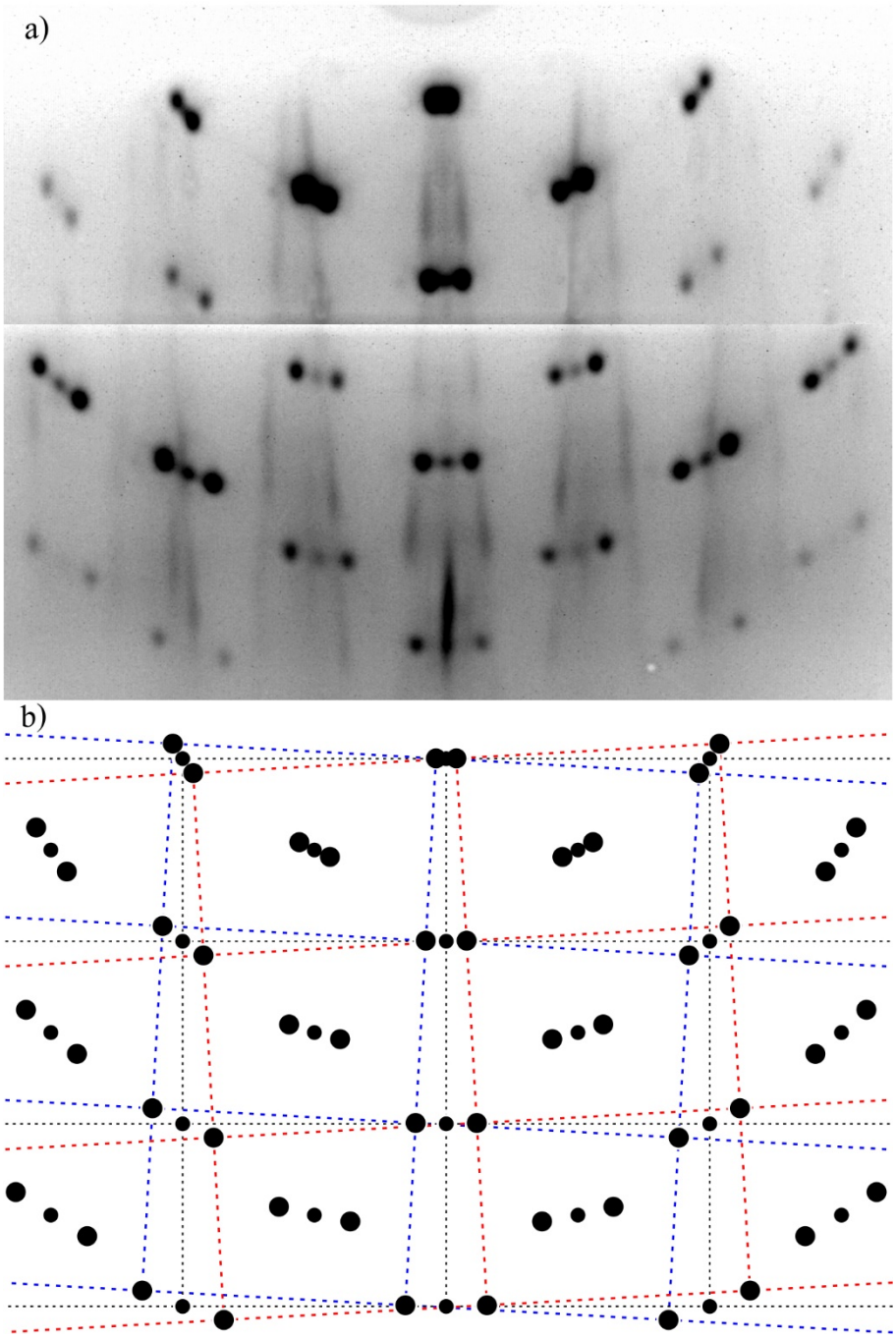


Obrázek 4.1.2-11 – Difraktogramy vrstvy oxidu ceru po ohřevu na 600°C Difraktogramy byly změřené v krystalografických směrech a) [001] a b) [1$\bar{1}$0] měděného substrátu.

výšky, což odpovídá odkrývání měděného substrátu pozorovanému pomocí XPS. Růst do výšky je výsledek snahy vrstvy minimalizovat plochu povrchu tvořeného rovinou (100), která sebou nese nekompenzovaný dipólový moment. Energii potřebnou pro tak výrazný transport materiálu po povrchu atomy získávají díky ohřevu vzorku na vysokou teplotu. Přestože došlo k odkrytí velké plochy měděného substrátu, v difraktogramech nejsou vidět žádné stopy, které by se mědi daly přiřadit. Ostrůvky oxid ceru rostoucí do výšky totiž v důsledku malého úhlu dopadajícího svazku primárních elektronů za sebou vytvářejí stín, na který elektrony nedopadají, a neprojeví se tedy ve výsledné difrakci.

Na difraktogramu ze směru Cu [1$\bar{1}$0] se vyskytují trojice stop pocházející z reciproké roviny (110) oxidu ceru, kde prostřední stopa je vždy slabší než stopy krajní. Pro lepší přehlednost je na obrázku 4.1.1-12 včetně své interpretace ukázán panoramatický difraktogram změřený po ohřevu vzorku na 700°C a složený ze dvou difraktogramů měřených s různým náklonem vzorku. Z interpretace je vidět, že trojice stop pochází ze tří systémů reciprokých rovin (110) oxidu ceru, které jsou nakloněné o 3,2°. Dochází tedy ke stejnému fasetování měděného substrátu jako na předchozím vzorku. Je zajímavé, že v tomto případě jsou ostrůvky oxidu ceru přítomny jak ve dvou nakloněných populacích, tak i v populaci která není nakloněná, a tudíž pod ní nedochází k fasetování substrátu. Není jasné proč se tak děje, ale z analýzy intenzity difrakčních stop vyplývá, že tuto populaci tvoří asi jen 10 % všech ostrůvků.

V difraktogramu se nachází také slabé stopy pocházející z difrakce na tenkých ostrůvcích oxidu ceru s rovinou (111) rovnoběžnou se substrátem a rostoucí na fasetovaném povrchu mědi. Vzhledem k tomu, že tato populace nebyla pozorována po



Obrázek 4.1.1-12 – a) panoramatický difraktogram vrstvy oxidu ceru změřený v krystalografickém směru substrátu [1$\bar{1}$0] a b) jeho interpertace. Difraktogram vznikl spojením dvou difraktogramů změřených s různým náklonem vzorku. Skládá se ze tří reciprokých rovin oxidu ceru (110) se směrem [100] kolmým k povrchu a dvou rovin (110) se směrem (111) kolmým k povrchu. Interpretace stop patřících ostrůvkům s rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem je schodná s obrázkem 4.1.2-6.

depozici, nejspíš došlo k nukleaci těchto ostrůvků během ohřevu a transportu atomů po povrchu. Protože jsou tyto ostrůvky mnohem tenčí než ostrůvky s rovinou (100) rovnoběžnou s povrchem, není kvůli výše zmíněnému efektu stínění primárního svazku elektronů možné z intenzit stop určit podíl této populace na povrchu.

V tomto experimentu jsme ukázali, že růst vrstev oxidu ceru s rovinou (100) rovnoběžnou s povrchem je možný i na povrchu mědi (110). Depozice kovového ceru na preoxidovaný povrch mědi vede k růstu tenkých ostrůvků redukovaného oxidu ceru Ce_2O_3. Po ohřevu na 600°C dojde ke stejnému fasetování povrchu mědi jako v předchozím experimentu a oxid ceru v důsledku kompenzace dipólového momentu vytvoří na fasetách tlustou vrstvu, na které se nacházejí 3D ostrůvky.

Oba výše uvedené experimenty jsou první ucelenou studií růstu oxidu ceru na povrchu mědi (110) a dávají tak základ pro budoucí modelový výzkum strukturálně závislých katalytických vlastností vrstev oxidu ceru.

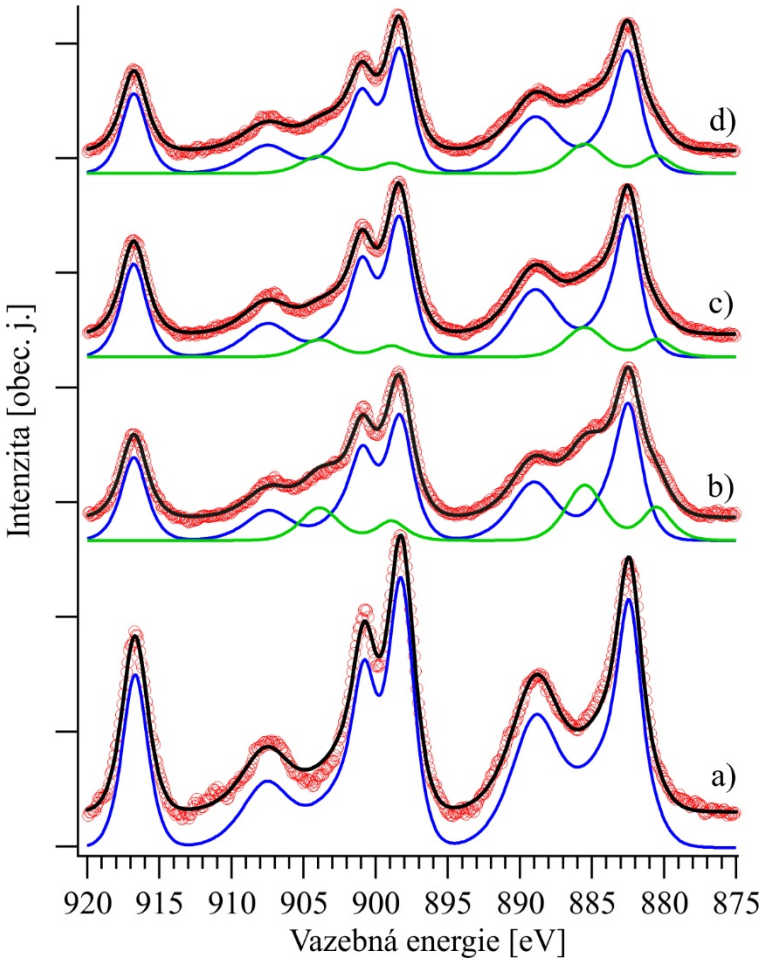
4.2 Studium směsného oxidu $SnCeO_x$

Katalytické vlastnosti oxidu ceru, jako například selektivita a citlivost, je možné měnit dopováním kovy nebo kovovými oxidy [63-66]. Tyto dopanty mohou způsobit částečnou redukci oxidu ceru vytvořením kyslíkových vakancí nebo přenosem náboje mezi atomy ceru a dopantu. Cín s oxidem ceru interaguje obzvláště silně. Už dříve se v literatuře ukázalo, že depozice byť i jen malého množství cínu může vyvolat silnou redukci oxidu ceru a vznik směsného oxidu $SnCeO_x$ [67, 68]. Tento směsný oxid pak vykazuje větší katalytickou aktivitu, něž samostatné oxidy ceru nebo cínu [12]. Tvorba směsných oxidů na bázi oxidu ceru byla pozorována také s hliníkem [69] nebo wolframem [70]. Ačkoliv interakce cínu a oxidu ceru už byla publikovaná, krystalickou strukturu tohoto směsného oxidu se doposud nepodařilo popsat.

4.2.1 Interakce Sn s vrstvou CeO_2 (111)

Vrstva oxidu ceru s povrchovou rovinou (111) použitá v tomto experimentu byla připravena postupem popsaným v kapitole 4.1.1 při teplotě 300°C. Na obrázcích 4.2.1-1a a 4.2.1-2a jsou ukázána XPS spektra hladin Ce 3d a O 1s této vrstvy. Ve spektru hladiny Ce 3d se nacházejí pouze píky patřící stavu Ce^{4+} a spektrum hladiny O 1s se skládá z jediného píku ležícího na vazebné energii 529,4 eV. Obě spektra tedy patří stechiometrickému CeO_2.

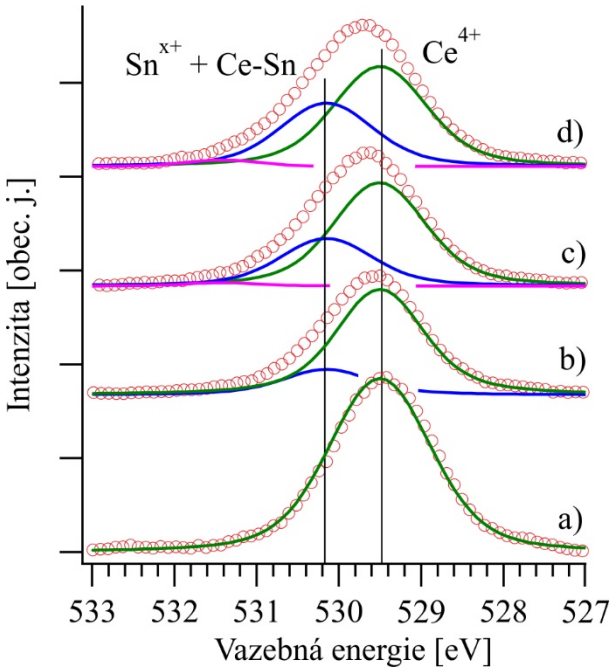
Na tuto vrstvu jsme při teplotě 300°C napařili 1 nm cínu při depoziční rychlosti 0,2 nm/min. XPS spektrum hladiny Sn 3d změřené po depozice cínu je ukázáno na obrázku 4.2.1-3a. Spektrum se skládá ze dvou dubletů, jejichž píky Sn $3d_{5/2}$ leží na vazebných energiích 484,6 eV (kovový cín) a 486,4 eV (oxidovaný cín) [71]. Protože vazebné energie běžných oxidačních stavů cínu Sn^{2+} a Sn^{4+} leží velmi blízko sebe, neumožňuje metoda XPS odlišit tyto oxidační stavy z pozice píků ve spektru. V případě interakce cínu s povrchem oxidu ceru se ale v minulosti ukázalo, že cín není na povrchu přítomen ani v jednom z těchto oxidačních stavů. Kvantitativní analýzy XPS spekter modelových a naprašovaných systémů [67, 68] a teoretické výpočty [72] ukázaly, že cín se v tomto systému ve skutečnosti vyskytuje v oxidačním stavu Sn^{+}. Tento jev není způsoben obvyklou oxidací cínu kyslíkem, ale přerozdělením náboje



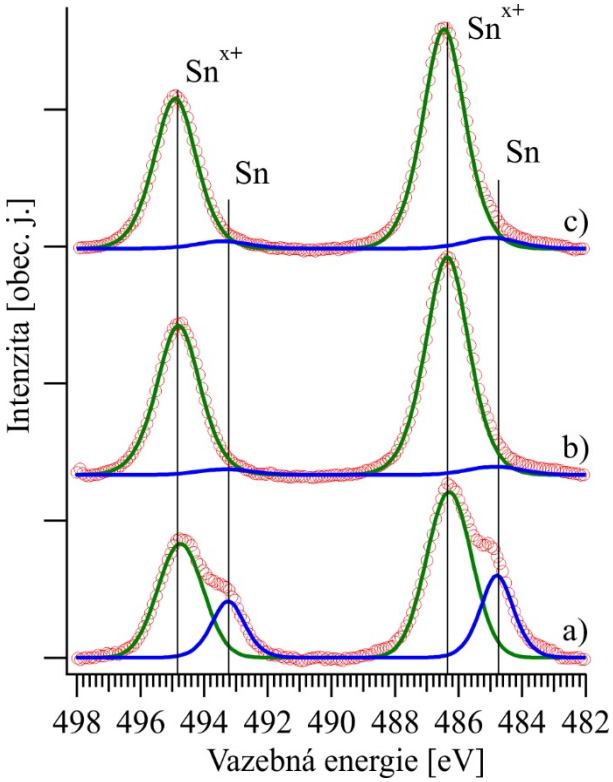
Obrázek 4.2.1-1 - XPS spektra hladiny Ce 3d změřená během experimentu. a) vrstva oxidu ceru (111), b) depozice 1 nm cínu, c) ohřev v kyslíku při 300°C a d) ohřev v kyslíku při 400°C. Píky odpovídající jednotlivým oxidačním stavům byly sloučeny – modrá čára pro stav Ce^{4+} a zelená čára pro stav Ce^{3+}.

mezi ionty Ce, Sn a O. To ukazuje na silnou interakci mezi těmito prvky a je důvodem vzniku směsného oxidu $SnCeO_x$ [73].

Spektrum hladiny Ce 3d změřené po depozici je ukázáno na obrázku 4.2.1-1b. Spektrum je typické pro mírně redukovaný oxid ceru se stavy Ce^{3+} ležícími na vazebných energiích 880,4 eV a 885,5 eV a poměrem intenzit píků Ce^{3+}/Ce^{4+} = 0,28. Ve spektru hladiny O 1s, ukázaném na obrázku 4.2.1-2b, se objevil nový pík ležící na vazebné energii 530,2 eV. Tento pík může být přiřazen kyslíkovým atomům vázaným ke komplexu Ce-Sn [67]. Poměr intenzit píků kyslíku vázaného v jednotlivých stavech (Ce-Sn)/(Ce^{4+}) vypočítaný z tohoto spektra je 0,25. Tato hodnota je velmi blízká hodnotě získané výše ze spektra hladiny Ce 3d. To naznačuje, že píky Ce^{3+} nacházející se ve spektru hladiny Ce 3d nepocházejí z atomů ceru zbylých po vzniku kyslíkových vakancí, ale z atomů vázaných ve směsném oxidu s cínem. Pozorovaná redukce je tedy



Obrázek 4.2.1-2 - XPS spektra hladiny O 1s změřená během experimentu. a) vrstva oxidu ceru (111), b) depozice 1 nm cínu, c) ohřev v kyslíku na 300°C a d) ohřev v kyslíku na 400°C. Pík označený jako Sn^{x+} + Ce-Sn je kombinací stavů patřících atomům kyslíku vázaných v oxidu cínu a směsném oxidu. Malý pík na energii 531,5 eV patří adsorpci vody a CO_2 ze zbytkové atmosféry.



Obrázek 4.2.1-3 – XPS spektra hladiny Sn 3d změřená během experimentu. a) depozice 1 nm cínu, b) ohřev v kyslíku na 300°C a c) ohřev v kyslíku na 400°C. Pík Sn^{x+} patří všem vyšším oxidačním stavům cínu, protože ve spektru nejsou rozlišitelné.

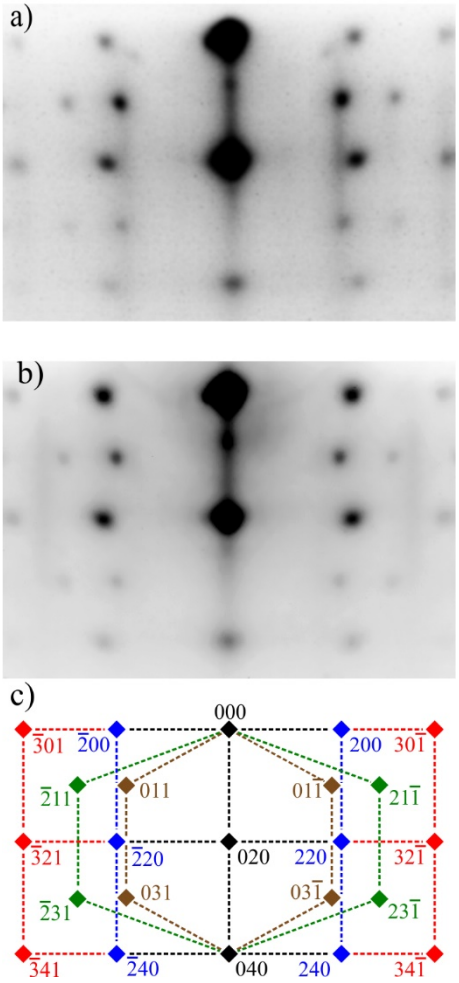
jenom přenos náboje a nijak neovlivňuje stechiometrii vzorku. Poměr počtu atomů kyslíků a ceru ve vzorku je tedy zachován.

Předchozí studie ukázaly, že směsný oxid $SnCeO_x$ nevzniká na povrchu vzorku, ale v jeho podpovrchové oblasti difúzí atomů cínu do objemu [67, 68]. Po započtení atomových citlivostních faktorů jsme zjistili, že koncentrace atomů Ce^{3+} a Sn^{+} jsou téměř shodné (Ce^{3+}/Sn^{x+} = 1.08). To potvrzuje, že téměř všechny atomy oxidovaného cínu jsou součástí směsného oxidu a tudíž ve stavu 1+. Pík kovového cínu ve spektru hladiny Sn 3d tedy patří atomům, které nedifundovaly do objemu a zůstaly na povrchu vzorku. To je nejspíš způsobeno pomalou difúzí atomů vycházející z podmínek depozice (teplota, čas a depoziční rychlost).

Na obrázku 4.2.1-4 jsou ukázány difraktogramy změřené po depozici cínu v krystalografických směrech substrátu $[1\bar{1}0]$ a $[1\bar{2}1]$. Difraktogramy se při rotaci vzorku kolem osy kolmé k povrchu opakovaly vždy po 60°. Hlavním znakem difraktogramů jsou bodové stopy pocházející z transmisní difrakce na malých 3D epitaxních ostrůvcích. Slabé tyče kolmé k povrchu jsou difrakcí z hladké povrchové roviny (111) oxidu ceru.

Vzhledem k výše uvedeným výsledkům z metody XPS byly bodové stopy přiřazeny epitaxním ostrůvkům kovového cínu. Příslušná interpretace difrakčních obrazců je pak uvedena na obrázku 4.2.1-4c. Obrazce se skládají ze čtyř sad difrakčních stop pocházejících z reciprokých rovin (100), (001), (103) a (102) tetragonální struktury kovového cínu. Směr [010], společný všem rovinám, ukazuje na růst kovových ostrůvků s krystalografickou rovinou (010) rovnoběžnou s povrchem. Současné pozorování reciprokých rovin (001), (103) a (100) v jednom difraktogramu se dá vysvětlit přítomností dvou hlavních populací ostrůvků kovového cínu. Tyto populace jsou vzájemně otočené o 90° ve směru kolmém k povrchu a jsou orientovány podle hlavních krystalografických směrů substrátu. Vzhledem k šestičetné symetrii povrchové roviny oxidu ceru (111) a atomu cínu ležícímu asymetricky v krystalografické rovině (010) jsou obě populace přítomny v celkem šesti orientacích, které jsou vzájemně otočené o 60° podle osy kolmé k povrchu.

Přítomnost slabých stop patřících reciproké rovině (102) dále ukazuje na přítomnost třetí, minoritní populace ostrůvků kovového cínu. Tato populace je vůči hlavním populacím otočena o 45° podle osy kolmé k povrchu a je také přítomna v šesti ekvivalentních orientacích. Porovnáním relativní intenzity stop patřících jednotlivým



Obrázek 4.2.1-4 – Difraktogramy epitaxních ostrůvků kovového cínu z krystalografických směrů substrátu a) $[1\bar{1}0]$ a b) $[1\bar{2}1]$ a c) jejich interpretace. Obrazec se skládá ze čtyř mříží, které patří jednotlivým reciprokým rovinám cínu: (001) – modré čtverce, (103) – červené obdélníky, (100) – hnědý šestiúhelník a (102) – zelený šestiúhelník. Při měření bylo možné pozorovat i body patřící rovinám (101), (301) a (201), ale přesáhly rozměry obrázku. Společné stopy a linie jsou vyznačeny černě. Neinterpretované vertikální linie patří oxidu ceru.

populacím je vidět, že každá hlavní populace tvoří zhruba 45 % kovových ostrůvků, zatímco minoritní populace tvoří jenom 10 %.

Výsledný schéma epitaxního růstu kovového cínu na povrchu oxidu ceru (111) je uveden v obrázku 4.2.1-5. Pro srozumitelnost je pro každou populaci ostrůvků znázorněna pouze jedna ze šesti ekvivalentních orientací. Epitaxní růst může být také popsán následujícími epitaxními parametry:

$$\mathrm{Sn}\ (010) \parallel \mathrm{CeO_2}\ (111)$$

Hlavní populace:

1. populace $\mathrm{Sn}\ [100] \parallel \mathrm{CeO_2}\ [1\bar{1}0]$

2. populace $\mathrm{Sn}\ [100] \parallel \mathrm{CeO_2}\ [1\bar{2}1]$

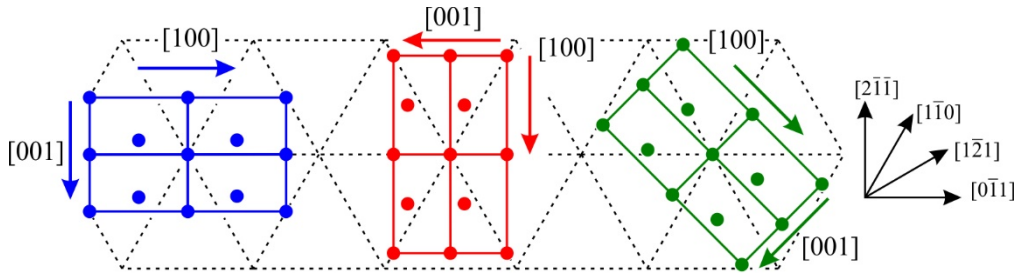
Minoritní populace:

3. populace $\mathrm{Sn}\ [10\bar{2}] \parallel \mathrm{CeO_2}\ [1\bar{1}0]$

Ze vzdáleností difrakčních stop ostrůvků kovového cínu jsme vypočítali velikosti mřížové konstanty cínu. Získali jsme následující hodnoty: $a_\perp$ = 5,98 Å , $a_\parallel$ = 5,88 Å a $c_\parallel$ = 3,25 Å, kde $a_\parallel$ a $c_\parallel$ jsou mřížové konstanty ve směru rovnoběžném s povrchem a $a_\perp$ ve směru kolmém. Všechny tyto hodnoty jsou o 1-3 % větší než objemové hodnoty pro kovový cín (a = 5,82 Å a c = 3,17 Å) [44]. Distorze krystalové mříže je nejspíše způsobena akomodací na mříž substrátu a malou velikostí ostrůvků. Z pološířky difrakčních stop jsme získali střední velikost ostrůvků 87 Å.

Struktura a symetrie krystalografických rovin oxidu ceru (111) a cínu (010) jsou natolik rozdílné, že epitaxního růstu je nejspíše dosaženo pouze uspořádáním atomů depozitu podle nejhustších krystalografických směrů substrátu. To je shrnuto v tabulce 3, kde jsou uvedeny akomodační parametry ostrůvků kovového cínu vypočítané ze změřených mřížových konstant.

V další fázi experimentu byl vzorek ohříván na 300°C v atmosféře 5 x 10^{-5} Pa kyslíku po dobu 30 minut. Na obrázku 4.2.1-3b je ukázáno XPS spektrum hladiny Sn 3d změřené po tomto ohřevu. Zmizel z něj dublet připisovaný kovovému cínu a zhruba dvakrát se zvětšil signál oxidovaného cínu Sn^+. Jak je dále vidět na spektru hladiny Ce 3d v obrázku 4.2.1-1c, celkový oxidační stav oxidu ceru se nepatrně



Obrázek 4.2.1-5 – Schematické znázornění epitaxního růstu kovového cínu na oxidu ceru (111). Oxid ceru je znázorněn černými trojúhelníky. Modrý a červený obdélník znázorňují hlavní populace epitaxních ostrůvků kovového cínu. Zelený obdélník znázorňuje minoritní populaci. Barevné body znázorňují atomy cínu v rovině (010).

změnil. Intenzita stavů patřících Ce^{3+} klesla a poměr intenzit jednotlivých stavů Ce^{3+}/Ce^{4+} se zmenšil na 0,14. Díky těmto jevům se poměr intenzity píků Ce^{3+}/Sn^{x+} změnil z 1,08 na 0,29. Oxidovaný cín se tedy ve vzorku nacházel i v jiném chemickém stavu než Sn^{+}. Jak se dále ukazuje z difraktogramů, cín byl nejspíše oxidován na SnO_2 a při ohřevu segregoval na povrchu.

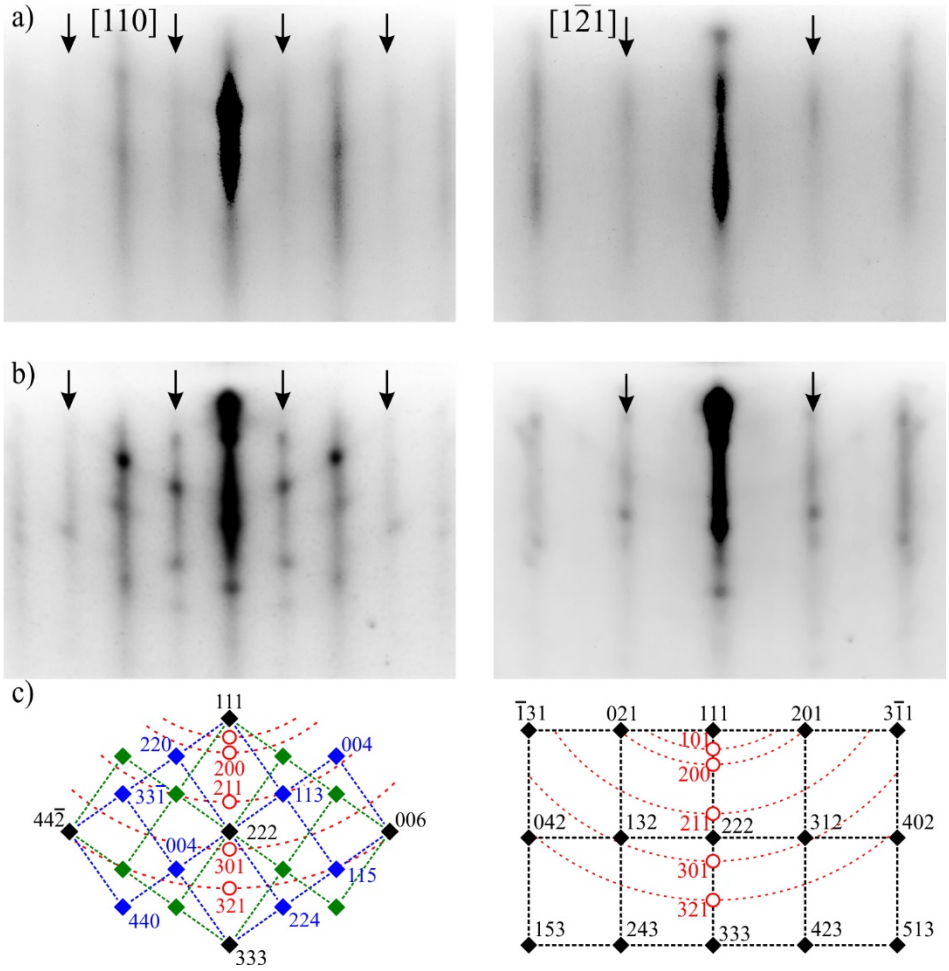
V obrázku 4.2.1-2c je ukázáno XPS spektrum hladiny O 1s. Je vidět, že intenzita píku připisovaného atomům kyslíku vázaným na komplex Sn-Ce se zvětšila. Poměr intenzit kyslíkových píků Ce-Sn/Ce^{4+} odpovídá hodnotě 0,45, což je zhruba třikrát víc než odpovídající hodnota vypočítaná ze spektra hladiny Ce 3d. Protože výše uvedené výsledky ukazují na reoxidaci oxidu ceru do stavu Ce^{4+} a oxidaci cínu, je pík ležící na vazebné energii 530,1 eV nejspíš kombinací dvou stavů – atomů kyslíku vázaných ve směsném oxidu $SnCeO_x$ a v oxidu cínu SnO_2. Malý pík ve spektru hladiny O 1s ležící na vazebné energii 531,5 eV je v literatuře připisován adsorpci vody a CO_2 z residuální atmosféry [74].

Difraktogramy získané po ohřevu na 30°C jsou ukázané v obrázku 4.2.1-6a. Difrakční body pocházející z ostrůvků kovového cínu zmizely. Místo nich se objevily slabé difrakční tyče ležící vždy uprostřed mezi dvěma tyčemi patřícími oxidu ceru. Diskutovány jsou dále v textu. Difraktogram také obsahuje sadu stop umístěných podél centrální tyče, jejichž vzdálenosti odpovídají polykrystalické struktuře oxidu cínu SnO_2. Protože jsme nepozorovali žádné další stopy, které by bylo možné připsat oxidu cínu, byl na vzorku nejspíš přítomen jen ve formě velmi tenké polykrystalické vrstvy.

V poslední fázi experimentu jsme vzorek ohřívali v kyslíkové atmosféře při teplotě 400°C po dobu 30 minut. Metodou XPS jsme nepozorovali žádné výrazné změny v chemickém složení vzorku. Odpovídající spektra jsou ukázána na obrázcích 4.2.1-1d, 4.2.1-2c a 4.2.1-3c. Strukturní změny popsané v předchozím odstavci se naopak velmi zvýraznily. Na obrázku 4.2.1-6b jsou ukázány difraktogramy získané po ohřevu na 400°C. Intenzita výše popsané nové sady difrakčních tyčí vzrostla a ty jsou

	Cu $[1\bar{1}0]$	Cu $[1\bar{2}1]$
1. populace	1.27	2.00
2. populace	2.31	1.11
3. populace	0.87	0.44

Tabulka 3 – Akomodační parametry tří populací ostrůvků tetragonálního kovového cínu vypočítané ve dvou hlavních krystalografických směrech substrátu.



Obrázek 4.2.1-6 – Difraktogramy získané po ohřevu vzorku v kyslíku na teplotu a) 300°C a b) 400°C změřené v krystalografických směrech substrátu $[1\bar{1}0]$ a $[1\bar{2}1]$ a c) jejich interpretace. Interpretace ze směru $[1\bar{1}0]$ se skládá ze dvou reciprokých rovin (110) vzájemně otočených o 180° okolo osy kolmé k povrchu. Černé šipky označují stopy vzniklé po ohřevech v kyslíku. Červená prázdná kolečka označují stopy patřící oxidu cínu. Pozice stopy 000 (leží mimo obrázek) označuje polohu spekulárního elektronového svazku a je středem kruhů patřících polykrystalické vrstvě oxidu cínu.

teď jasně vidět. Zároveň se objevila sada bodových stop, které jsou rozmístěny podél těchto tyčí.

Nové difrakční stopy se dají vysvětlit jednoduchým substitučním modelem vzniku směsného oxidu $SnCeO_x$. Díky omezením daným strukturním faktorem fluoritové struktury oxidu ceru je při difrakci z roviny CeO_2 (111) možné pozorovat pouze takové difrakční stopy, jejichž indexy jsou buď všechny liché, nebo všechny sudé. Pokud nahradíme některé atomy ceru v původní fluoritové struktuře atomy cínu, mříž ztratí symetrii FCC a stane se z ní mříž kubická prostá. To má za následek

vyniknutí difrakčních stop, které byly dříve zakázané strukturním faktorem. V difraktogramu se tak mohou objevit i stopy se smíšenými indexy. Například, dříve zakázaná stopa 100 by se na difraktogramu objevila přesně uprostřed mezi stopami 200 a 000. Podobný substituční model byl dříve navrhnut i pro tvorbu směsného oxidu $RhCeO_x$ [75].

Difúze atomů cínu do podpovrchových oblastí vzorku mající za následek nahrazení atomů ceru v mříži vyžaduje přesun relativně velkého množství atomů a je možná pouze díky zvýšené teplotě vzorku během depozice a následných ohřevů. Přesun atomů je také spojen s částečným zhrubnutím povrchu a vznikem trojrozměrných ostrůvků směsného oxidu, na které ukazuje přítomnost bodových stop v difraktogramech. Efekt je výraznější po ohřevu na vyšší teplotu.

Difrakční body na obrázku 4.2.1-6b se tak dají interpretovat pomocí dvou reciprokých roviny (110) patřících kubické prosté struktuře směsného oxidu. Tyto roviny jsou navzájem zrcadlené podle společného směru [111], který je kolmý k povrchu. To ukazuje na dvě možná uspořádání trojrozměrných ostrůvků $SnCeO_x$, která jsou vůči sobě otočená o 180° podle osy kolmé k povrchu. Tento efekt je způsoben rozdílným skládáním krystalografických rovin FCC mříže ve směru (111) (takzvaný „double positioning“). Na difraktogramech ze směru $[1\bar{2}1]$ tento efekt není pozorovatelný, protože rovina (112) je symetrická podle směru [111].

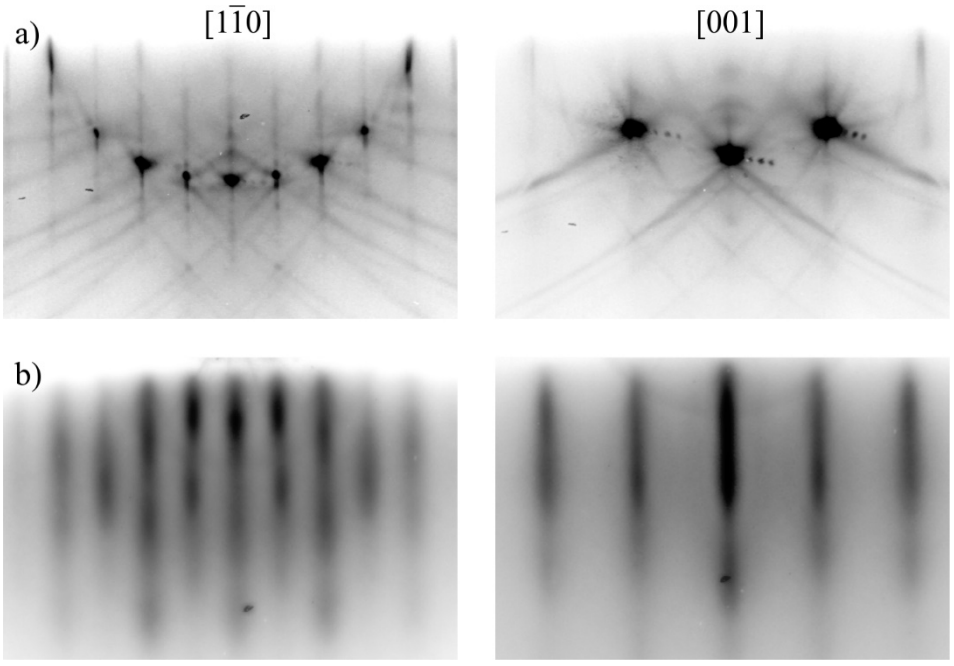
V difraktogramech se také nachází stopy, jejichž vzdálenost odpovídá mezirovinným vzdálenostem oxidu cínu [76]. Tyto jsou pozorovatelné jenom podél silnějších stop substrátu. Jak bylo zmíněno výše, po oxidaci ostrůvků kovového cínu vznikla na povrchu velmi tenká polykrystalická vrstva oxidu cínu SnO_2. Difrakční kruhy patřící této struktuře jsou znázorněny na obrázku 4.2.1-6c. Jsou ale příliš slabé a dají se tedy pozorovat jenom v místech, kde protínají silnější stopy substrátu.

V tomto experimentu jsme poprvé popsali krystalickou strukturu směsného oxidu $SnCeO_x$ vzniklého depozicí kovového cínu na povrch oxidu ceru. Morfologické změny vyvolané difúzí cínu do objemu oxidu ceru mají silný vliv na vlastnosti katalyzátorů založených na oxidu ceru, jako jsou například jejich katalytická aktivita nebo selektivita. Výsledky ukazují, že morfologii povrchu takového směsného oxidu je možné ovlivňovat množstvím dopantu.

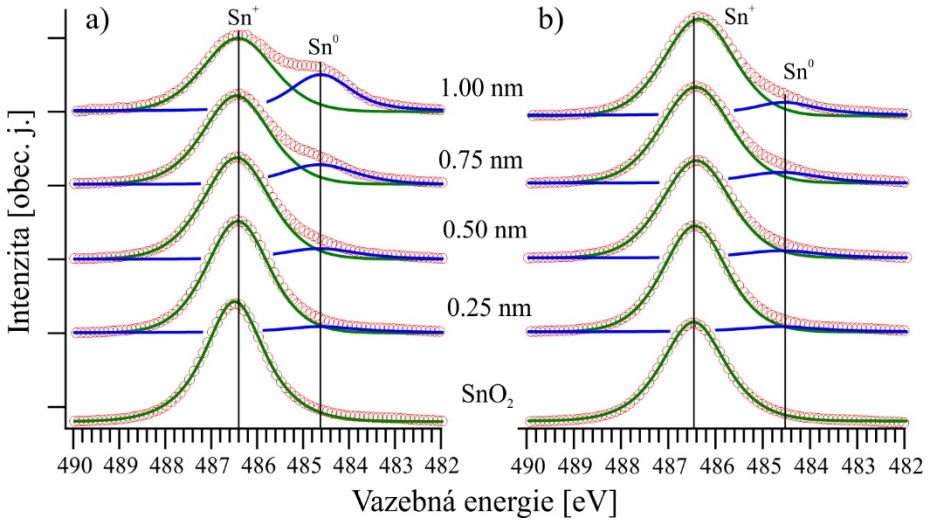
4.2.2 Interakce Ce s vrstvou SnO_2 (110)

Jako substrát pro tento experiment byl použitý monokrystal oxidu titanu TiO_2 o rozměrech 10 mm x 10 mm x 0.5 mm dodaný firmou MaTeck. Povrch krystalu byl tvořen krystalografickou rovinou (110). Před každým experimentem byl vzorek očištěn iontovým bombardem ionty Ar^+ s energií 5000 eV a proudovou hustotou 15 μA/cm^2. Vzorek byl pak 1 hodinu ohříván v UHV na teplotu 1000°C. Reoxidace povrchu se pak dosáhlo ohřevem na 650°C v proudu kyslíku po dobu jedné hodiny. Difraktogramy čistého povrchu TiO_2 (110) jsou ukázány na obrázku 4.2.2-1a. Epitaxní vrstva oxidu cínu byla připravena reaktivním napařováním kovového cínu v kyslíkové atmosféře při teplotě substrátu 500°C. Cín byl napařován z Knudsenovy cely při teplotě 910°C. Jako zdroj kyslíku sloužilo 5x10^{-3} Pa NO_2, který se rozkládal na horkém vlákně při teplotě 800°C. Příprava epitaxních vrstev oxidu cínu je podrobně popsána v [77].

Výše uvedeným postupem jsme připravili 3 nm tlustou vrstvu oxidu cínu, což odpovídá zhruba deseti monovrstvám vzhledem k mezirovinné vzdálenosti ve směru [110]. Metodou RHEED jsme pozorovali difraktogramy (obrázek 4.2.2-1b) skládající se z ostrých difrakčních čar pocházejících z hladkého povrchu oxidu cínu se strukturou kasiteritu a povrchovou rovinou (110). Měřením vzdáleností difrakčních stop jsme



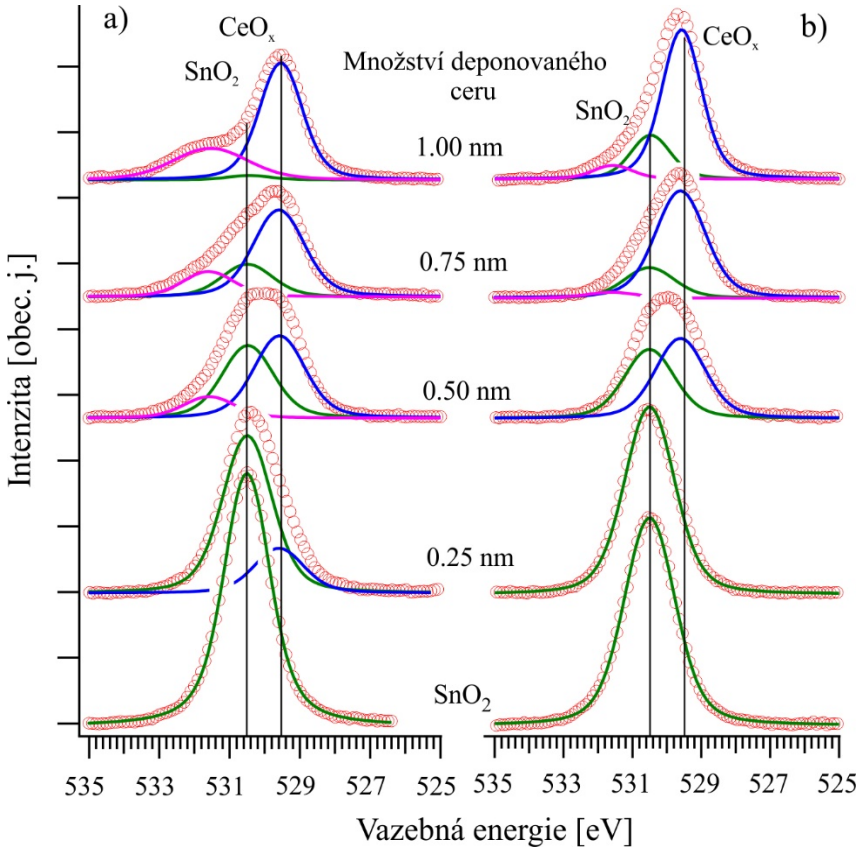
Obrázek 4.2.2-1 – Difraktogramy a) čistého povrchu TiO_2 (110) a b) epitaxní vrstvy SnO_2 (110) změřené ve dvou význačných krystalografických směrech.



Obrázek 4.2.2-2 - XPS spektra hladiny Sn $3d_{5/2}$ změřená během experimentu po depozici a) za pokojové teploty a b) při teplotě 300°C. Spektra byla změřena při emisi elektronů pod úhlem 60° a jsou pro větší přehlednost normalizovaná.

získali hodnoty mřížové konstanty a = 4,77 Å a c = 3,21 Å. Obě hodnoty se liší o méně než 1 % od uváděných objemových hodnot pro SnO_2 [76]. XPS spektra hladin Sn $3d_{5/2}$ a O 1s vrstvy SnO_2 jsou ukázána na obrázcích 4.2.2-2 a 4.2.2-3. Pík Sn $3d_{5/2}$ leží na vazebné energii 486,4 eV a pík O 1s na vazebné energii 530,5 eV. Obě tyto hodnoty odpovídají hodnotám uváděným v literatuře pro stechiometrický SnO_2 [78, 79].

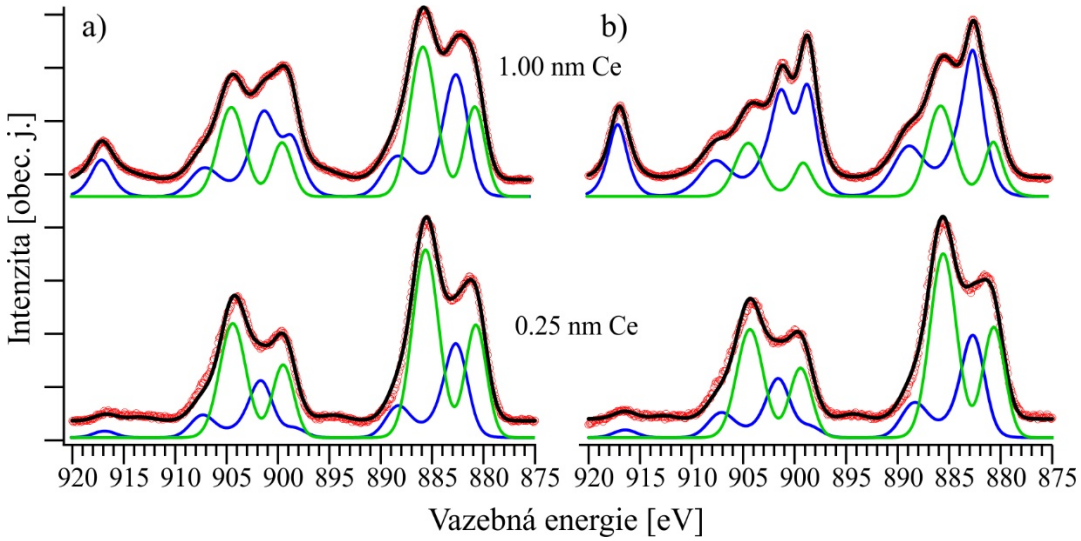
Připravili jsme celkem dva vzorky. Na první jsme deponovali kovový cer při pokojové teplotě, na druhý při teplotě substrátu 300°C. V obou případech jsme postupně ve čtyřech krocích napařili celkem 1 nm kovového ceru. Na obrázku 4.2.2-4 jsou ukázána XPS spektra hladiny Ce 3d změřená pod emisním úhlem 60° po depozici 0,25 nm ceru. V obou případech se jedná o spektra nestechiometrického a vysoce redukovaného oxidu ceru. Hlavním ukazatelem redukce je velmi nízká intenzita píku ležícího na vazebné energii 917,0 eV. Podíl píků jednotlivých oxidačních stavů Ce^{3+}/Ce^{4+} je 2,30 po depozici za pokojové teploty a 1,79 po depozici při teplotě 300°C. XPS spektra hladiny Ce 3d jsme změřili i pro emisi elektronů kolmo z povrchu. V takovém případě byly hodnoty poměru intenzit píků 2,03 po depozici za pokojové teploty a 1,68 po depozici při 300°C. To znamená, že vrstva oxidu ceru měla zdánlivě celkově vyšší oxidační stav. Tento rozdíl v oxidačních stavech při emisích pod odlišným úhlem je diskutován dále v textu. Z výsledků vyplývá, že vrstva oxidu ceru byla téměř homogenní až do informační hloubky metody XPS. U povrchu pak byla vrstva více redukovaná než v objemu.



Obrázek 4.2.2-3 - XPS spektra hladiny O 1s změřená během experimentu po depozici a) při pokojové teplotě a b) při teplotě 300°C. Spektra byla změřena při emisi elektronů pod úhlem 60°.

Spektra hladin Sn 3d změřená po prvních depozičních krocích jsou ukázána na obrázku 4.2.2-2. Můžeme na nich pozorovat dva efekty. Za prvé se na vazebné energii 484,6 eV objevil pík patřící novému chemickému stavu, který se dá přiřadit kovovému cínu [80]. Za druhé, položířka píku SnO_2 se zvětšila z 1,58 eV na 1,72 eV. To může být efekt vzniku nového chemického stavu, jehož pík leží na vazebné energii velmi blízké píku SnO_2. Ve spektru hladiny O 1s se také objevil nový pík na energii 529,5 eV (viz obrázek 4.2.2-3). Ten se dá přiřadit atomům kyslíku vázaným v oxidu ceru [81].

Difraktogramy získané po prvních depozicích ceru (nejsou v práci uvedeny) se skládaly ze sady velmi slabých, širokých bodových stop na silném difúzním pozadí. Není jasné, jestli tyto stopy patřily oxidu cínu nebo ceru. Ležely totiž přímo uprostřed mezi předpokládanými pozicemi stop patřících substrátu a depozitu. Je tedy možné, že pozorované stopy byly kombinací obou. Zvýšená intenzita difúzního pozadí odpovídá ztrátě uspořádanosti povrchu způsobené difúzí atomů ceru do krystalické mříže oxidu cínu.



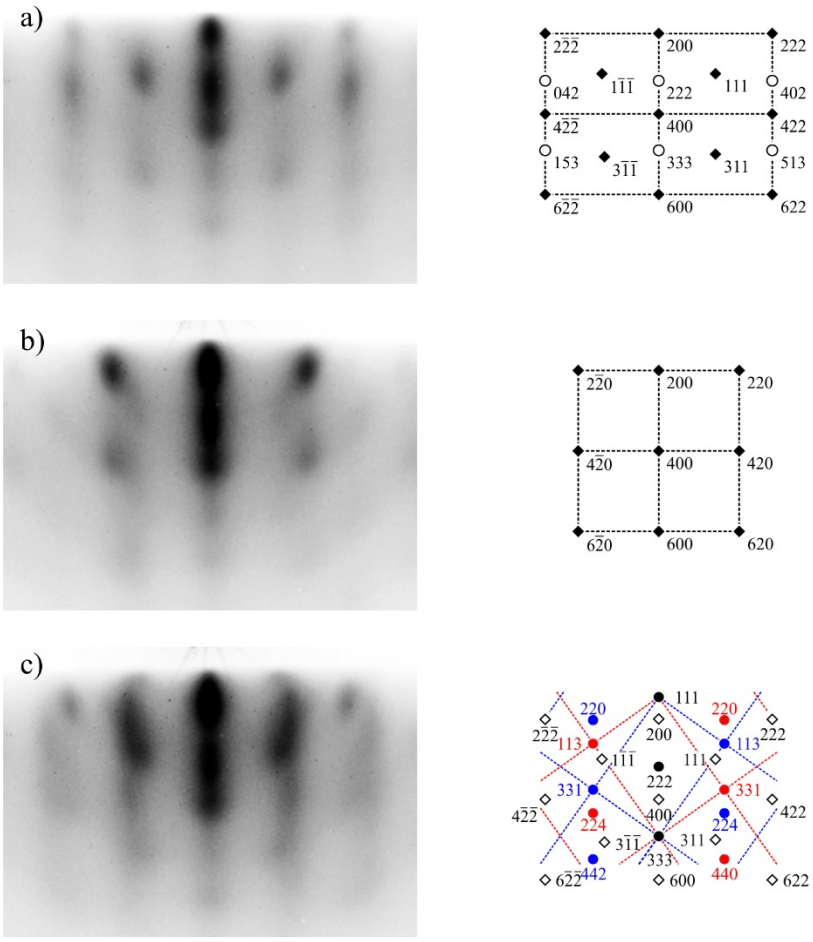
Obrázek 4.2.2-4 – XPS spektra hladiny Ce 3d změřená během experimentu po depozici a) za pokojové teploty a b) při teplotě 300°C Spektra byly změřená při emisním úhlu 60° a normalizována pro zvýraznění rozdílu v jejich složení. Dublety patřící jednotlivým oxidačním stavům byly sloučeny – modrá čára patří stavům Ce^{4+}, zelená stavům Ce^{3+}.

Z výše uvedených výsledků se dá usoudit, že do mříže SnO_2 difundovalo značné množství ceru a silná interakce mezi těmito materiály vedla ke vzniku směsného oxidu $SnCeO_x$. Toto tvrzení je podpořeno nízkým oxidačním stavem oxidu ceru a vznikem nového oxidačního stavu cínu, jehož vazebná energie leží velmi blízko energie hladiny Sn $3d_{5/2}$ čistého oxidu cínu. Rozdíl celkových oxidačních stavů oxidu ceru deponovaného při různých teplotách, vyjádřený poměrem intenzit píků Ce^{3+}/Ce^{4+}, je dán větší rychlostí difúze ceru při teplotě 300°C. Ta umožňuje i rychlejší difúzi atomů kyslíku substrátem a tedy snazší oxidaci ceru.

V dalších fázích experimentu jsme na vrstvu oxidu cínu postupně napařovali další cer, až do tloušťky vrstvy 1 nm. V difraktogramech se postupně objevovaly bodové stopy pocházející z transmisní difrakce na malých trojrozměrných epitaxních ostrůvcích. S přibývajícím množstvím ceru se stopy stávaly ostřejší a intenzivnější. Na obrázku 4.2.2-5 je spolu s interpretací uveden příklad difraktogramu získaného po depozici 1 nm ceru při teplotě 300°C. Difraktogramy získané po depozici při pokojové teplotě byly kvalitativně shodné, ale jejich difúzní pozadí mělo větší intenzitu. To je patrně způsobené horším krystalografickým uspořádáním ostrůvků při nižší depoziční teplotě.

Difraktogramy v obrázku 4.2.2-5 byly změřeny v krystalografických směrech substrátu $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}2]$ a [001]. Vzhledem k téměř čtvercové symetrii povrchu SnO_2 (110) tyto směry svírají úhel 46,4° a 43,6°. Vzdálenost difrakčních stop ukazuje, že body v difraktogramech 4.2.2-5a a 4.2.2-5b patří reciprokým rovinám (110) a (100) fluoridové struktury oxidu ceru se společným směrem [001] kolmým k povrchu. Tyto dvě roviny svírají úhel 45°. Stopy se tedy dají přiřadit difrakci na epitaxních ostrůvcích oxidu ceru s krystalografickou rovinou (100) rovnoběžnou s povrchem.

Difraktogramy v obrázcích 4.2.2-5a a 4.2.2-5c dále obsahují další sadu stop, které se touto interpretací nedají vysvětlit. Tyto stopy patří reciprokým rovinám (112) a (111) oxidu ceru se společným směrem [111] kolmým k povrchu. Ty tedy pocházejí



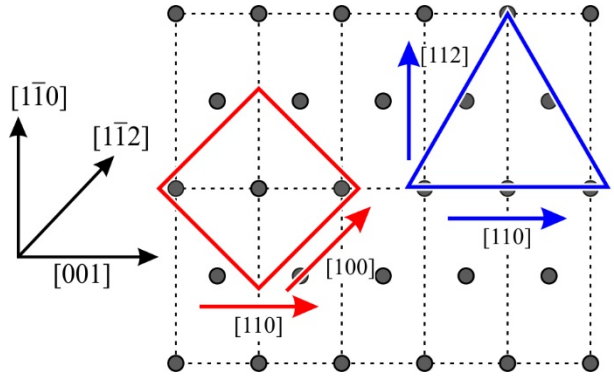
Obrázek 4.2.2-5 – Difrakční obrazce epitaxních ostrůvků oxidu ceru změřené po depozici 1 nm ceru při teplotě 300°C a jejich intepretace. Obrazce byly změřeny v krystalografických směrech substrátu a) $[1\bar{1}0]$, b) $[1\bar{1}2]$ a c) [001]. Plné čtverce v a) a b) představují reciproké roviny (110) a (100) oxidu ceru. Prázdná kolečka v a) představují reciprokou rovinu (112) oxidu ceru se směrem [111] kolmým k povrchu. Plná kolečka v c) představují dvě reciproké roviny (110) oxidu ceru se směrem [111] kolmým k povrchu. Prázdné čtverce v c) představují rovinu (110).

z epitaxních ostrůvků oxidu ceru s rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem. Difraktogram na obrázku 4.2.2-5c se skládá ze dvou mříží, které jsou vzájemně zrcadlené podle osy směru [111]. Tato populace epitaxních ostrůvků oxidu ceru je tedy na povrchu přítomna ve dvou orientacích, lišících se rozdílným způsobem skládání rovin (111) ve struktuře FCC - ABCABC vs. ACBACB. Tento efekt se nazývá „double positioning“ a ve směru $[1\bar{1}2]$ se nedá rozlišit, protože rovina (112) je symetrická podle osy směru [111].

Na obrázku 4.2.2-6 je schematicky znázorněn model mříží obou populací epitaxních ostrůvků oxidu ceru. Růst epitaxních ostrůvků oxidu ceru se dá také popsat následujícími epitaxními parametry:

$$CeO_2\ (100) \parallel SnO_2\ (110) \qquad CeO_2\ (111) \parallel SnO_2\ (110)$$
$$CeO_2\ [011] \parallel SnO_2\ [001] \qquad CeO_2\ [1\bar{1}0] \parallel SnO_2\ [001]$$

Difrakční stopy epitaxních ostrůvků oxidu ceru jsou v tomto případě příliš slabé na to, aby se dala určit jejich přesná vzdálenost, a tedy i velikost mřížové konstanty. Při použití tabulkových hodnot mřížových konstant obou materiálů ale můžeme určit akomodační parametry mříží oxidů cínu a ceru, tedy poměr mezibodových vzdáleností substrátu a depozitu v daných krystalografických směrech. Parametry vypočítané pro obě populace ve směrech $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}2]$ a $[001]$ jsou shrnuty v tabulce 4. Zdá se, že epitaxního růstu oxidu ceru je v případě populace (100) dosaženo shodnou symetrií mříží substrátu a depozitu. V případě populace (111) pak vhodným krystalografickým uspořádáním ostrůvků vzhledem k substrátu.

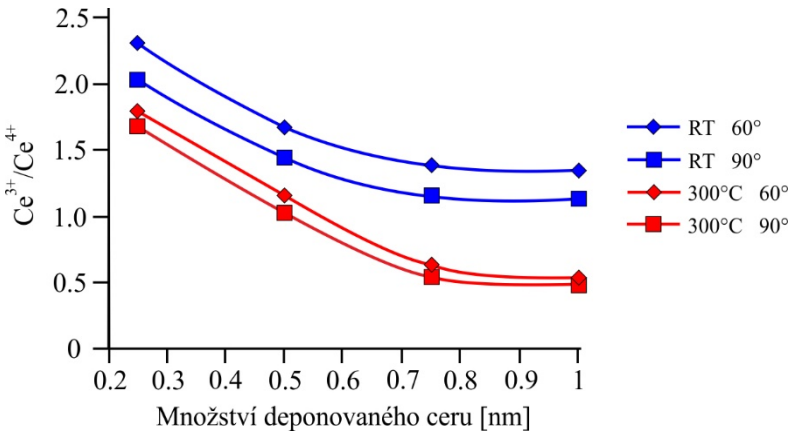


Obrázek 4.2.2-6 – Schematický model epitaxního růstu oxidu ceru na povrchu SnO_2 (110). Červený čtverec a modrý trojúhelník představují populace ostrůvků oxidu ceru s krystalografickou rovinou (100) a (111) rovnoběžnou s povrchem.

Epitaxe	$[1\bar{1}0]$	[001]	$[1\bar{1}2]$
(100)	0.57	1.2	0.58
(111)	0.99	1.2	----

Tabulka 4 – Akomodační parametry obou populací epitaxních ostrůvků oxidu ceru ve třech hlavních krystalografických směrech substrátu oxidu cínu.

V XPS spektrech hladiny Ce 3d jsme pozorovali, že s přibývajícím množstvím deponovaného ceru se celkový oxidační stav vrstvy CeO_x více přibližoval stechiometrickému CeO_2. Vzhledem k velmi nízkému parciálnímu tlaku kyslíku ve zbytkové atmosféře byla oxidace ceru možná pouze odebráním atomů kyslíku ze substrátu. Na obrázku 4.2.2-7 je vynesen vývoj poměru intenzit píků Ce^{3+}/Ce^{4+} vypočítaný ze spekter hladiny Ce 3d v závislosti na množství deponovaného ceru. Je vidět, že vrstva oxidu ceru dosahuje jisté limitní hodnoty oxidace, která je závislá na teplotě vzorku během depozice. Tyto hodnoty jsou pro vrstvu 1 nm ceru 1,2 po depozici za pokojové teploty a 0,5 po depozici při teplotě 300°C. Odpovídající XPS spektra hladiny Ce 3d jsou ukázána na obrázku 4.2.2-4. Z grafu je také vidět, že vrstva deponovaná při pokojové teplotě svého oxidačního limitu dosáhne dřív než vrstva připravená při teplotě 300°C. Tento jev se dá vysvětlit tím, že vyšší teplota substrátu během depozice umožní atomům ceru difundovat hlouběji do substrátu a k saturaci oxidu cínu cerem tak dojde až po depozici většího množství materiálu. Po dosažení saturace zůstanou přebytečné atomy ceru na povrchu a vytvoří epitaxní ostrůvky oxidu ceru. Vyšší teplota zapříčiní vyšší mobilitu atomů kyslíku a ostrůvky připravené při teplotě 300°C jsou tak více oxidované. To může být i důvodem, proč si tato vrstva



Obrázek 4.2.2-7 - Vývoj poměru intenzit píku Ce^{3+}/Ce^{4+} vypočítaný z XPS spekter hladiny Ce 3d.

během celého experimentu udržuje vyšší homogenitu. To je vidět z menšího rozdílu mezi poměrem intenzit píků Ce^{3+}/Ce^{4+} vypočítaných ze spekter změřených pro emisní úhly 60° a 90°.

Ze spekter hladiny Sn $3d_{5/2}$ změřených během experimentu (obrázek 4.2.2-2) je vidět, že intenzita píku patřícího kovovému cínu rostla spolu s množstvím deponovaného ceru. Tento efekt byl silnější při depozici za pokojové teploty. Opět se dá vysvětlit rozdílem v difúzním koeficientu kyslíku. Za nižší teploty je povrchová vrstva ceru oxidována atomy kyslíku z oxidu cínu. Za vyšší teploty je ale možná migrace atomů kyslíku až ze substrátu oxidu titanu. Ve spektrech hladiny O 1s v obrázku 4.2.2-3 je s rostoucím množstvím deponovaného ceru podle očekávání vidět rostoucí intenzita píku patřícího atomům kyslíku vázaných v oxidu ceru a klesající intenzita píku atomů vázaných v oxidu cínu. Na vazebné energii 531,5 eV se také objevil nový pík, který měl mnohem větší intenzitu na vzorku připraveném za pokojové teploty a zmizel po ohřevu na 300°C. Podle těchto výsledků byl pík v souladu s literaturou přiřazen molekulám vody a CO adsorbovaným ze zbytkové atmosféry [74].

Na konci experimentu nám podařilo získat komplexní systém skládající se z vrstev částečně redukovaného oxidu cínu, směsného oxidu $SnCeO_x$ a vrchní vrstvy částečně redukovaných epitaxních ostrůvků oxidu ceru. Jedná se o vhodný systém pro budoucí výzkum katalytických vlastností systémů na bázi oxidu ceru.

4.3 Interakce palladia s povrchy oxidů

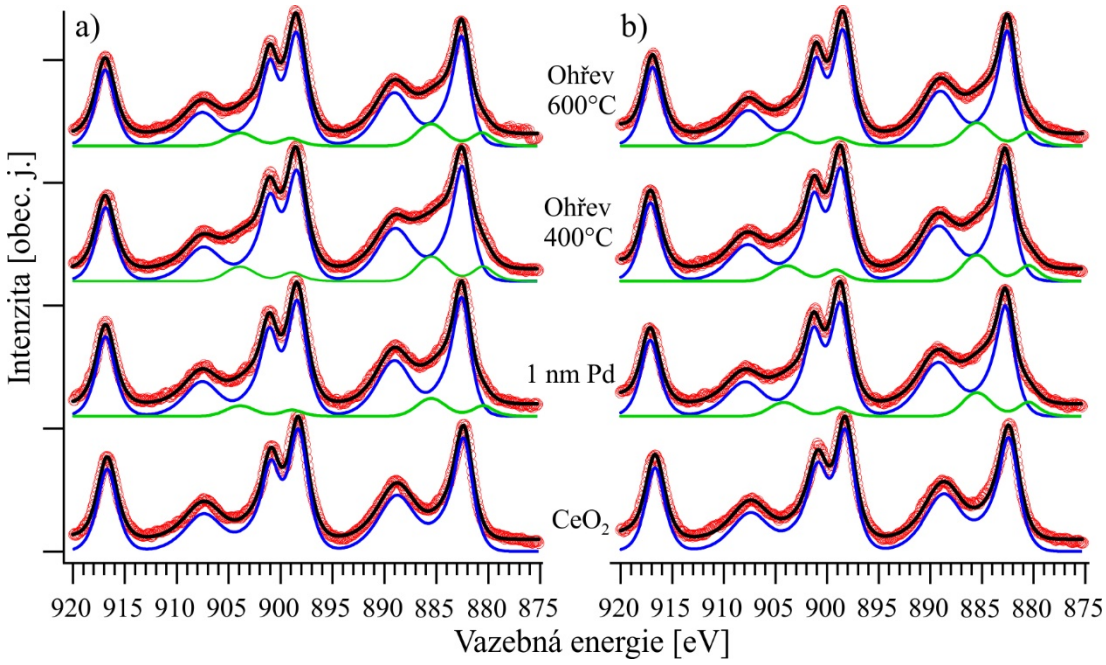
Oxid ceru může sloužit také jako substrát pro přípravu nesených nanočástic aktivních kovů. Jako aktivní fáze takového systému může sloužit kterýkoliv přechodový kov. Kovové ostrůvky pak mohou využívat zásobu kyslíku v krystalické mříži oxidu ceru pro posílení svých katalytických vlastností [13]. Jeden z tímto způsobem často používaných kovů je palladium. Systém Pd/CeO_2 se ukazuje jako silný katalyzátor řady důležitých reakcí, jako například oxidace CO [64, 82] a redukce NO_x [83], rekombinace metanových par [84] a jejich spalování [85], hydrodechlorinace chlorobenzenu [86] a rozklad metanolu [87].

4.3.1 Interakce palladia s povrchem CeO_2 (111)

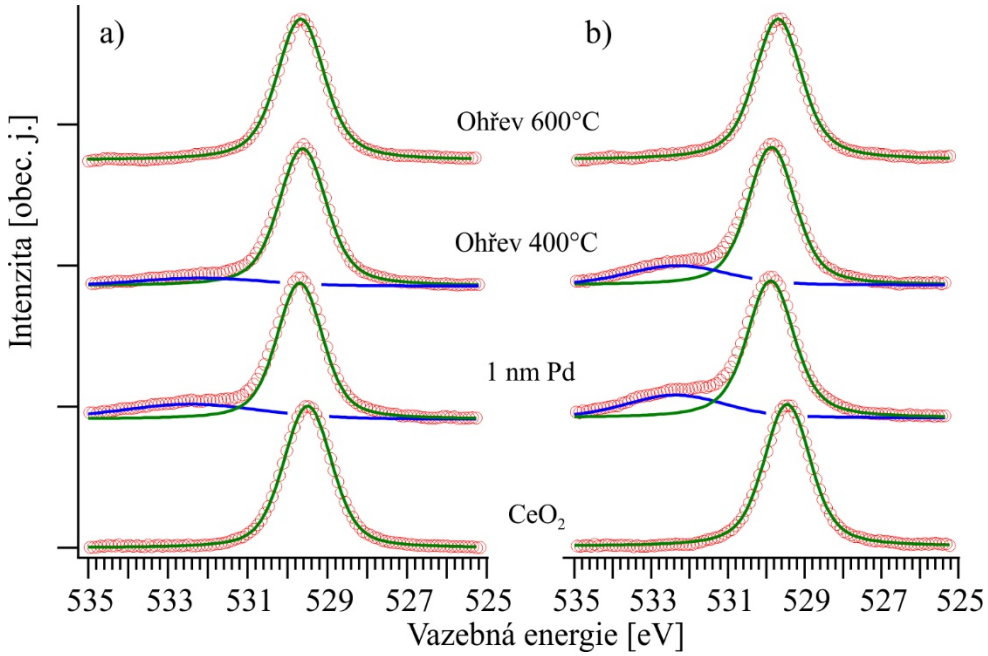
Vrstva oxidu ceru s povrchovou rovinou (111) použitá v tomto experiment byla připravena při teplotě 300°C postupem popsaným v kapitole 4.1.1. Na obrázcích 4.3.1-1 a 4.3.1-2 jsou ukázána XPS spektra hladin Ce 3d a O 1s vrstvy CeO_2. Ve spektru hladiny Ce 3d se nacházely pouze píky patřící stavu Ce^{4+} a spektrum hladiny O 1s se skládalo z jediného píku ležícího na vazebné energii 529,4 eV. Obě spektra tedy patří plně stechiometrickému CeO_2.

Během experimentu jsme kovové palladium deponovali na dva vzorky při pokojové teplotě a při teplotě substrátu 300°C. Depozice palladia probíhala postupně ve čtyřech krocích, kdy jsme vždy napařili zhruba 0,25 nm palladia. Celkem jsme tedy na každý vzorek napařili 1 nm palladia, což odpovídá 6 monovrstvám vzhledem k mezirovinné vzdálenosti ve směru [111] v krystalické mříži palladia. Po každém depozičním kroku jsme vzorky proměřili metodami XPS a RHEED.

Na obrázcích 4.3.1-1 a 4.3.1-2 jsou ukázána XPS spektra hladin Ce 3d a O 1s změřená po depozicích 1 nm palladia. Spektra ceru v obou případech odpovídají mírně redukovanému oxidu ceru, se stavy Ce^{3+} tvořícími okolo 10 % celkové intenzity spektra. Poměry intenzit píků Ce^{3+}/Ce^{4+} jsou 0,1 po depozici za pokojové teploty a 0,13 po depozici při teplotě 300°C. Pík ve spektru O 1s se posunul na vazebnou energii 529,8 eV, což je zapříčiněno částečnou redukcí oxidu ceru. Dále se ve spektru objevil nový pík na energii 532,4 eV, který ale nepatří kyslíku. Jedná se o stav Pd 3p.



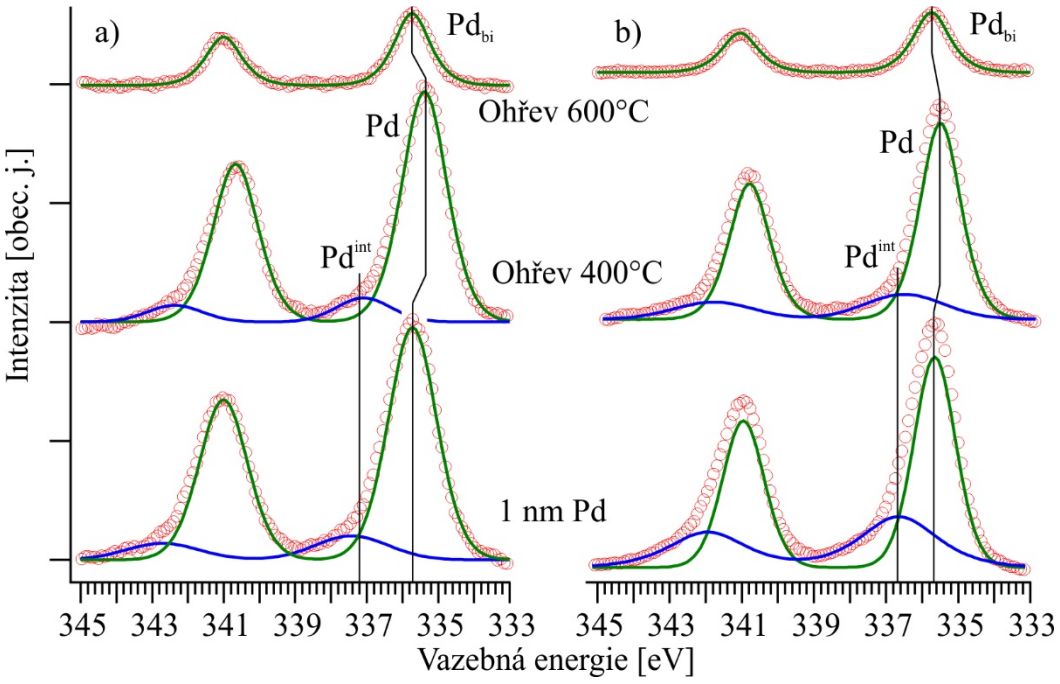
Obrázek 4.3.1-1 – XPS spektra hladiny Ce 3d změřená během experimentu po depozici palladia a) při pokojové teplotě a b) při teplotě substrátu 300°C. Spektra jsou normalizovaná. Dublety patřící jednotlivým oxidačním stavům byly sloučeny – modrá čára patří stavům Ce^{4+}, zelená stavům Ce^{3+}.



Obrázek 4.3.1-2 – XPS spektra hladiny O 1s změřená během experimentu po depozici palladia a) při pokojové teplotě a b) při teplotě substrátu 300°C. Modrý pík patří stavu Pd 3p. Spektra jsou normalizovaná.

Na obrázku 4.3.1-3 jsou ukázána XPS spektra hladiny Pd 3d změřená po posledním depozičním kroku obou depozicí. Obě spektra se skládají ze dvou dubletů, z nichž ten ležící na nižší vazebné energii má několikrát větší intenzitu než druhý. Vazebná energie intenzivního stavu Pd $3d_{5/2}$ je 335,7 eV po depozici za pokojové teploty a 335,5 eV po depozici při teplotě 300°C. Slabší píky leží na vazebných energiích 337,4 eV po depozici za pokojové teploty a 337,2 eV po depozici při teplotě 300°C. Silnější dublet jsme přiřadili kovovému palladiu, přičemž vazebná energie těchto stavů je zhruba o 0,3 eV vyšší než objemová hodnota kovového palladia 335,4 eV [88]. To se dá vysvětlit malou velikostí částic palladia. Ta má za následek změnu elektronického stínění ostrůvků, která se projeví v posuvu vazebné energie. V literatuře je tento efekt označován jako „size-effect“.

Otázkou je identita slabších píků na vyšší energii. Píky kovových prvků pozorované v XPS jsou vždy více nebo méně asymetrické směrem k vyšším vazebným energiím. Asymetrie vzniká interakcí fotoelektronů opouštějících vzorek s elektrony v blízkosti Fermiho meze a je přímo úměrná hustotě stavů na Fermiho mezi. Zatímco například u mědi je tento efekt poměrně slabý, palladium je učebnicovým příkladem tohoto efektu. Mohlo by se tedy zdát, že menší dublet na vyšší vazebné energie je jenom asymetrií hlavního dubletu. Na druhou stranu, palladium je na povrchu přítomno v podobě částic, které nejsou dostatečně velké na to, aby měly plně kovový



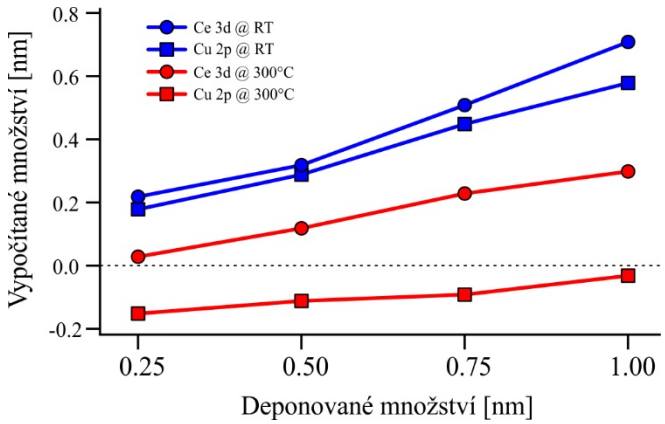
Obrázek 4.3.1-3 - XPS spektra hladiny Pd 3d změřená během experimentu po depozici palladia a) při pokojové teplotě a b) při teplotě substrátu 300°C.

charakter. Palladium tak má malou hustotu stavů na Fermiho mezi. Pík tedy nejspíše pochází i z interakce s povrchem oxidu ceru.

Interakce palladia s povrchem způsobuje částečnou redukci oxidu ceru popsanou výše. Stejně jako v případě cínu, nebo například platiny [66], se nejedná o oxidaci paladia a redukci ceru předáním atomu kyslíku. Jedná se tedy pouze o elektronický efekt, kdy si ionty přerozdělí valenční elektrony, aniž by se změnila stechiometrie vrstvy oxidu.

Intenzita píků v XPS spektru hladiny Pd 3d během depozice rostla lineárně. Zajímavější je ovšem vývoj intenzit hladin Cu 2p a Ce 3d. Při depozici by měly intenzity obou těchto hladin klesat spolu s překrýváním povrchu atomy depozitu. Z útlumu signálu je pak možné při znalosti střední volné dráhy elektronů o dané energii vypočítat tloušťku této vrstvy. Tento výpočet jsme provedli pro obě hladiny po obou depozicích. Vývoj vypočítané tloušťky vrstvy palladia je ukázán na obrázku 4.3.1-4. Z obrázku je vidět, že při depozici za pokojové teploty je vypočítaná tloušťka zhruba o 25 % menší než kolik odpovídá množství deponovaného palladia. To je způsobeno tím, že palladium na povrchu netvoří hladkou vrstvu, ale ostrůvky, a nestíní celý povrch rovnoměrně.

Situace je ale diametrálně odlišná po depozici při teplotě 300°C. Tloušťka vypočítaná z útlumu signálu hladiny Ce 3d je několikanásobně nižší než by odpovídalo deponovanému množství palladia. Výpočet z útlumu signálu hladiny Cu 2p dokonce udává zápornou hodnotu tloušťky – signál tedy měl větší intenzitu než před depozicí. To vede k závěru, že podmínky použití vztahu pro výpočet tloušťky vrstvy depozitu nejsou v tomto případě splněny. To se dá ale poměrně jednoduše vysvětlit. Volná



Obrázek 4.3.1-4 – Tloušťka deponované vrstvy palladia vypočítaná z útlumu XPS signálu hladin substrátu pro obě depozice. Hodnota tloušťky menší než 0 znamená, že intenzita stavů substrátu se zvětšila.

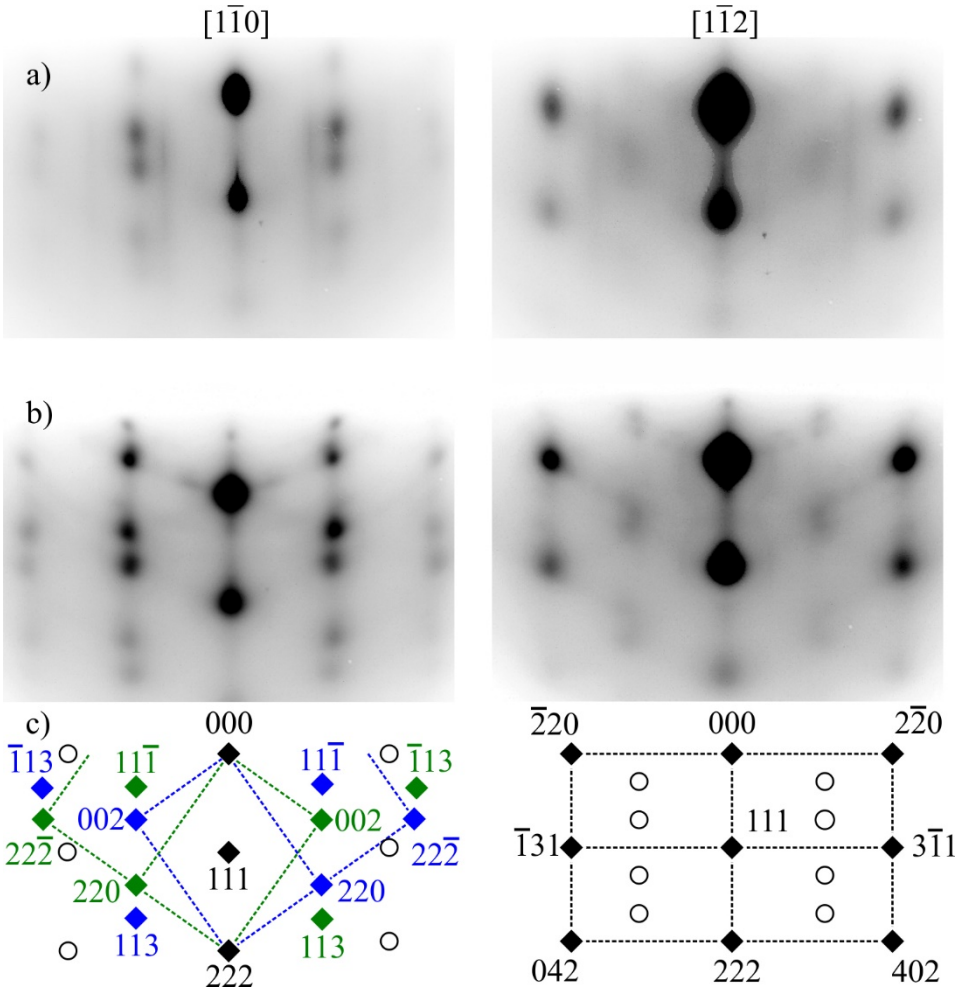
energie povrchu palladia je asi dvakrát větší než energie povrchu oxidu ceru [89, 90]. Ostrůvky palladia nacházející se na povrchu jsou tedy energeticky nevýhodné a nejspíše se pokrývají oxidem ceru nebo pronikají do objemu. „Core-shell“ struktura tvořená těmito materiály už byla pozorována a vykazovala mimořádnou teplotní stabilitu [91]. Pokrývání částic palladia díky migraci oxidu ceru může mít za následek lokální ztenčení vrstvy nebo i odkrytí měděného substrátu a tím i vzrůst intenzity signálu hladiny Cu 2p. Potřebný přenos materiálu je možný pouze díky zvýšené teplotě a není tedy pozorovatelný při depozici za pokojové teploty.

Při obou depozicích jsme vzorky sledovali "*in-vivo*" metodou RHEED. Ihned po zahájení depozice palladia začaly slábnout difrakční stopy povrchu oxidu ceru a objevili se bodové stopy pocházející z transmisní difrakce na trojrozměrných epitaxních ostrůvcích. Z toho usuzujeme, že palladium rostlo epitaxně od samého počátku depozice v módu Volmer-Weber.

Na obrázku 4.3.1-5 jsou ukázány difraktogramy změřené na obou vzorcích po depozici 1 nm palladia spolu se svojí interpretací. Difrakce byly pozorovány v krystalografických směrech substrátu $[1\bar{1}0]$ a $[1\bar{1}2]$ a opakovaly se vždy po 60° při rotaci vzorkem kolem osy kolmé k povrchu. Při bližším pohledu je vidět, že difraktogramy ze směru $[1\bar{1}2]$ se skládají ze dvou sad stop, z nichž jedna je výrazně slabší. Stejně jako v předchozích kapitolách interpretace těchto difraktogramů odpovídá růstu dvou populací epitaxních ostrůvků kovového palladia s rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem, které jsou vůči sobě otočené o 90°. Rozdíl relativních intenzit difrakčních stop ukazuje, že méně početná populace tvoří asi jenom 10 % všech palladiových ostrůvků.

Na difraktogramech změřených po depozici palladia při pokojové teplotě jsou stále vidět vertikální linie pocházející z povrchu oxidu ceru. Povrch tedy nejspíš není celý pokrytý, jak už naznačily výsledky měření metodou XPS. Na difraktogramech změřených po depozici palladia při teplotě 300°C jsou naopak vidět čáry spojující jednotlivé difrakční stopy palladia. To ukazuje na to, že palladiové ostrůvky jsou fasetovány krystalografickou rovinou (111).

Obrazec ze směru Cu $[1\bar{1}0]$ se skládá ze dvou rovin (110), které jsou symetrické podle směru [111]. Obě populace palladiových ostrůvků jsou totiž přítomny ve dvou ekvivalentních orientacích, které se liší skládáním rovin ve směru (111) v mříži FCC.



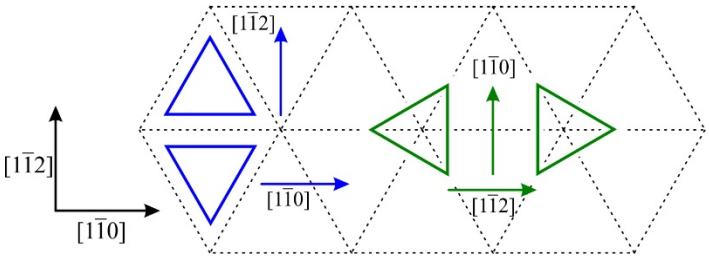
Obrázek 4.3.1-5 – Difrakční obrazce změřené po depozici 1 nm palladia a) při pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C a c) jejich interpretace ve dvou význačných krystalografických směrech substrátu.

Tento efekt se jmenuje „double positioning“ a byl popsán pro růst mnoha kovů s FCC strukturou [92, 93].

Výše uvedené interpretaci difrakčních obrazců odpovídá schematický model epitaxního růstu palladia na povrchu CeO_2 (111) znázorněný na obrázku 4.3.1-6. Růst je možno popsat pomocí následujících epitaxních parametrů:

	Pd (111) ‖ CeO_2 (111)
1. populace	Pd [1$\bar{1}$0] ‖ CeO_2 [1$\bar{1}$0]
2. populace	Pd [1$\bar{1}$0] ‖ CeO_2 [1$\bar{1}$2]

Ze vzdálenosti difrakčních stop jsme vypočítali velikosti mřížových konstant palladiových ostrůvků a z pološířek stop pak jejich střední velikost. Výsledky jsou



Obrázek 4.3.1-6 – Schematický model epitaxního růstu palladia na povrchu CeO_2 (111). Modrý a zelený trojúhelník představují majoritní (první) a minoritní (druhou) populaci ostrůvků palladia s krystalografickou rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem.

uvedeny v tabulce 5. Vypočítané hodnoty mřížové konstanty se pohybují v rozmezí ± 1,5 % od tabulkové hodnoty pro objemové palladium (a = 3,89 Å) [44]. Tato distorze mříže je nejspíše způsobena malou velikostí ostrůvků. Vypočítaná velikost je menší než publikované hodnoty pro palladiové ostrůvky na povrchu oxidu ceru [64, 94, 95], což je způsobeno vyšší depoziční rychlostí použitou v našem experimentu. Na našich vzorcích by tedy měla být vyšší koncentrace ostrůvků, což ale nejsme schopní použitými metodami ověřit.

Po depozicích palladia jsme oba vzorky postupně ohřívali ve vakuu po 100° krocích až na teplotu 600°C, vždy po dobu 10 minut. Na obrázku 4.3.1-1 jsou ukázána XPS spektra hladiny Ce 3d po ohřevu na 400°C. Celkový oxidační stav vrstvy oxidu ceru připravené při teplotě 300°C se nezměnil. U vrstvy připravené při pokojové teplotě se naopak zvětšil příspěvek stavu Ce^{4+}. Obě vrstvy tak mají zhruba stejný oxidační stav a poměr intenzit píků jednotlivých oxidačních stavů Ce^{3+}/Ce^{4+} se rovná 0,15. Odpovídající trend je pozorovatelný i ve spektrech hladiny O 1s na obrázku 4.3.1-2. Vazebná energie píku kyslíku ve vrstvě připravené při teplotě 300°C se nezměnila, u vzorku připraveného při pokojové teplotě se posunula o 0,1 eV k vyšší vazebné energii, což je důsledek redukce vrstvy oxidu.

Na obrázku 4.3.1-3 jsou ukázána XPS spektra hladiny Pd 3d změřená po ohřevu obou vzorků na 400°C. Intenzita obou spekter je zhruba o 20 % nižší v porovnání se stavem po depozici. Píky kovového palladia deponovaného při pokojové teplotě se posunuly o 0,3 eV směrem k nižší vazebné energie, při depozici při teplotě 300°C se posunuly o 0,1 eV.

Změna vazebné energie kovového palladia se dá vysvětlit aglomerací ostrůvků za zvýšené teploty. Menší a méně stabilní ostrůvky se během ohřevu rozpadají

Fáze	Teplota	$a_{\parallel}$ [Å]	$a_{\perp}$ [Å]	$d_{\parallel}$ [Å]	$d_{\perp}$ [Å]
Depozice	RT	3,91	3,99	16,0	10,5
	300°C	3,83	3,95	18,8	14,0
Ohřev 400°C	RT	3,90	3,97	17,0	14,2
	300°C	3,77	3,85	22,1	16,4
Ohřev 600°C	RT	3,73	3,76	20,3	22,1
	300°C	3,69	3,77	52,4	36,1

Tabulka 5 - Mřížové konstanty a střední velikosti palladiových ostrůvků vypočítané z difrakčních obrazců na obrázku 4.3.1-5. Symboly $a_{\parallel}$ a $a_{\perp}$ představují mřížovou konstantu ve směru rovnoběžném, resp. kolmém k povrchu, a $d_{\parallel}$ a $d_{\perp}$ představují střední velikosti ostrůvků v těchto směrech.

a jednotlivé atomy se připojují k větším ostrůvkům, které tak dále rostou. Tento jev je v literatuře označován jako „Ostwald ripening“. Změna střední velikosti ostrůvků sebou nese změnu ve stínění náboje a tedy i vazebné energie. Pokles intenzity palladiového spektra je pak způsoben dalším pokrýváním ostrůvků oxidem ceru při ohřevu.

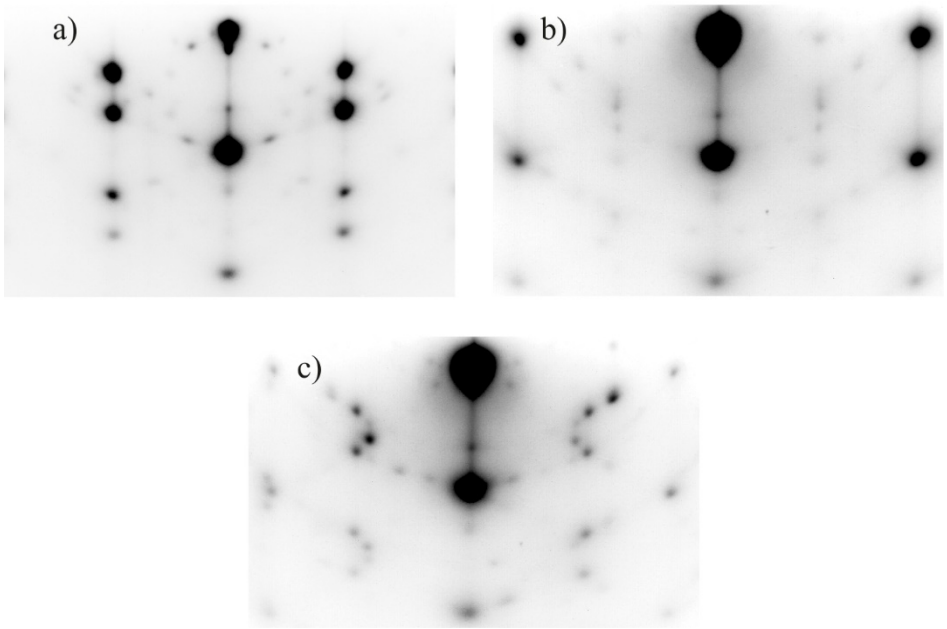
Difraktogramy získané po ohřevech obou vzorků na teplotu 400°C jsou kvalitativně shodné s difraktogramy na obrázku 4.3.1-5b a nejsou proto v této práci uvedeny. Difraktogramy mají pouze nižší pozadí, což ukazuje na lepší krystalografické uspořádání vzorků. Měřením vzdáleností difrakčních stop a jejich položířek jsme získaly hodnoty mřížové konstanty a střední velikosti palladiových ostrůvků, které jsou uvedené v tabulce 5. Jak se dalo očekávat, velikost ostrůvků na obou vzorcích se v důsledku ohřevu zvětšila. Na druhou stranu, mřížová konstanta vzorku připraveného při teplotě 300°C se zmenšila zhruba o 2 %. Tento jev je diskutován dále v textu.

Po ohřevu na 600°C se významně změnil krystalografický stav obou vzorků. XPS spektra hladin Ce 3d a O 1s nicméně nevykazují významnější změny chemického stavu vrstvy oxidu ceru. Ze spektra hladin O 1s pouze zmizel pík stavů Pd 3p. Ve spektrech hladin Pd 3d obou vzorků je ale vidět několik změn. Za prvé, intenzita píků se snížila na pětinu v porovnání se spektry měřenými po depozici. Za druhé, dublety připisované interakci palladia s oxidem ceru zmizely úplně. Za třetí, vazebná energie

píků Pd $3d_{5/2}$ kovového palladia se posunula na hodnotu 335,7 eV a položířka se zmenšila o 0,44 eV.

Takto silný útlum intenzity spekter palladia se nedá vysvětlit pouhým pokrýváním ostrůvků oxidem ceru. Je pravděpodobnější, že ohřevem na takto vysokou teplotu došlo k dalšímu rozpadu menších a méně stabilních ostrůvků palladia. Jednotlivé atomy, nebo větší částice, pak nemusely pouze migrovat po povrchu a připojovat se ke větším a stabilnějším ostrůvkům, ale mohly difundovat vrstvou oxidu ceru na měděný substrát. Jak ukázala měření STM, vrstva ceru není zcela hladká. Měděný substrát může být odkrytý i v případě vrstev silných až 10 monovrstev [43]. Palladium migrující po povrchu může takové místo najít. Palladium s mědí snadno vytváří slitinu, a proto by se v objemu krystalu snadno rozpustilo [96]. Palladium pak ale bude tak hluboko pod povrchem vzorku, že metodou XPS nebude detekovatelné. Podobný proces byl pozorovaný pro palladiové ostrůvky na vrstvě aluminy, kde palladium difundovalo vrstvou při dosažení dostatečně vysoké teploty [97].

Větší a stabilní ostrůvky palladia zůstanou na povrchu a jsou pravděpodobně zcela pokryty oxidem ceru. Pozorovaná vazebná energie stavu Pd $3d_{5/2}$ a zúžení píků odpovídá bimetalické interakci a tvorbě slitiny palladia a ceru [98]. Ta by mohla vzniknout mísením cerových a palladiových atomů na rozhraní ostrůvků.



Obrázek 4.3.1-7 – Difraktogramy získané po ohřevu vzorků na teplotu 600°C. Difraktogramy byly změřené v krystalografických směrech a) [110], b) [112] a c) [231] měděného substrátu.

Difraktogramy změřené po ohřevu na 600°C jsou ukázány na obrázku 4.3.1-7. Kromě dříve pozorovaných krystalografických směrů substrátu $[1\bar{1}0]$ a $[1\bar{1}2]$ se difrakce objevily nově i ve směru $[3\bar{2}\bar{1}]$, který leží mezi výše zmíněnými směry a s oběma svírá úhel 15°. Stejné difrakce jako ve směru $[3\bar{2}\bar{1}]$ se při rotaci vzorkem kolem osy kolmé k povrchu opakovaly vždy po 30°.

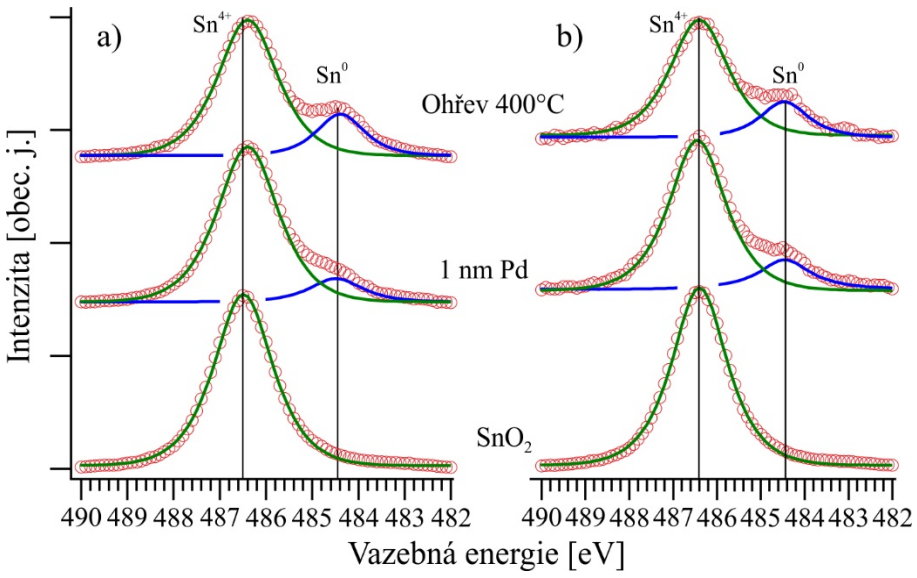
Z analýzy vzdáleností a profilů difrakčních stop vyplývá, že ostrůvky palladia se po ohřevu na 600°C výrazně zvětšily, ale přitom se mřížová konstanta palladia zmenšila na hodnotu zhruba o 5 % menší než je tabulková objemová hodnota pro palladium. V difraktogramech se také kromě silných bodových stop kovového palladia objevilo množství nových slabých stop. Přesný popis těchto stop by byl nesmírně obtížný, ale v literatuře jsou podobné difrakční obrazce připisovány bimetalickým strukturám [99-101]. Mohlo by se tedy jednat o difrakci na struktuře bimetalické slitiny palladia a ceru.

V tomto experimentu se nám podařilo připravit modelový systém skládající se z epitaxních ostrůvků kovového palladia na povrchu oxidu ceru (111). Ukazuje se, že z důvodu minimalizace povrchové energie se palladium při zvýšení teploty pokrývá oxidem ceru a difunduje do jeho objemu. Menší částice palladia, nebo i samostatné atomy, difundují vrstvou až k měděné podložce, ve které se rozpouští. Větší částice palladia pak interagují s cerem. Touto interakcí nejspíše dochází ke vzniku bimetalické slitiny palladia a ceru.

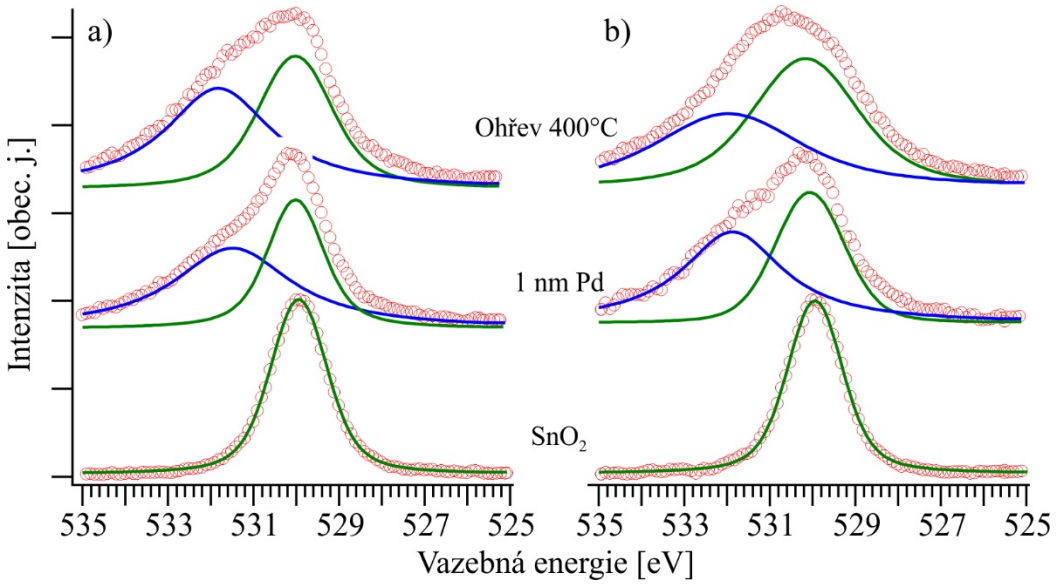
4.3.2 Interakce palladia s povrchem SnO_2 (110)

Jako substrát pro tento experiment byl použitý monokrystal oxidu titanu TiO_2 s povrchovou rovinou (110). Epitaxní vrstva oxidu cínu byla připravena, stejně jako v kapitole 4.2.2, reaktivním napařováním kovového cínu v kyslíkové atmosféře při teplotě substrátu 500°C. Tímto postupem jsme připravili 3 nm tlustou vrstvu oxidu cínu, což odpovídá zhruba deseti monovrstvám SnO_2 vzhledem k mezirovinné vzdálenosti ve směru [110]. XPS spektra hladin Sn $3d_{5/2}$ a O 1s vrstvy SnO_2 jsou ukázány na obrázcích 4.3.2-1 a 4.3.2-2. Pík Sn $3d_{5/2}$ leží na vazebné energii zhruba 486,5 eV a pík O 1s blízko vazebné energie 530,1 eV. Obě tyto hodnoty odpovídají hodnotám uváděným v literatuře pro SnO_2 [78, 79]. Přesné polohy fotoelektronových píků v tomto experimentu nebylo možné zjistit z důvodu nabíjení vzorku. Na rozdíl od předchozích experimentů, kde jako substrát sloužila měď, jsme totiž používali polovodivé TiO_2.

Připravili jsme celkem dva vzorky. Na první jsme deponovali kovové palladium při pokojové teplotě, na druhý při teplotě substrátu 300°C. V obou případech jsme, postupně ve čtyřech krocích, napařili celkem 1 nm palladia. Intenzita fotoelektronových spekter se během depozice zvětšovala lineárně.



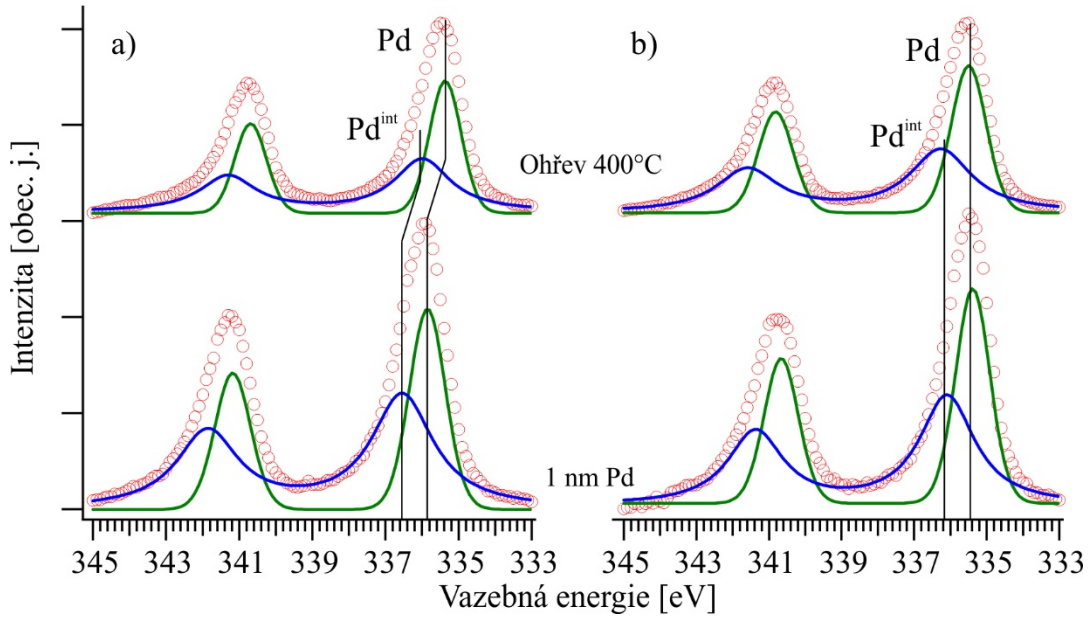
Obrázek 4.3.2-1 – XPS spektra hladiny Sn 3d změřená během experimentu po depozici palladia a) při pokojové teplotě a b) při teplotě 300°C. Posuny vazebných energií a změny položířek píků jsou způsobeny nabíjením vzorku.



Obrázek 4.3.2-2 - XPS spektra hladiny O 1s změřená během experimentu po depozici palladia a) při pokojové teplotě a b) při teplotě substrátu 300°C. Spektra jsou normalizovaná. Posuny vazebných energií a změny položířek píků jsou způsobeny nabíjením vzorku. Modrý pík patří stavu Pd 3p.

V XPS spektrech hladiny Sn 3d ukázaných na obrázku 4.3.2-1 se po depozici palladia objevil další stav cínu Sn^0. To ukazuje na možnou interakci mezi atomy kyslíku a palladia, která má za následek redukci SnO_2. Nejspíše se jedná o vznik bimetalické slitiny palladia a cínu [102]. Ve spektru hladiny O 1s se také objevil další pík. Nejedná se o chemický stav kyslíku, ale o pík patřící paladiu Pd 3p.

Na obrázku 4.3.2-3 jsou ukázána XPS spektra hladiny Pd 3d změřená po posledním depozičním kroku. Kvalitativně jsou obě spektra identická a liší se pouze intenzitou. Intenzita spektra změřeného po depozici za pokojové teploty je asi o 15 % vyšší než po depozici při teplotě 300°C. Pro nafitování spekter jsme použili dvojici dubletů. Intenzivnější dublet, ležící na vazebné energii 335,5 eV, patří kovovému palladiu. Slabší dublet pak leží na vazebné energii 336,2 eV. Zdá se, že v tomto případě, podobně jako v předešlém experimentu, je původ dubletu na vyšší vazebné energii nejenom možná interakce mezi palladiem a cínem, ale také asymetrie stavu kovového palladia. To by vyžadovalo, aby měly ostrůvky palladia vysokou hustotu stavů na Fermiho mezi. Srovnání XPS spekter ukázalo, že tomu tak skutečně je, a hustota stavů na Fermiho mezi je několikanásobně větší než u vzorků v předchozím experimentu.



Obrázek 4.3.2-3 – XPS spektra hladiny Pd 3d změřená během experimentu při depozici palladia a) při pokojové teplotě a b) při teplotě substrátu 300°C.

Tento efekt může být způsoben tím, že palladium má zhruba o 30 % menší volnou povrchovou energii než oxid cínu [89]. Je tedy možné, že se palladium snaží co nejvíce pokrýt povrch substrátu a tak vytváří tenčí a širší ostrůvky, což naznačuje i charakter difrakčních obrazců (viz níže). Ostrůvky se pak snáze spojují a vytvářejí tak efektivně větší struktury, které mohou mít zvýšenou hustotu stavů na Fermiho mezi.

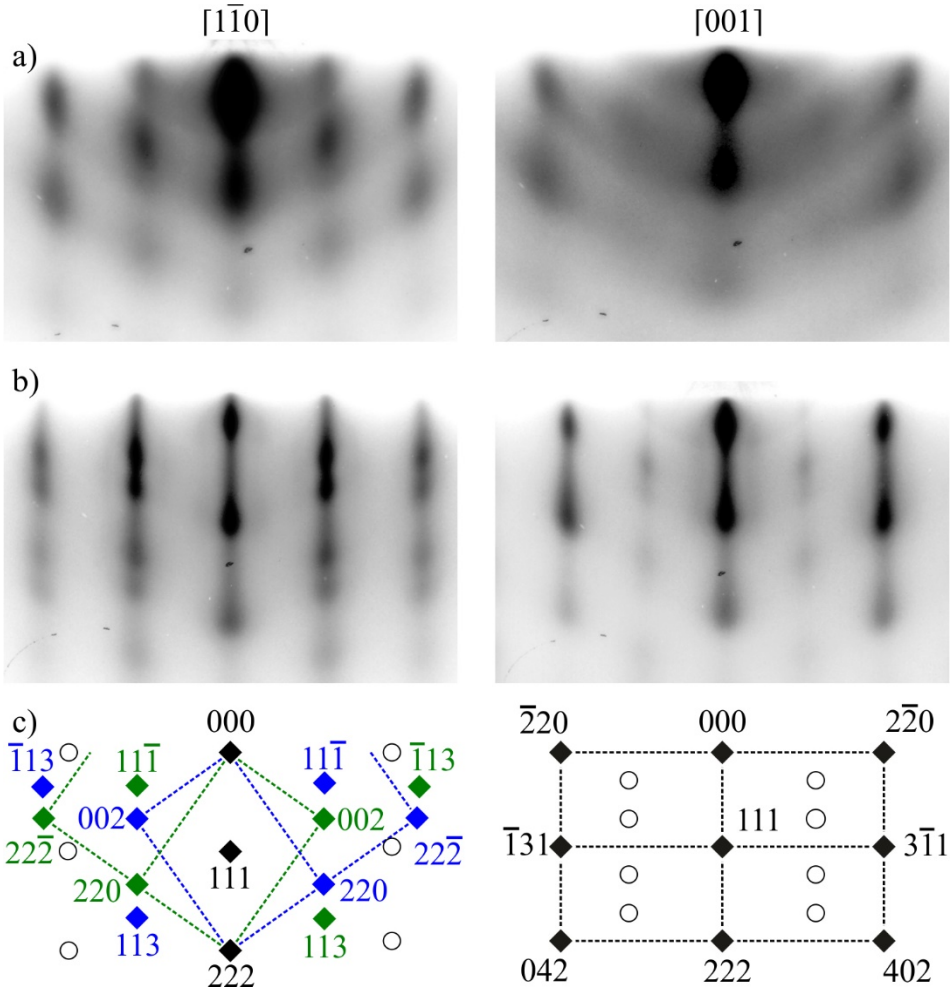
Na obrázku 4.3.2-4 jsou ukázány difraktogramy změřené z obou vzorků po depozici 1 nm palladia včetně své interpretace. Difraktogramy byly pozorovány v krystalografických směrech substrátu $[1\bar{1}0]$ a [001] a opakovaly se vždy po 60° při rotaci vzorkem kolem osy kolmé k povrchu. Oba difraktogramy se skládají z bodových stop pocházejících z difrakce na kubické plošně centrované mříži kovového palladia. Interpretace je shodná s předchozím experimentem. Na povrchu tedy rostou dvě populace palladiových ostrůvků, které jsou vzájemně otočené o 90°. Jedna z populací je preferovaná a tvoří zhruba 90 % všech ostrůvků. Obě populace jsou pak přítomny ve dvou ekvivalentních orientacích, které vznikají rozdílným skládáním rovin krystalické mříže palladia ve směru [111] (takzvaný „double positioning“). Růst palladia je možné popsat pomocí následujících epitaxních parametrů:

$$Pd\ (111) \parallel SnO_2\ (110)$$

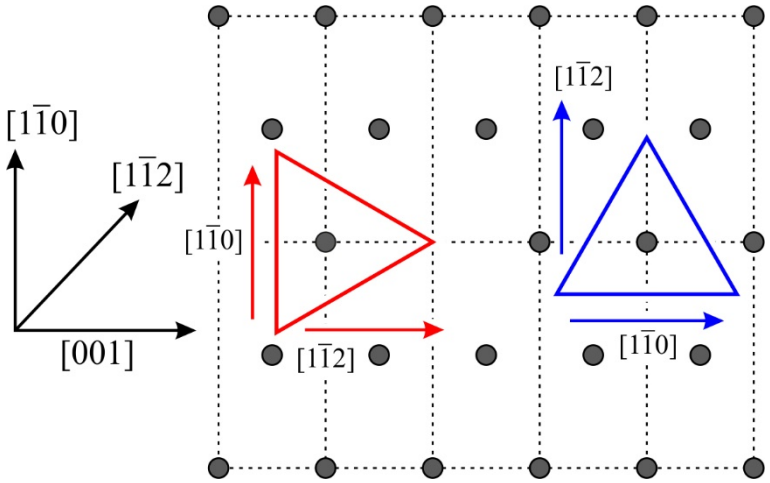
1. populace $Pd\ [1\bar{1}0] \parallel SnO_2\ [1\bar{1}0]$

2. populace $Pd\ [1\bar{1}0] \parallel SnO_2\ [001]$

Charakter difraktogramů změřených po depozici při teplotě 300°C odpovídá růstu tenkých a hladkých palladiových ostrůvků s neuniformní distribucí výšek. V případě depozice při pokojové teplotě pak odpovídá růstu mozaikových ostrůvků palladia, které jsou náhodně pootočeny o malý úhel kolem osy kolmé k povrchu. Dále je vidět, že na difraktogramech změřených po depozici při pokojové teplotě jsou bodové stopy rozmazané do tvaru kruhu. To ukazuje, že palladium je jen velmi málo uspořádané a část je ho přítomna v polykrystalické fázi. To je pravděpodobně způsobeno nesouladem mříží palladia a oxidu cínu. Na obrázku 4.3.2-5 je zobrazen



Obrázek 4.3.2-4 – Difraktogramy změřené po depozici 1 nm palladia a) při pokojové teplotě, b) při teplotě substrátu 300°C a c) jejich interpretace ve dvou význačných krystalografických směrech substrátu.



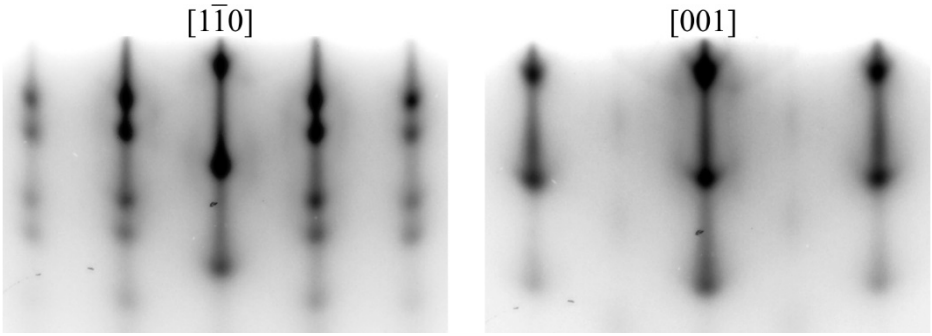
Obrázek 4.3.2-5 – Schematický model epitaxního systému Pd / SnO_2 (110) v přímém prostoru. Červený a modrý trojúhelník představují majoritní a minoritní populace ostrůvků palladia s krystalografickou rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem.

schematický model epitaxe palladia na povrchu SnO_2 (110). Z obrázku je vidět, že epitaxního růstu palladia je dosaženo pouze uspořádáním nejhustších krystalografických směrů substrátu a depozitu.

Oba vzorky jsme následně hřáli na teplotu 400°C po dobu 10 minut. Po tomto ohřevu se změnil jak chemický, tak krystalografický stav vzorku. V XPS spektrech hladiny Pd 3d je vidět snížení intenzity píků palladia zhruba o 30 %. To je pravděpodobně následek koalescence ostrůvků palladia v důsledku zvýšené teploty. Kvalitativně se ale spektra hladiny Pd 3d nezměnila.

V XPS spektrech hladiny Sn 3d je naopak u obou vzorků vidět nárůst intenzity stavu Sn^0 patřícího cínu interagujícímu s palladiem. Tato interakce je totiž umocněna teplotou během ohřevu, která zvýší mobilitu atomů a usnadní rozklad oxidu cínu. Pík patřící tomuto stavu palladia ale není v XPS spektrech hladiny Pd 3d přímo pozorovatelný, protože jeho vazebná energie leží velmi blízko stavu kovového palladia a kvůli svojí nízké intenzitě ho tak není možné rozeznat od asymetrie způsobené kovovým charakterem částic.

Na obrázku 4.3.2-6 jsou ukázány difraktogramy palladiových ostrůvků změřené po ohřevu na 400°C ve dvou význačných krystalografických směrech substrátu – [1$\bar{1}$0] a [001]. Difraktogramy z obou vzorků byly téměř shodné a na obrázku jsou proto ukázány pouze difraktogramy ze vzorku připraveného při teplotě substrátu 300°C. Difraktogramy jsou kvalitativně shodné s obrázkem 4.3.2-4 a mají tedy i stejnou interpretaci. Difrakční stopy jsou ale užší, což odpovídá větší střední velikosti



Obrázek 4.3.2-6– Difraktogramy palladiových ostrůvků změřené po ohřevu vzorků na 400°C ve dvou význačných krystalografických směrech substrátu. Interpretace difraktogramů je stejná jako na obrázku 4.3.2-4.

palladiových ostrůvků. Stopy patřící minoritní (druhé) populaci ostrůvků pak už téměř nejsou vidět. Ta je tedy méně stabilní a vlivem ohřevu nejspíše došlo k rozpadu ostrůvků a zakomponování jejich atomů do ostrůvků majoritní (první) populace.

Vznik bimetalické slitiny cínu a palladia byl dříve popsán vznikem „core-shell“ struktury palladiových ostrůvků, které se na povrchu pokryly tenkou vrstvou slitiny. To se pak projevilo vznikem nových difrakčních stop v difraktogramech [102]. Protože v našem experimentu jsme žádné takové stopy nepozorovali, zdá se že ke vzniku této slitiny dochází na rozhraní palladiových ostrůvků a substrátu a není tedy pro metodu RHEED viditelná.

V tomto experimentu jsme zkoumali modelový systém palladia deponovaného na povrch epitaxní vrstvy oxidu cínu. Ukazuje se, že interakce je velmi slabá. Z důvodu minimalizace volné energie povrchu palladium roste ve formě velmi tenkých epitaxních ostrůvků s krystalografickou rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem. Dochází k interakci atomů palladia a cínu, mající za následek redukci atomů cínu do kovového stavu a vznik bimetalické slitiny. Ohřev na 400°C vede ke zlepšení krystalografického uspořádání palladiových ostrůvků.

5 Závěr

V této práci jsme metodami fotoelektronové spektroskopie a elektronové difrakce zkoumali růst tenkých epitaxních vrstev oxidu ceru na různých površích měděných monokrystalů a dále pak závislost struktury a elektronického stavu modelových katalytických systému skládajících se z kovových částic nesených na povrchu epitaxních vrstev oxidů.

V první části práce jsme podrobně prostudovali růst tenkých vrstev oxidu ceru na povrchu monokrystalu mědi (111). Ukázali jsme závislost hrubosti vrstvy oxidu na teplotě přípravy a experimentálně jsme prokázali závislost mřížové konstanty vrstvy oxidu na její tloušťce. Tento výsledek byl potvrzen pozorováními metodou STM a teoretickými výpočty. Dále jsme pak popsali nový způsob růstu vrstvy oxidu ceru s rovinou (100) rovnoběžnou s povrchem.

Následně jsme studovali růst vrstev oxidu ceru na povrchu monokrystalu mědi (110). Změnami depozičních podmínek se nám podařilo připravit málo uspořádané vrstvy oxidu ceru s orientací (111) a (100). Ukázalo se, že při ohřevu na vysokou teplotu dojde k jejich uspořádání a oxid ceru způsobí pravidelné fasetování substrátu. V závislosti na tloušťce vrstvy oxidu pak dojde buď k modulaci vrstvy nebo jejímu naklopení a vzniku nakloněných ostrůvků.

V další části disertační práce jsme se věnovali interakci ceru a cínu v modelových systémech a vzniku směsného oxidu $SnCeO_x$. Část těchto výsledků byla získána během pobytu v japonské Tsukubě. Ukázali jsme, že silná interakce cínu s vrstvou oxidu ceru vede ke vzniku směsného oxidu substitucí cerových atomů v krystalické mříži. Poprvé tak byla popsána struktura tohoto směsného oxidu

v modelovém systému. V inverzním systému, tedy při interakci ceru s vrstvou oxidu cínu, jsme pak pozorovali vznik vysoce redukovaného oxidu ceru na povrchu vrstvy směsného oxidu.

V poslední části disertační práce jsme se zabývali interakcí palladia s povrchy modelových vrstev oxidů ceru a cínu. Část těchto výsledků byla opět získána během pobytu v japonské Tsukubě. Ukázali jsme, že palladium s těmito oxidy interaguje velmi silně a tato interakce je řízena minimalizací volné energie povrchu systému. V případě interakce s oxidem ceru, který má menší povrchovou energii, dochází po ohřevu k difúzi částic palladia do objemu nebo pokrývání větších ostrůvků vrstvou oxidu ceru. Palladium a cer následně vytváří bimetalickou slitinu. Při interakci s oxidem cínu, jehož povrchová energie je naopak větší, palladium zůstává na povrchu a vytváří široké, velmi tenké ostrůvky. Po ohřevu tvoří v tomto systému palladium opět bimetalickou slitinu, tentokrát s cínem.

Výsledky této disertační práce byly oceněny mezinárodní vědeckou obcí a byly publikovány v 5 článcích, které prozatím nasbíraly celkem 13 citací.

Seznam použitých zkratek

AES	Auger Electron Spectroscopy
BCC	Base Centered Cubic
FCC	Face Centered Cubic
FAT	Fixed Analyzer Transmission
FRR	Fixed Retarding Ratio
MEBES	Micro Electron Beam Evaporation Source
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
RHEELS	Reflection High Energy Electron Loss Spectroscopy
RT	Room Temperature
STM	Scanning Tunneling Microscopy
UHV	Ultra High Vacuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Použitá literatura

[1] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, *The past, present and future of heterogeneous catalysis*, Catalysis Today 189 (1) (2012) 2-27.

[2] F. Zaera, *New challenges in heterogeneous ctalysis for the 21st cntury*, Catalysis Letters 142 (5) (2012) 501-516.

[3] G. Ertl, *Reactions at surfaces: From atoms to complexity (Nobel lecture)*, Angewandte Chemie International Edition 47 (19) (2008) 3524-3535.

[4] A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*, Imperial College Press, London, 2002.

[5] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Use of CeO_2-based oxides in the three-way catalysis*, Catalysis Today 50 (2) (1999) 285-298.

[6] M. Václavů, I. Matolínová, J. Mysliveček, R. Fiala, V. Matolín, *Anode material for hydrogen polymer membrane fuel cell: Pt-CeO_2 RF-sputtered thin films*, Journal of the Electrochemical Society 156 (8) (2009) B938-B942.

[7] V. Matolín, M. Cabala, I. Matolínová, M. Škoda, M. Václavů, K.C. Prince, T. Skála, T. Mori, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, *Pt and Sn doped sputtered CeO_2 electrodes for fuel cell applications*, Fuel Cells 10 (1) (2010) 139-144.

[8] A. Siokou, R.M. Nix, *Interaction of methanol with well-defined ceria surfaces: Reflection/absorption infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed desorption study*, Journal of Physical Chemistry B 103 (33) (1999) 6984-6997.

[9] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, *Quantum origin of the Oxygen Storage Capability of ceria*, Physical Review Letters 89 (16) (2002) 166601.

[10] R.D. Monte, J. Kašpar, *Nanostructured CeO_2-ZrO_2 mixed oxides*, Journal of Materials Chemistry 15 (6) (2005) 633-648.

[11] S. Bose, Y. Wu, *Synthesis of Al_2O_3–CeO_2 mixed oxide nano-powders*, Journal of the American Ceramic Society 88 (7) (2005) 1999-2002.

[12] T.B. Nguyen, J.P. Deloume, V. Perrichon, *Study of the redox behaviour of high surface area CeO_2-SnO_2 solid solutions*, Applied Catalysis a-General 249 (2) (2003) 273-284.

[13] G.N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G.P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, A. Bruix, F. Illas, K.C. Prince, V. Matolín, K.M. Neyman, J. Libuda, *Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles*, Nature Materials 10 (4) (2011) 310-315.

[14] K. Ševčíková, T. Kolářová, T. Skála, N. Tsud, M. Václavů, Y. Lykhach, V. Matolín, V. Nehasil, *Impact of Rh–CeO_x interaction on CO oxidation mechanisms*, Applied Surface Science 332 (0) (2015) 747-755.

[15] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based Water-Gas Shift catalysts*, Science 301 (5635) (2003) 935-938.

[16] K.D. Schierbaum, *Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt (111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS*, Surface Science 399 (1) (1998) 29-38.

[17] M. Alexandrou, R.M. Nix, *The growth, structure and stability of ceria overlayers on Pd (111)*, Surface Science 321 (1-2) (1994) 47-57.

[18] S. Eck, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh (111)*, Surface Science 520 (3) (2002) 173-185.

[19] D.R. Mullins, P.V. Radulovic, S.H. Overbury, *Ordered cerium oxide thin films grown on Ru (0001) and Ni (111)*, Surface Science 429 (1-3) (1999) 186-198.

[20] W.D. Xiao, Q.L. Guo, E.G. Wang, *Transformation of CeO_2(111) to Ce_2O_3(0001) films*, Chemical Physics Letters 368 (5-6) (2003) 527-531.

[21] D.R. Mullins, S.H. Overbury, D.R. Huntley, *Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces*, Surface Science 409 (2) (1998) 307-319.

[22] M.I. Nandasiri, P. Nachimuthu, T. Varga, V. Shutthanandan, W. Jiang, S.V.N.T. Kuchibhatla, S. Thevuthasan, S. Seal, A. Kayani, *Influence of growth rate on the epitaxial orientation and crystalline quality of CeO_2 thin films grown on Al_2O_3 (0001)*, Journal of Applied Physics 109 (1) (2011) 013525.

[23] V. Matolín, J. Libra, I. Matolínová, V. Nehasil, L. Sedláček, F. Šutara, *Growth of ultra-thin cerium oxide layers on Cu (111)*, Applied Surface Science 254 (1) (2007) 153-155.

[24] F. Šutara, M. Cabala, L. Sedláček, T. Skála, M. Škoda, V. Matolín, K.C. Prince, V. Cháb, *Epitaxial growth of continuous CeO_2 (111) ultra-thin films on Cu (111)*, Thin Solid Films 516 (18) (2008) 6120-6124.

[25] V. Matolín, L. Sedláček, I. Matolínová, F. Šutara, T. Skála, B. Šmíd, J. Libra, V. Nehasil, K.C. Prince, *Photoemission spectroscopy study of Cu/CeO_2 systems: Cu/CeO_2 nanosized catalyst and CeO_2 (111)/Cu (111) inverse model catalyst*, Journal of Physical Chemistry C 112 (10) (2008) 3751-3758.

[26] T. Staudt, Y. Lykhach, L. Hammer, M.A. Schneider, V. Matolín, J. Libuda, *A route to continuous ultra-thin cerium oxide films on Cu (111)*, Surface Science 603 (23) (2009) 3382-3388.

[27] B. Skårman, D. Grandjean, R.E. Benfield, A. Hinz, A. Andersson, L.R. Wallenberg, *Carbon monoxide oxidation on nanostructured CuO_x/CeO_2 composite particles characterized by HREM, XPS, XAS, and high-energy diffraction*, Journal of Catalysis 211 (1) (2002) 119-133.

[28] D. Gamarra, A.L. Cámara, M. Monte, S.B. Rasmussen, L.E. Chinchilla, A.B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V.C. Corberán, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias, *Preferential oxidation of CO in excess H_2 over CuO/CeO_2 catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO_2 support*, Applied Catalysis B: Environmental 130–131 (0) (2013) 224-238.

[29] Clinton Davisson, G.P. Thomson, *The discovery of electron waves*, in: Nobel lectures, Physics 1922-1941, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965.

[30] A. Ichimiya, P. Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

[31] M.v. Laue, *Röntgenstrahlinterferenzen*, Physikalische Zeitschrift 14 (1913) 1075–1079.

[32] P. Ewald, *Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction*, Acta Crystallographica Section A 25 (1) (1969) 103-108.

[33] L. Eckertová, L. Frank, *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia, Praha, 1996.

[34] V. Matolín, B. Peuchot, *Subpixel detection in video RHEED image-analysis*, Thin Solid Films 259 (1) (1995) 65-69.

[35] M. Bok, *Program pro analýzu elektronového difraktogramu*, Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha, 2001

[36] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *Scherrer after 60 Years - survey and some new results in determination of crystallite size*, Journal of Applied Crystallography 11 (Apr) (1978) 102-113.

[37] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik 322 (6) (1905) 132-148.

[38] L. Eckertová, *Metody analýzy povrchů: elektronová spektroskopie*, Academia, Praha, 1990.

[39] D. Briggs, M.P. Deah, *Practical surface analysis volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1990.

[40] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic-compounds over the 50-2000 eV range*, Surface and Interface Analysis 21 (3) (1994) 165-176.

[41] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Ndberg, C. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Atomic, molecular and solid-statestructure studied by means of electron spectroscopy*, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups. 20 (1967) 281.

[42] S. Fabris, G. Vicario, G. Balducci, S. de Gironcoli, S. Baroni, *Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces*, Journal of Physical Chemistry B 109 (48) (2005) 22860-22867.

[43] F. Dvořák, O. Stetsovych, M. Steger, E. Cherradi, I. Matolínová, N. Tsud, M. Škoda, T. Skála, J. Mysliveček, V. Matolín, *Adjusting morphology and surface reduction of CeO_2 (111) thin films on Cu (111)*, Journal of Physical Chemistry C 115 (15) (2011) 7496-7503.

[44] R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures*, Interscience Publishers, 1963.

[45] L. Szabová, O. Stetsovych, F. Dvořák, M.F. Camellone, S. Fabris, J. Mysliveček, V. Matolín, *Distinct physicochemical properties of the first ceria monolayer on Cu (111)*, Journal of Physical Chemistry C 116 (11) (2012) 6677-6684.

[46] O. Stetsovych, F. Dvořák, L. Szabová, S. Fabris, J. Mysliveček, V. Matolín, *Nanometer-range strain distribution in layered incommensurate systems*, Physical Review Letters 109 (26) (2012).

[47] F. Yang, Y. Choi, S. Agnoli, P. Liu, D. Stacchiola, J. Hrbek, J.A. Rodriguez, *$CeO_2 \leftrightarrow CuO_x$ interactions and the controlled assembly of CeO_2 (111) and CeO_2 (100) nanoparticles on an oxidized Cu (111) substrate*, The Journal of Physical Chemistry C 115 (46) (2011) 23062-23066.

[48] T. Matsumoto, R.A. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, M. Bowker, *Scanning tunneling microscopy studies of oxygen adsorption on Cu(111)*, Surface Science 471 (1–3) (2001) 225-245.

[49] F. Yang, J. Graciani, J. Evans, P. Liu, J. Hrbek, J.F. Sanz, J.A. Rodriguez, *CO oxidation on inverse CeO_x/Cu (111) catalysts: High catalytic activity and ceria-promoted dissociation of O_2*, Journal of the American Chemical Society 133 (10) (2011) 3444-3451.

[50] O. Stetsovych, J. Beran, F. Dvořák, K. Mašek, J. Mysliveček, V. Matolín, *Polarity driven morphology of CeO_2 (100) islands on Cu (111)*, Applied Surface Science 285, Part B (0) (2013) 766-771.

[51] G.S. Herman, *Surface structure determination of CeO_2 (001) by angle-resolved mass spectroscopy of recoiled ions*, Physical Review B 59 (23) (1999) 14899-14902.

[52] J. Goniakowski, L. Giordano, C. Noguera, *Polarity of ultrathin MgO (111) films deposited on a metal substrate*, Physical Review B 81 (20) (2010) 205404.

[53] V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín, *Epitaxial cubic Ce_2O_3 films via Ce–CeO_2 interfacial reaction*, The Journal of Physical Chemistry Letters 4 (6) (2013) 866-871.

[54] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, G. Comsa, *No thermal roughening on Cu (110) up to 900 K*, Physical Review Letters 62 (1) (1989) 63-66.

[55] B.V. Andryushechkin, V.V. Cherkez, T.V. Pavlova, G.M. Zhidomirov, K.N. Eltsov, *Structural transformations of Cu (110) surface induced by adsorption of molecular chlorine*, Surface Science 608 (0) (2013) 135-145.

[56] B. Obliers, M. Anastasescu, P. Broekmann, K. Wandelt, *Atomic structure and tip-induced reconstruction of bromide covered Cu (110) electrodes*, Surface Science 573 (1) (2004) 47-56.

[57] F.M. Leibsle, S. Haq, B.G. Frederick, M. Bowker, N.V. Richardson, *Molecularly induced step faceting on Cu (110) surfaces*, Surface Science 343 (3) (1995) L1175-L1181.

[58] M. Aulická, T. Duchoň, F. Dvořák, V. Stetsovych, J. Beran, K. Veltruská, J. Mysliveček, K. Mašek, V. Matolín, *Faceting transition at the oxide–metal interface: (13 13 1) facets on Cu (110) induced by carpet-like ceria overlayer*, The Journal of Physical Chemistry C 119 (4) (2015) 1851-1858.

[59] A. Trayanov, A.C. Levi, E. Tosatti, *Anisotropic roughening theory of the (110) faces of Cu, Ni, Pd, and Ag*, Surface Science 233 (1–2) (1990) 184-207.

[60] J. Lapujoulade, *The roughening of metal surfaces*, Surface Science Reports 20 (4) (1994) 195-249.

[61] M. Henzler, *Growth of epitaxial monolayers*, Surface Science 357–358 (0) (1996) 809-819.

[62] G. Brauer, K.A. Gingerich, U. Holtschmidt, *Über die oxyde des cers—IV: Die sauerstoffzersetzungdrucke im system der ceroxyde*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 16 (1–2) (1960) 77-86.

[63] J. Guzman, S. Carrettin, A. Corma, *Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO_2*, Journal of the American Chemical Society 127 (10) (2005) 3286-3287.

[64] S.D. Senanayake, J. Zhou, A.P. Baddorf, D.R. Mullins, *The reaction of carbon monoxide with palladium supported on cerium oxide thin films*, Surface Science 601 (15) (2007) 3215-3223.

[65] V. Nehasil, K. Kolářová, T. Zahoranová, *Photoemission and thermo-programmed reaction study of the catalytic properties of Rh/CeO_2 system*, Surface and Interface Analysis 42 (6-7) (2010) 931-934.

[66] V. Matolín, V. Johánek, M. Škoda, N. Tsud, K.C. Prince, T. Skála, I. Matolínová, *Methanol adsorption and decomposition on Pt/CeO_2(111)/Cu(111) thin film model catalyst*, Langmuir 26 (16) (2010) 13333-13341.

[67] M. Škoda, M. Cabala, V. Cháb, K.C. Prince, L. Sedláček, T. Skála, F. Šutara, V. Matolín, *Sn interaction with the CeO_2 (111) system: Bimetallic bonding and ceria reduction*, Applied Surface Science 254 (14) (2008) 4375-4379.

[68] V. Matolín, M. Cabala, V. Cháb, I. Matolínová, K.C. Prince, M. Škoda, F. Šutara, T. Skála, K. Veltruská, *A resonant photoelectron spectroscopy study of Sn(O_x) doped CeO_2 catalysts*, Surface and Interface Analysis 40 (3-4) (2008) 225-230.

[69] T. Skála, N. Tsud, K.C. Prince, V. Matolín, *Formation of alumina-ceria mixed oxide in model systems*, Applied Surface Science 257 (8) (2011) 3682-3687.

[70] T. Skála, N. Tsud, K.C. Prince, V. Matolín, *Interaction of tungsten with CeO_2 (111) layers as a function of temperature: a photoelectron spectroscopy study*, Journal of Physics-Condensed Matter 23 (21) (2011).

[71] V. Jimenez, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez Elipe, *Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide. I. SnO deposited on SiO_2*, Surface Science 350 (1-3) (1996) 123-135.

[72] Y. Zhao, B.T. Teng, Z.X. Yang, Y. Zhao, L.H. Zhao, M.F. Luo, *Density functional theory study of Sn adsorption on the CeO_2 surface*, Journal of Physical Chemistry C 115 (33) (2011) 16461-16466.

[73] T. Skála, F. Šutara, K.C. Prince, V. Matolín, *Cerium oxide stoichiometry alteration via Sn deposition: Influence of temperature*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 169 (1) (2009) 20-25.

[74] M.A. Henderson, C.L. Perkins, M.H. Engelhard, S. Thevuthasan, C.H.F. Peden, *Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO_2 (111)*, Surface Science 526 (1-2) (2003) 1-18.

[75] A. Gayen, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, V. Jayaram, M.S. Hegde, G.N. Subbanna, S. Emura, *$Ce_{1-x}Rh_xO_{2-\delta}$ solid solution formation in combustion-synthesized Rh/CeO_2 catalyst studied by XRD, TEM, XPS, and EXAFS*, Chemistry of Materials 16 (11) (2004) 2317-2328.

[76] W.H. Baur, A.A. Khan, *Rutile-type compounds 4. SiO_2, GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures*, Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry B 27 (15) (1971) 2133.

[77] S. Hishita, P. Janeček, H. Haneda, *Epitaxial growth of tin oxide film on TiO_2 (110) using molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth 312 (20) (2010) 3046-3049.

[78] G.T. Baronetti, S.R. Demiguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, *State of metallic phase in Pt-Sn/Al_2O_3 catalysts prepared by different deposition techniques*, Applied Catalysis 24 (1-2) (1986) 109-116.

[79] A.W.C. Lin, N.R. Armstrong, T. Kuwana, *X-Ray photoelectron Auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides*, Analytical Chemistry 49 (8) (1977) 1228-1235.

[80] R.I. Hegde, S.R. Sainkar, S. Badrinarayanan, A.P.B. Sinha, *A study of dilute tin alloys by X-Ray Photoelectron-Spectroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 24 (1) (1981) 19-25.

[81] A. Dauscher, L. Hilaire, F. Lenormand, W. Muller, G. Maire, A. Vasquez, *Characterization by XPS and XAS of supported Pt/TiO_2-CeO_2 catalysts*, Surface and Interface Analysis 16 (1-12) (1990) 341-346.

[82] M.F. Luo, Z.Y. Hou, X.X. Yuan, X.M. Zheng, *Characterization study of CeO_2 supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation*, Catalysis Letters 50 (3-4) (1998) 205-209.

[83] S. Roy, M.S. Hegde, *Pd ion substituted CeO_2: A superior de-NO_x catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria*, Catalysis Communications 9 (5) (2008) 811-815.

[84] R. Craciun, W. Daniell, H. Knozinger, *The effect of CeO_2 structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming*, Applied Catalysis a-General 230 (1-2) (2002) 153-168.

[85] G. Pecchi, P. Reyes, T. Lopez, R. Gomez, *Pd-CeO_2 and Pd-La_2O_3/alumina-supported catalysts: their effect on the catalytic combustion of methane*, Journal of Non-Crystalline Solids 345 (2004) 624-627.

[86] R. Gopinath, N. Lingaiah, B. Sreedhar, I. Suryanarayana, P.S.S. Prasad, A. Obuchi, *Highly stable Pd/CeO_2 catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene*, Applied Catalysis B-Environmental 46 (3) (2003) 587-594.

[87] Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai, M. Haruta, *Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported on metal oxides*, Applied Catalysis a-General 171 (1) (1998) 123-130.

[88] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, *XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 104 (1–3) (1999) 55-60.

[89] L.Z. Mezey, J. Giber, *Calculation of surface free-energies and characteristics of surface segregation of solids*, Surface Science 117 (1-3) (1982) 220-231.

[90] N.V. Skorodumova, M. Baudin, K. Hermansson, *Surface properties of CeO_2 from first principles*, Physical Review B 69 (7) (2004).

[91] L. Adijanto, D.A. Bennett, C. Chen, A.S. Yu, M. Cargnello, P. Fornasiero, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Exceptional thermal stability of Pd@CeO_2 core-shell catalyst nanostructures grafted onto an oxide surface*, Nano Letters 13 (5) (2013) 2252-2257.

[92] K. Mašek, V. Matolín, *Rh particle growth on insulator substrates: RHEED study*, Thin Solid Films 286 (1-2) (1996) 330-335.

[93] K. Mašek, V. Matolín, *RHEED investigation of lattice deformations of alpha-Al_2O_3 supported Pd particles*, European Physical Journal D 9 (1-4) (1999) 557-560.

[94] P. Stone, S. Poulston, R.A. Bennett, M. Bowker, *Scanning tunnelling microscopy investigation of sintering in a model supported catalyst: nanoscale Pd on TiO_2 (110)*, Chemical Communications (13) (1998) 1369-1370.

[95] X. Lai, T.P. St Clair, M. Valden, D.W. Goodman, *Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO2 (110): Morphology and electronic structure*, Progress in Surface Science 59 (1-4) (1998) 25-52.

[96] P. Subramanian, D. Laughlin, *Cu-Pd (copper-palladium)*, Journal of phase equilibria 12 (2) (1991) 231-243.

[97] T.J. Šarapatka, *Pd-induced charge transports with $Pd/Al_2O_3/Al$ interface formation*, Journal of Physical Chemistry 97 (43) (1993) 11274-11277.

[98] J. Libra, V. Matolín, *Angle resolved photoemission study of the Ce/Pd (111) interface*, Surface Science 600 (11) (2006) 2317-2322.

[99] A. Del Río-De Santiago, V.H. Méndez-García, I. Martínez-Velis, Y.L. Casallas-Moreno, E. López-Luna, A. Yu Gorbatchev, M. López-López, E. Cruz-Hernández, *Nanostructure formation during relatively high temperature growth of Mn-doped GaAs by molecular beam epitaxy*, Applied Surface Science 333 (0) (2015) 92-95.

[100] H.J. Lee, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, *Effect of substrate temperature on the properties of heavily Mn-doped GaAs*, Journal of Crystal Growth 301–302 (0) (2007) 264-267.

[101] P.B. Parchinskiy, F.C. Yu, S.Y. Jeong, C. Gao, D. Kim, H. Kim, Y.E. Ihm, *Optical characteristics of MBE grown GaMnAs embedded with MnAs clusters*, Applied Surface Science 253 (2) (2006) 515-518.

[102] S. Nemšák, K. Mašek, V. Matolín, *RHEED and XPS study of Pd–Sn bimetallic system growth*, Surface Science 601 (18) (2007) 4475-4478.