

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Mgr. Marie Aulická

Modelové katalyzátory na bázi oxidu ceru

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a rozhraní

Praha 2016

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí RNDr. Kateřině Veltruské CSc., nejen za její vedení mé disertační práce, ale i za její vedení a pomoc po celou dobu mého studia. Také bych ráda poděkovala svému kamarádovi, kolegovi a spolucestovateli Mgr. Tomáši Duchoňovi za jeho asistenci během experimentů, pomoc se zpracováním dat, interpretací výsledků, psaní článků a za plánování a zařizování všech zahraničních experimentů. Díky tobě jsem projela svět.

Mgr. Filipovi Dvořákovi, Ph.D. a Mgr. Vitalii Stetsovychovi, Ph.D. děkuji za jejich pomoc při měření metodou STM a za jejich rady při zpracování dat.

Janu Höckerovi a Janu Ingo Flegemu ze skupiny University v Brémách děkuji za jejich pomoc při měření metodami LEEM a microLEED a za konzultace výsledků.

Také chci poděkovat celé skupině Fyziky povrchů za příjemné chvíle, které jsem s nimi za celou dobu svého studia strávila.

Dále děkuji svému partnerovi Jindřichu Mikšíkovi za jeho trpělivost, pevné nervy a podporu během celého mého studia a psaní disertační práce.

A v neposlední řadě děkuji své rodině - své matce Ing. Ivetě Aulické, dědovi Janu Hubínkovi a babičce Marii Hubínkové za jejich celoživotní podporu a za to, že mě inspirují a věří mi, že všechno dokážu. A jak jsem slíbila, děkuji jmenovitě svému bratrovi Antonínu Aulickému za to, že mi dal klid na napsání této práce.

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

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

V dne

Podpis autora

Název práce: Modelové katalyzátory na bázi oxidu ceru

Autor: Mgr. Marie Aulická

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc.

Abstrakt: Tato práce se zabývá přípravou tenkých vrstev oxidu ceru na monokrystalu Cu s povrchem (110). Fyzikálně-chemické vlastnosti tohoto systému byly studovány metodami fyziky povrchů (XPS, UPS, ARUPS, LEED, LEEM a STM). První část práce se zabývá studiem interakce monokrystalu Cu(110) s kyslíkem. Byly zjištěny podmínky, za kterých dochází ke vzniku kyslíkových rekonstrukcí O(2x1) a Oc(6x2). Dále byly popsány a diskutovány různé způsoby přípravy vrstev CeO_x. Byl vyvinut postup, kterým lze spojitě měnit stechiometrii vrstev oxidu ceru od CeO₂ do Ce₂O₃ změnou koncentrace kyslíkových vakancí. Byl pozorován vznik tzv. spill-overu na měděném substrátu. Bylo zjištěno, že na rozhraní měď-oxid ceru dochází k přeuspořádání měděného substrátu a tvorbě fazet Cu(13 13 1), na kterých potom roste vrstva CeO_x formou tzv. Carpet-like růstu. Byla studována interakce tohoto systému s platinou. Na závěr byl studován vysokoteplotní růst vrstev CeO_x a pozorován vznik roviny (110) oxidu ceru.

Klíčová slova: Oxid ceru, měď, povrch (110), platina, fazetování

Title: Model catalysts based on cerium oxide

Author: Mgr. Marie Aulická

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc.

Abstract: This work deals with the preparation of thin cerium oxide films on the Cu(110) single crystal. Physico-chemical properties of this system were studied by surface science techniques (XPS, UPS, ARUPS, LEED, LEEM and STM). The first part of the work concerns interaction of Cu(110) single crystal with oxygen. Conditions for formation of O(2x1) and Oc(6x2) oxygen reconstructions were found. Various methods of preparation of CeO_x films were discussed. A novel method for continuous control of ceria stoichiometry from CeO₂ to Ce₂O₃ through variation of oxygen vacancy concentration has been developed. Ceria facilitated oxygen spill-over was observed on copper substrate. It was found that a restructuring of copper substrate occurs at the copper-ceria interface with subsequent formation of Cu(13 13 1) facets, which support a Carpet-like ceria overlayer. Interaction of this system with platinum was studied. Finally, high temperature growth of CeO_x films was studied and creation of ceria islands exposing the (110) plane was observed.

Keywords: Ceria, copper, (110) surface, platinum, faceting

Publikace autorky

- [1] Stetsovych V., Pagliuca F., Dvořák F., Duchoň T., Vorokhta M., Aulická M., Lachnitt J., Schernich S., Matolínová I., Veltruská I., Skála T., Mazur D., Mysliveček J., Libuda J., Matolín V. *Epitaxial Cubic Ce₂O₃ Films via Ce-CeO₂ Interfacial Reaction*, Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, **4** (6) 866-871
- [2] Duchoň T., Dvořák F., Aulická M., Stetsovych V., Vorokhta M., Mazur D., Veltruská K., Skála T., Mysliveček J., Matolínová I., Matolín V. *Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films on Cu(111)*, Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118** (1) 357-365
- [3] Duchoň T., Dvořák F., Aulická M., Stetsovych V., Vorokhta M., Mazur D., Veltruská K., Skála T., Mysliveček J., Matolínová I., Matolín V. *Comment on "Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films on Cu(111)"*, Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118** (9) 5058-5059
- [4] Aulická M., Duchoň T., Dvořák F., Stetsovych V., Beran J., Veltruská K., Mysliveček J., Mašek K., Matolín V. *Faceting Transition at the Oxide-Metal Interface: (13 13 1) Facets on Cu(110) Induced by Carpet-Like Ceria Overlayer*, Journal of Physical Chemistry C, 2015, **119** (4) 1851-1858

Obsah

Úvod	2
0.1 Stav problematiky	2
0.1.1 Oxidy ceru - struktura a XPS spektra	4
0.1.2 Adsorpce kyslíku na Cu(110)	5
0.2 Cíle práce	8
1 Experimentální metody	9
1.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	9
1.2 Difrakce nízkoenergetických elektronů (LEED)	15
1.3 Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (UPS)	19
1.4 Úhlově rozlišená ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (ARUPS)	21
1.5 Mikroskopie nízkoenergetických elektronů (LEEM)	27
1.6 Řádkovací tunelový mikroskop (STM)	31
2 Experimentální zařízení	34
2.1 Aparatura XPS/LEED/UPS/ARUPS	34
2.2 Aparatura STM/XPS/LEED	36
2.3 Aparatura LEEM/LEED	37
3 Výsledky	38
3.1 Monokrystal Cu(110)	38
3.1.1 Čištění monokrystalu Cu(110)	38
3.1.2 Pásová struktura Cu(110) a povrchový stav	40
3.1.3 Diskuze	42
3.2 Interakce povrchu Cu (110) s kyslíkem	43
3.2.1 Kyslíková expozice z pohledu XPS/LEED/UPS/ARUPS .	43
3.2.2 Kyslíková expozice z pohledu LEEM/LEED	47
3.2.3 Shrnutí a diskuze	50
3.3 Vrstvy CeO _x /Cu (110)	53
3.3.1 Příprava vrstev CeO _x	53
3.3.2 Chemický stav vrstev CeO _x	56
3.3.3 Morfologie a struktura vrstev CeO _x	58
3.3.4 Redukce kovovým cerem aneb tvorba mezifází CeO _x	64
3.3.5 Chemické působení CeO _x na substrát aneb pozorování "spill-overu"	66
3.3.6 Elektronová a pásová struktura vrstev CeO _x	68
3.3.7 Shrnutí a diskuze	71
3.4 Interakce vrstev CeO _x /Cu (110) s platinou	75
3.5 Vysokoteplotní růst vrstev CeO _x /Cu (110)	79
Závěr	82
Seznam použité literatury	84
Seznam použitých zkratk	94

Úvod

0.1 Stav problematiky

Reducibilní, tedy redukceschopné oxidy, hrají v heterogenní katalýze významnou roli [1–6]. Díky své schopnosti ukládat a uvolňovat kyslík mohou být použity v katalytických reakcích jako zásobárna kyslíku nebo naopak redukční médium [7, 8]. Reakce probíhající na reducibilních oxidech jsou typicky doprovázeny změnami jejich stechiometrie, ale mohou také způsobovat změny v jejich morfologii - např. změny lokálních pozic atomů, jejich uspořádání na dlouhou vzdálenost a nebo změny ve způsobu zakončení povrchu vzorku [9–12]. Modelové studie zaměřené na změny stechiometrie reducibilních oxidů jsou důležité pro pochopení vlivu chemického stavu oxidů na průběh reakcí odehrávajících se na jejich povrchu a umožňují tak budoucí vývoj nových katalytických systémů.

Reaktivita katalyzátorů na bázi oxidů ceru je výrazně ovlivněna přítomností kyslíkových vakancí [13, 14], jejichž množství lze měnit změnou chemického stavu ceru z CeO_2 na Ce_2O_3 [15, 16]. Schopnost libovolně měnit koncentraci a pozice kyslíkových vakancí dává možnost získat kontrolu nad reaktivitou a selektivitou katalyzátorů [17, 18].

K vytváření redukovaných vrstev oxidů ceru existuje několik experimentálních přístupů - depozice kovového ceru v nízkém tlaku kyslíku [19–22], redukce vrstvy CeO_2 žháním ve vakuu [23, 24], exponování redukujícími prvky nebo molekulami (např. metanolem [25]) a iontový bombard [26, 27]. Redukované vrstvy se značně liší jak koncentrací povrchových a podpovrchových kyslíkových vakancí, tak i mírou své uspořádanosti. Dlouhou dobu chyběl postup přípravy vrstev oxidu ceru, kterým by bylo možné plynule měnit koncentraci kyslíkových vakancí a navíc během redukce vrstvy zachovat její epitaxní uspořádání.

V rámci řešení této disertační práce se podařilo vyvinout metodu přípravy vrstev CeO_x , která tato kritéria splňuje. Příprava spočívá ve vytvoření epitaxní vrstvy CeO_2 a její následné redukci připarováním kovového ceru a ohřevu ve vakuu na $600\text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Dochází tak ke vzniku uspořádaných fází redukovaného oxidu ceru. Východí vrstva CeO_2 s nulovou koncentrací vakancí vytváří LEED obrazec, který je zdefinován jako (1×1) a všechny další fáze jsou vztaženy k němu. Mezifáze s nejnižší koncentrací vakancí (poměr redukce $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}) = 0,4$) tvoří difraktogramy $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ a lze ji přiřadit rovině (111) krystalu $\gamma\text{-Ce}_7\text{O}_{12}$. Vyšší míru redukce (poměr redukce 0,6) vykazuje vrstva, která vytváří LEED obrazec (3×3) a má stechiometrii $\text{CeO}_{1.67}$. Nejvyšší možnou redukci (poměr redukce 1) má fáze (4×4) , která byla definována jako $c\text{-Ce}_2\text{O}_3(111)$ (viz. dřívější článek naší skupiny [29]). Tato kubická struktura byla dlouhou dobu považována za metastabilní a těžko dosažitelnou. V původní práci se výše zmíněné redukované vrstvy oxidu ceru připravovaly na monokrystalu $\text{Cu}(111)$. Aby se prokázalo, že výše popsané chování je vlastností vrstev oxidu ceru a nezávisí na materiálu substrátu, byl stejný experiment úspěšně proveden na monokrystalu $\text{Ru}(0001)$ [30]. Redukce vrstvy je reverzibilní a stejně jako redukci i postupnou oxidací vrstvy je možné získat všechny výše zmíněné mezifáze CeO_x . Dosud byly jako substráty pro přípravu těchto vrstev použity pouze monokrystalové s 6-četnou symetrií, tedy stejnou jako vykazuje deponovaná vrstva oxidu ceru.

Kyslíkové vakance na povrchu katalyzátoru fungují jako význačné adsorpční pozice pro jednotlivé reaktanty. Množství adsorpčních pozic výrazně ovlivňuje průběhy a rychlosti katalyzovaných reakcí. Možností, jak zvýšit účinnost katalyzátoru, je vytvořit na jeho povrchu další speciální adsorpční pozice. Jako vhodný prostředek se jeví použití k růstu katalytických vrstev reaktivnější substrát, který zajistí větší členitost nadeponovaných vrstev. Z tohoto důvodu a také kvůli letitým zkušenostem s přípravou vrstev oxidu ceru na monokrystalu Cu(111) [24, 26, 29], byl jako nejvhodnější substrát vybrán krystal Cu(110).

V porovnání s ostatními nízkoindexovými povrchy mědi se Cu(110) neobyčejně snadno fazetuje. Například bylo zjištěno, že adsorpce molekulárního chloru na povrch Cu(110) vede k vytvoření fazet (210) [31], adsorpce větších molekul, jako jsou HCOO^- a $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, způsobí vytvoření vysokoindexových fazet (11 13 1) [32] a elektrochemické žíhání monokrystalu Cu(110) v bromidech zase tvorbu fazet (100) [33]. Ve všech těchto případech je strukturní změna měděného povrchu umožněna dostatečnou pohyblivostí měděných atomů (často tepelně aktivovanou) a interakcí mezi substrátem a adsorbátem. Fazetování jinak stabilních nízkoindexových kovových povrchů je typicky dané změnou povrchové volné energie vlivem chemisorpce. Morfologické změny způsobené fazetováním vrstev výrazně ovlivňují jejich katalytické a elektronické vlastnosti. Především reverzibilní fazetování vyvolané chemisorpcí hraje významnou roli v katalýze reakcí plynů probíhajících na povrchu pevnolátkových katalyzátorů [34].

Vicinální (vysokoindexové) povrchy jsou charakteristické vytvářením struktur pravidelně se opakujících schodů, k čemuž dochází vlivem odpuzivé interakce mezi jednotlivými schody [35, 36]. Vznik takového 1D pole vede ke změně elektronové struktury povrchu - např. díky periodicitě povrchu látky ke vzniku efektu supermříže [37]. U takového materiálu lze potom očekávat změny disperze povrchového pásu.

V předložené práci jsme se zabývali růstem vrstev oxidu ceru na povrchu Cu(110) se zaměřením na studium fazetování substrátu způsobeného interakcí substrátu s nadeponovanou oxidovou vrstvou. Kombinace mědi a oxidu ceru má mezi heterogenními katalyzátory významné místo [38] především díky specifickým vlastnostem rozhraní měď-oxid ceru [39], kde dochází k přenosu náboje z kovové mědi do oxidu ceru [40, 41]. Výměna náboje vede k obsazení 4f hladiny cerových atomů a tím k vytvoření katalyticky aktivních iontů Ce^{3+} na rozhraní těchto dvou materiálů [42–44].

Bylo zjištěno, že vrstvy oxidu ceru mohou napomáhat oxidaci měděného substrátu. Dochází k tzv. spill-overu, který byl metodou STM pozorován na systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ [45]. Dle DFT teorie je tento jev způsoben přenosem náboje z mědi do vrstvy oxidu ceru, kdy dochází ke vzniku iontů Ce^{3+} , které jsou potom aktivní v disociaci molekuly O_2 . Vzniklý atomární kyslík je potom mobilní, dochází k jeho difuzi na měděný substrát v okolí ostrůvků oxidu ceru a tím k oxidaci mědi. Spill-over byl zatím vždy měřen pouze po ohřevu a opětovném zchlazení vzorku, dosud ho však nikdo nepozoroval v reálném čase.

V této práci byla ke studiu interakcí připravených systémů $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ s atomy kovů vybrána platina, která je v současné době jedním z nejvíce používaných prvků v katalytických reakcích v průmyslových aplikacích. Např. platina používaná v trojcestných katalyzátorech v benzínových dopravních prostředcích využívá celou jednu třetinu celkové produkce tohoto kovu [46]. Kvůli vysoké ceně

platiny je nasnadě vyvíjet metody snížení jejího množství tak, aby došlo k zachování účinnosti katalytických materiálů. Dle DFT teorií jsou aktivní složkou katalyzátorů založených na bázi platiny ionty Pt^{2+} [47]. Bylo spočítáno, že tyto ionty jsou stabilní na fazetách $\text{CeO}_x(100)$ a na povrchu vrstev oxidu ceru se objevují po depozici velmi malého množství platiny (3 Å).

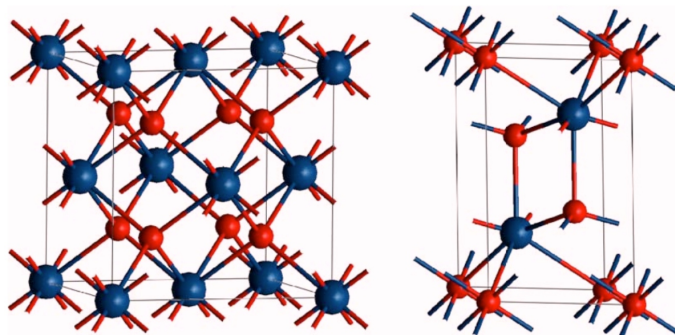
0.1.1 Oxidy ceru - struktura a XPS spektra

V této práci je na určení složení a chemického stavu vzorku použito rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Protože jsou XPS spektra vrstev oxidu ceru, které jsou v předložené práci zkoumané, poměrně složitá, je příhodné jim věnovat trochu prostoru v úvodu této práce.

Složitost XPS spekter ceru a jeho oxidů je daná rozdílným obsazením hladiny 4f, ale také různými koncovými stavy látky po emisi fotoelektronu.

Cer je kovový, vnitřně přechodný prvek ze skupiny lanthanoidů s elektronovou konfigurací $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$. Ve spektru 3d hladiny kovového ceru je pozorován jeden spin-orbitálně rozštěpený dublet na energiích 902,0 a 884,0 eV [48].

Cer tvoří dva stabilní oxidy - CeO_2 a Ce_2O_3 . Struktura těchto dvou oxidů je znázorněna na *Obrázku 1*. CeO_2 krystalizuje ve fluoritové struktuře, která má kubickou plošně centrovanou (FCC) základní buňku s mřížovým parametrem $a = 5,41 \text{ \AA}$ [49], Ce_2O_3 se běžně vyskytuje v hexagonální fázi (HCP), značené $\alpha\text{-Ce}_2\text{O}_3$ s mřížovými parametry $a = 3,89 \text{ \AA}$, $c = 6,07 \text{ \AA}$ [50]. V některých případech se může také objevit v kubické formě $\gamma\text{-Ce}_2\text{O}_3$, tzv. bixbytu, s mřížovým parametrem $a = 11,21 \text{ \AA}$ [51]. K tomu může docházet například při redukci kubické CeO_2 struktury, kdy se zachovává struktura krystalu a redukce se projevuje pouze odstraněním čtvrtiny kyslíkových atomů [29].



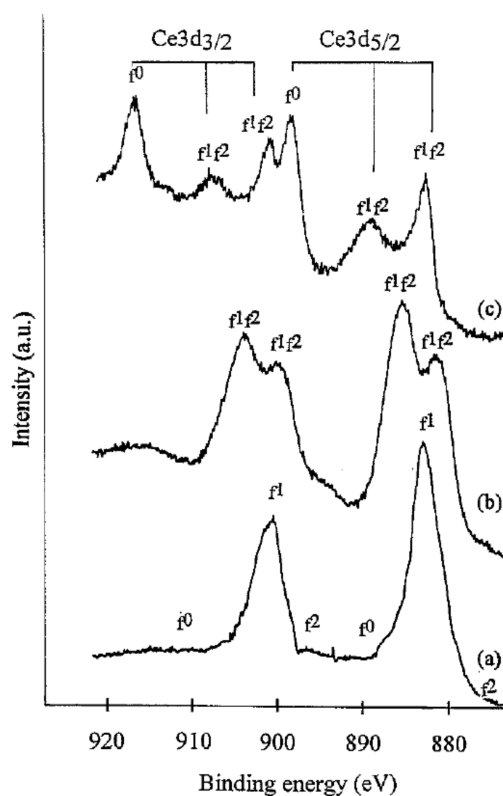
Obrázek 1: Modely struktury oxidů ceru. Vlevo: kubická plošně centrovaná (FCC) mříž CeO_2 , vpravo: hexagonální (HCP) mříž Ce_2O_3 . Modře jsou značené atomy ceru, červeně atomy kyslíku [52].

Elektronová struktura CeO_2 se vyznačuje neobsazeným stavem 4f ($4f^0$) a cer je 4-mocný (Ce^{4+}). XPS spektrum tohoto oxidu se skládá ze tří spin-orbitálně rozštěpených dubletů, značených v literatuře jako f^0 , f^1 a f^2 , kde jednotlivé píky dubletů mají energie 916,5 a 898,2 eV (f^0), 907,0 a 885,5 eV (f^1) a 900,5 a 882,2 eV (f^2) [53]. Tyto tři dublety představují rozdílné 4f konfigurace koncového stavu fotoemise. Dříve se mělo za to, že příspěvky f^0 (někdy značené jako u''' a v''') jsou dané koncovým stavem fotoemise s neobsazenou hladinou 4f. f^1 dublety (u'' , v'')

jsou tvořené koncovým stavem $4f^1 L^{-1}$, kde dochází k hybridizaci mezi $4f$ hladinou ceru a $2p$ hladinou kyslíku, tzv. ligandem. A f^2 příspěvky (u a v) jsou dané koncovým stavem $4f^2 L^{-2}$ [54, 55]. Nyní se však už ví, že se jednotlivé koncové stavy fotoemise nedají přidělit konkrétním dubletům, ale že jednotlivé koncové stavy přispívají částečně ke všem třem dubletům [56]. Oproti původní představě, koncový stav s hladinou $4f$ obsazenou dvěma elektrony ($4f^2$) nejvíce přispívá ke vzniku píků značených jako f^0 .

Ce_2O_3 má hladinu $4f$ obsazenou jedním elektronem ($4f^1$) a cer je 3-mocný (Ce^{3+}). V XPS spektru hladiny $3d$ se tento oxid projevuje dvěma spin-orbitálně rozštěpenými dublety, značenými f^1 a f^2 (nebo u' , v' a u_0 , v_0) s odlišnými vazebnými energiemi oproti CeO_2 - 903,5, 885,5 eV (f^1) a 897,7, 881,2 eV (f^2).

Naměřené XPS spektrum $3d$ hladiny oxidu ceru je pak kombinací příspěvků CeO_2 , Ce_2O_3 a kovového ceru. Ukázka XPS spekter hladiny Ce $3d$ pro jednotlivé stechiometrie ceru je na *Obrázku 2*.



Obrázek 2: XPS spektra hladin Ce $3d$ pro a) Ce , b) Ce_2O_3 a c) CeO_2 [57].

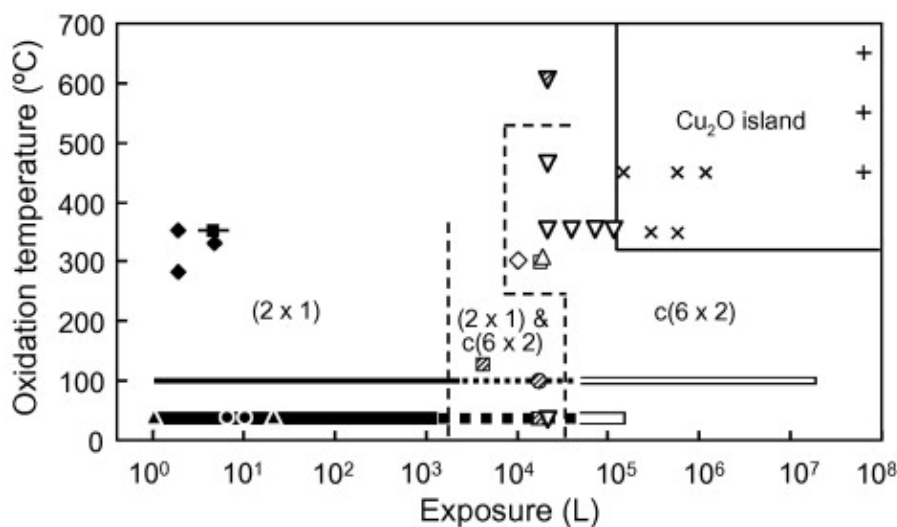
0.1.2 Adsorpce kyslíku na $Cu(110)$

Studium oxidů kovů je v oblasti modelových katalyzátorů důležité, neboť jsou často používány jako substráty pro přípravu tenkých kovových vrstev a také ke studiu interakcí s plyny a dalšími katalyticky zajímavými prvky. Informace získané studiem oxidu kovů dávají také určitý náhled na děje probíhající na rozhraní kovového substrátu a deponovaných oxidických vrstev.

Studiem expozice povrchu $Cu(110)$ kyslíkem se vědecká komunita zabývá již přes 40 let. Je známo, že na povrchu $Cu(110)$ dochází vlivem adsorpce ky-

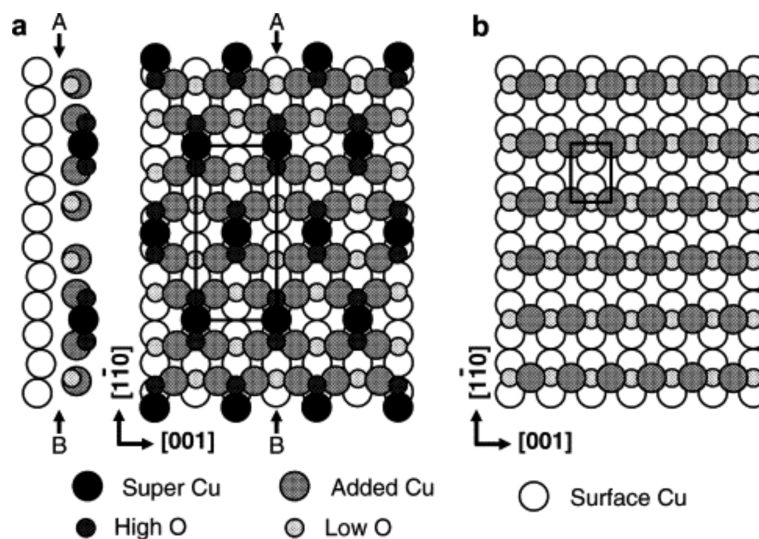
slíku k jejímu přeuspořádání a ke vzniku kyslíkových rekonstrukcí a ostrůvků oxidů mědi. Existuje velké množství vědeckých studií zabývajících se přípravou různých rekonstrukcí kyslíku na povrchu Cu(110). Tyto práce se však značně liší typem přípravy jednotlivých rekonstrukcí. Např. bylo zjištěno, že pokud je teplota substrátu během oxidace v rozmezí 83 - 180 K a expozice 0,3 - 100 L dochází ke vzniku rekonstrukce (3x1) (vztaženo k čistému nerekonstruovanému povrchu Cu(110)), zatímco při ohřevu substrátu na 330 K dochází při expozici menší než 50 000 L ke vzniku rekonstrukce (2x1) a při větších expozicích ke vzniku rekonstrukce c(6x2) [58]. V jiné práci je rekonstrukce (2x1) připravována expozicí povrchu ohřátého na 100 °C 30 L kyslíku a c(6x2) expozicí 50 000 L při 200 °C [59]. Další práce uvádí, že při expozici kyslíkem v tlaku $6 \cdot 10^{-4}$ Torr dochází ke vzniku 3D ostrůvků Cu₂O pokud je teplota substrátu menší než 450 °C, ke vzniku kombinované rekonstrukce c(6x2)+c(3x1), když je teplota 550 °C a rekonstrukce (2x1) vzniká při teplotě substrátu nad 600 °C [60].

Rozdíly v růstových podmínkách rekonstrukcí mezi jednotlivými pracemi jsou dané pravděpodobně čistotou a kvalitou použitého substrátu Cu(110). Většina vědeckých prací se ovšem shoduje na vzniku dvou kyslíkových rekonstrukcí - O(2x1) a Oc(6x2) [61–63]. Rekonstrukce O(2x1) vzniká při nižších expozicích povrchu Cu(110) kyslíkem a rekonstrukce Oc(6x2) při vyšších - viz. *Obrázek 3*. V některých člancích je jako hraniční hodnota uvedeno pokrytí povrchu $\Theta = 0,5$ [63].



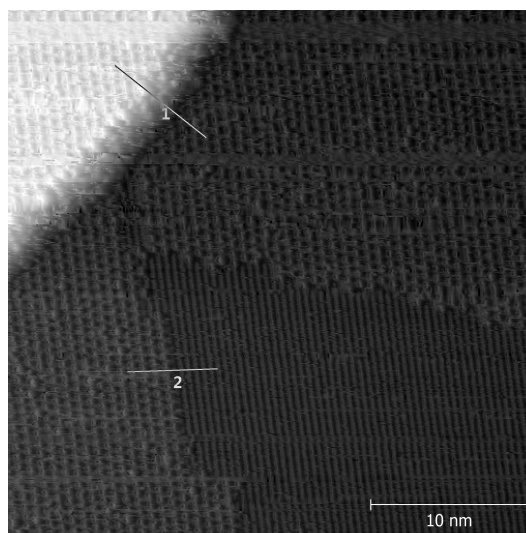
Obrázek 3: Závislost vzniku jednotlivých rekonstrukcí O/Cu(110) na teplotě substrátu a velikosti expozice kyslíkem [64].

Expozice povrchu Cu(110) kyslíkem způsobuje přeuspořádání povrchu měděného monokrystalu a zabudování kyslíku do podpovrchových rovin. Ukázka struktury rekonstrukcí Oc(6x2) a O(2x1) je uvedena na *Obrázku 4*. Jak je zřejmé z obrázku, technicky se nejedná o "kyslíkové rekonstrukce", ale o "kyslíkem indukované rekonstrukce povrchu Cu(110)".



Obrázek 4: Model struktury kyslíkových rekonstrukcí a) $c(6 \times 2)$ a b) (2×1) na povrchu Cu(110) [64].

Rozdíl STM zobrazení obou kyslíkových rekonstrukcí je patrný na *Obrázku 5*.



Obrázek 5: STM obrázek povrchu Cu(110) po expozici kyslíkem. V levé a horní části obrázku je rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$, vpravo dole rekonstrukce $O(2 \times 1)$ [65].

0.2 Cíle práce

Tato práce si klade za cíl získat informace o procesech růstu tenkých vrstev oxidu ceru na povrchu kovových monokrystalů. Navazuje na diplomovou a bakalářskou práci autorky [65, 66], které se zabývaly studiem růstu vrstev oxidu ceru na povrchu Cu(110). Tento substrát je díky své vysoké reaktivitě a schopnosti snadno se fazetovat vhodným substrátem pro přípravu členitých vrstev oxidů. Cílem této studie je především nalezení postupů přípravy, které povedou k získání dobře uspořádané vrstvy oxidu ceru, která by byla zároveň vysoce katalyticky aktivní a poté prozkoumání jejích fyzikálně-chemických vlastností (chemické složení, pásová struktura, teplotní stabilita, schopnost reverzibilní oxidace-redukce, morfologie).

Řešení předložené práce probíhalo postupným plněním několika dílčích cílů:

1. Prostudování adsorpce kyslíku na Cu(110) - určení parametrů expozice kyslíkem (tlak kyslíku, velikost expozice, teplota substrátu) vedoucí ke vzniku jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí na Cu(110). Studium rozdílů mezi kyslíkovými rekonstrukcemi, především pásové struktury.

3. Studium vlivu depozice CeO_x na morfologii substrátu - změny struktury a elektronických vlastností substrátu vlivem přítomnosti nadeponované vrstvy.

4. Studium vlivu strukturních změn substrátu na morfologii a elektronické vlastnosti nadeponovaných vrstev oxidu ceru.

5. Příprava epitaxních vrstev oxidu ceru v různých oxidačních stavech, od Ce^0 , přes Ce^{3+} až po Ce^{4+} . Studium jejich elektronové struktury a teplotní stability.

6. Interakce vrstev CeO_x s katalyticky zajímavými kovy - např. platinou. Studium změn fyzikálně-chemických vlastností vrstev oxidu ceru.

1. Experimentální metody

1.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

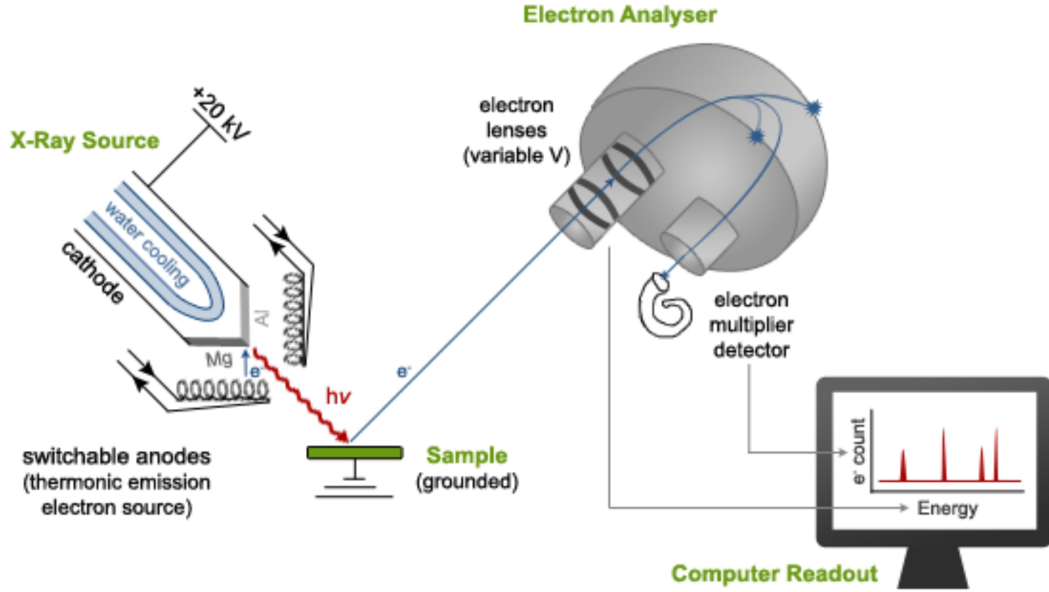
Metoda, kterou fyzici označují jako Rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS) a chemici Elektronovou spektroskopii pro chemickou analýzu (Spectroscopy for chemical analysis - ESCA), je v současné době jedna z nejpoužívanějších metod na chemickou analýzu povrchů. Jak už sám název napovídá, metoda XPS patří mezi analytické metody založené na principu fotoelektrického efektu. Dále se do této skupiny řadí například Augerova fotoelektronová spektroskopie - AES.

Kolem roku 1880 si H. Hertz všiml, že po exponování kovových kontaktů zářením dochází ke změnám jejich elektrického chování. V roce 1888 W. L. F. Hallwachs pozoroval ztrátu elektrického náboje u záporně nabitých zinkových desek při jejich expozici UV zářením. Teprve v roce 1899 J. J. Thompson objevil subatomární částice (elektrony), které tyto zinkové desky emitují. Konečně v roce 1905 A. Einstein za použití M. Planckova konceptu kvantování energie správně vysvětlil všechna předchozí pozorování - foton jako kvantum záření předá všechnu svou energii elektronu v atomu látky a dojde tak k jeho emisi. M. Planck i A. Einstein obdrželi za svoje objevy Nobelovu cenu (r. 1918 a 1921) a umožnili pochopení efektu fotoemise, základního principu metody XPS.

V roce 1914 Ch. G. Robinson a R. E. Rawlinson jako první publikovali fotoemisní spektrum zlata. Kvalitní vakuové systémy a homogenní rentgenové záření nebyly v té době dostupné a tak se metoda XPS jako analytický aparát začala používat až v padesátých a šedesátých letech minulého století, kdy se postupně zformovala do podoby, jak ji známe dnes. Nejvíce se o rozvoj této metody zasloužil K. Siegbahn, který se zabýval vývojem přístrojového vybavení a také navrhl teoretický popis metody, tak, jak se používá dodnes. Tento vědec dal také metodě její jméno - Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu. Za svůj přínos dostal v roce 1981 Nobelovu cenu.

Standartní experimentální uspořádání XPS je znázorněno na *Obrázku 1.1*. Vzorek je umístěn v prostředí vakua a exponován rentgenovým zářením o známé energii. Dopadající fotony jsou pohlcovány elektrony v látce, ty pak vystupují z atomu a pokud jsou atomy umístěny dostatečně blízko povrchu látky, tak i dále do vakua. Emitované elektrony procházejí analyzátozem, kde jsou tříděny elektrostatičtým polem podle své kinetické energie a sbírány v detektoru. Výsledkem je závislost intenzity proudu elektronů na jejich kinetické energii, tedy energetické spektrum elektronů.

Při dopadu fotonu na zkoumaný vzorek nemusí dojít k žádné interakci s atomy látky nebo může být foton rozptýlen na atomových orbitalech a ztratit část své energie (tzv. Comptonův jev) a nebo může interagovat s elektrony v látce a předat jim celou svou energii, pak dochází k fotoefektu. Rozlišují se dva druhy fotoefektu - vnitřní a vnější. Vnitřní fotoefekt se využívá např. u polovodičů, kde uvolněné elektrony zůstávají v látce jako vodivostní elektrony. Pokud fotony



Obrázek 1.1: Experimentální uspořádání metody XPS [67].

předají elektronům dostatečnou energii, dojde k jejich emisi do vakua a k tzv. vnějšímu fotoefektu, který se poté využívá právě ve fotoelektronové spektroskopii.

Proces fotoemise je v nejjednodušší formě popsán rovnicí:

$$E_K = h\nu - E_B, \quad (1.1)$$

kde E_K je kinetická energie emitovaného elektronu, $h\nu$ energie dopadajícího rentgenového záření a E_B vazebná energie elektronu v atomu.

Aby mohl elektron vystoupit z pevné látky do vakua, musí navíc překonat výstupní práci. S jejím započtením dostáváme pro kinetickou energii elektronu vztah:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_v, \quad (1.2)$$

kde ϕ_v je výstupní práce elektronu z daného materiálu.

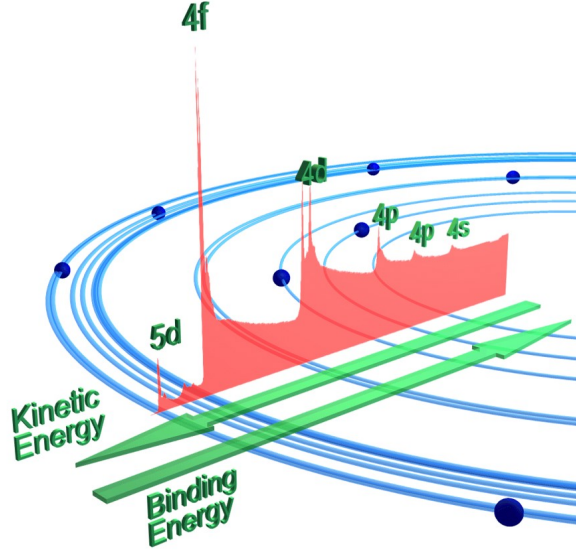
Během měření fotoelektronových spekter na emitovaný elektron navíc působí rozdíl potenciálu mezi vzorkem a analyzátozem, který elektron buď brzdí nebo urychluje. Když budeme uvažovat vzorek vodivě spojený s analyzátozem a vazebnou energii elektronu vztáhneme k Fermiho hladině, platí pro měřenou kinetickou energii elektronu:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_a, \quad (1.3)$$

kde ϕ_a je výstupní práce analyzátozu.

Protože má každý prvek odlišnou elektronovou strukturu a tedy i odlišné energie orbitálních hladin, jsou vazebné energie elektronů pro každý prvek charakteristické. Naměřením fotoelektronových spekter tak získáme soubor píků, které můžeme přiřadit jednotlivým elektronovým hladinám konkrétních prvků - vizualizováno na *Obrázku 1.2*. Spektra pro jednotlivé prvky jsou uvedena v atlasech spekter - např. [68].

Podle Koopmansova teorému [69] je vazebná energie emitovaného elektronu dána rozdílem energie atomu před emisí elektronu (počáteční stav atomu s n



Obrázek 1.2: Grafické znázornění energetických hladin atomu a odpovídajícího XPS spektra [70].

elektrony) a po ní (konečný stav atomu s $n-1$ elektrony):

$$E_B = E_f(n - 1) - E_i(n), \quad (1.4)$$

kde E_f je energie konečného a E_i počátečního stavu atomu.

Pokud nedochází po emisi elektronu ke změně v uspořádání ostatních elektronů v atomu, můžeme vazebnou energii elektronu E_B chápat jako jeho záporně vzatou orbitální energii $-\varepsilon_k$. To je ale pouhé přiblížení, neboť během emise jednoho elektronu zbývající elektrony v atomu reagují na vznik díry na vnitřní hladině atomu přeuspořádáním a stíněním kladného náboje díry. Energetická změna, ke které tímto jevem dojde, se nazývá relaxační energie ε_R . Relaxace atomu po emisi elektronu je efektem konečného stavu. Změnu energie dále způsobují korelační a relativistické efekty ε_{corr} a ε_{rel} , které se díky své malé velikosti často zanedbávají. Když započítáme všechny výše zmíněné efekty, platí pro vazebnou energii emitovaného elektronu vztah:

$$E_B = -\varepsilon_k - \varepsilon_R - \delta\varepsilon_{corr} - \delta\varepsilon_{rel}. \quad (1.5)$$

Velikost relaxační energie je silně závislá na chemickém stavu látky. U chemicky vázaného prvku se tak může měřená vazebná energie lišit až o několik elektronvoltů (eV). Např. v kovech je oproti oxidům více volných elektronů, stínění vzniklé díry je tak efektivnější a relaxační energie menší.

Jako zdroj primárního záření se nejčastěji používá rentgenová lampa, která umožňuje přepínat mezi dvěma anodami - hliníkovou a hořčíkovou. U hliníku se využívá K_α přechodu o energii 1486,6 eV a u hořčíku K_α přechodu o energii 1253,6 eV.

Kromě hlavních linií jednotlivých elektronových hladin se ve spektrech objevují další píky. Příkladem takových píků jsou Augerovy elektrony, které vznikají díky Augerovu jevu - po emisi elektronu z atomu je vzniklá díra během relaxace zaplněna elektronem z některé vyšší energetické hladiny atomu. Energetický

rozdílné hladiny je vyzářen ve formě fotonu, který je následně zachycen dalším elektronem v látce. Tento elektron poté opouští pevnou látku a je detekován. Kinetická energie Augerových elektronů je nezávislá na primárním záření a je tak možné je od fotoelektrických elektronů odlišit změnou energie primárního záření. Dále se ve spektrech objevují tzv. satelitní linie. Tento jev nastává, pokud má fotoemisní konečný stav více možností realizace. Tyto konečné stavy mají různě efektivní stínění díry po emitovaném elektronu a dochází tak k tomu, že se stavy s méně efektivním stíněním díry objevují ve spektrech s vyšší vazebnou energií. Další píky souvisí se zdrojem primárního záření. Pokud není použit monochromátor obsahuje rentgenové záření kromě hlavní linie ještě vedlejší emisní čáry materiálu anody, případně se mohou objevovat emisní čáry nečistot na anodě nebo na tenkém kovovém okénku oddělujícím prostor rentgenové lampy od měřicí komory. Tak vznikají tzv. rentgenové satelity. Dalším jevem, který je v XPS spektrech patrný je štěpení hladin p, d a f na dublety vlivem spin-orbitální interakce. Další píky, které se mohou objevit ve spektrech souvisí s různými charakteristickými ztrátovými procesy - např. excitací nebo ionizací valenčního pásu.

Metodu XPS je možné použít nejenom pro kvalitativní analýzu (složení zkoumaného vzorku), ale také pro analýzu kvantitativní (procentuální zastoupení daného prvku ve vzorku). Naměřená plocha píky daného prvku totiž přímo závisí na jeho množství na vzorku. Pro plochu I píky j chemického prvku i dle [71] platí:

$$I_{ij} = KT(E_K)L_{ij}(\gamma)\sigma_{ij} \int n_i(z)e^{-z/\lambda(E_K)\cos\Theta} dz, \quad (1.6)$$

kde K je přístrojová konstanta, $T(E_K)$ je transmisní funkce analyzátoru, $L_{ij}(\gamma)$ faktor úhlové asymetrie a σ_{ij} fotoionizační účinný průřez orbitalu j prvku i , z je vzdálenost od povrchu, $\lambda(E_K)$ neelastická střední volná dráha a Θ je úhel mezi směrem vystupujícího elektronu a normálou k povrchu.

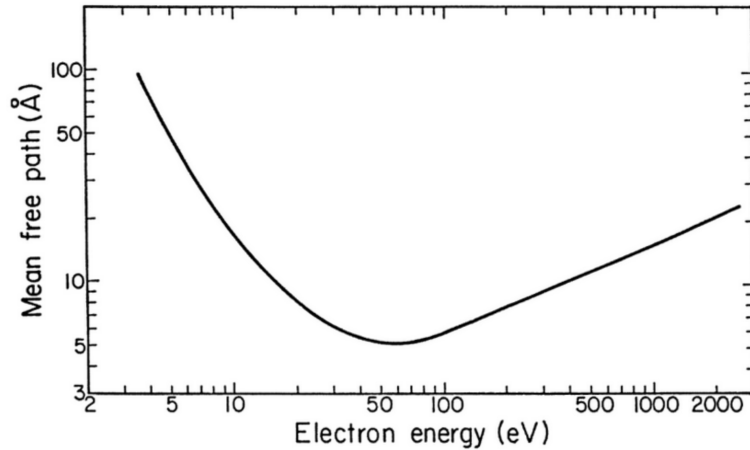
Vztah 1.6 předpokládá, že se jedná o homogenní vzorek. Běžně se ale při studiu modelových systémů pracuje s monokrystaly, kde se vlivem difrakce vystupujících elektronů projeví silná závislost intenzity elektronového proudu na prostorovém úhlu. Nepřesnost použití této rovnice je potom v desítkách procent.

K určení poměru jednotlivých prvků ve vzorku se používá rovnice [68]:

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_a} = \frac{I_i/S_i}{\sum I_a/S_a}, \quad (1.7)$$

kde C_i je procentuální zastoupení prvku i ve vzorku, n_i je koncentrace daného prvku ve vzorku, I_i naměřená plocha charakteristického píky a S_i tzv. citlivostní faktor prvku i . \sum_a započítává příspěvky všech dalších prvků a v materiálu. Citlivostní faktory jsou pro jednotlivé orbitály daných prvků tabelovány - viz. např. [68].

Rentgenové záření s energií kolem 1000 eV proniká do vzorku do hloubky až 1000 nm. Naproti tomu elektrony, které opouštějí vzorek, vystupují z hloubky kolem jednotek nm. Informační hloubka metody XPS je tedy dána neelastickou střední volnou dráhou emitovaných elektronů. Závislost střední volné dráhy elektronů na jejich kinetické energii je popsána tzv. univerzální křivkou střední volné dráhy elektronů - viz. *Obrázek 1.3*.



Obrázek 1.3: Závislost neelastické střední volné dráhy elektronů na jejich kinetické energii [72].

Velikost střední volné dráhy elektronu v závislosti na kinetické energii elektronu lze pro jednotlivé prvky vypočítat podle vztahu [73]:

$$\lambda = \frac{538}{E_K^2} + 0,41\sqrt{aE_K}, \quad (1.8)$$

kde λ je střední volná dráha, E_K kinetická energie uvedená v eV a a tloušťka monovrstvy v nm .

Pro anorganické sloučeniny je střední volná dráha elektronů dána vztahem:

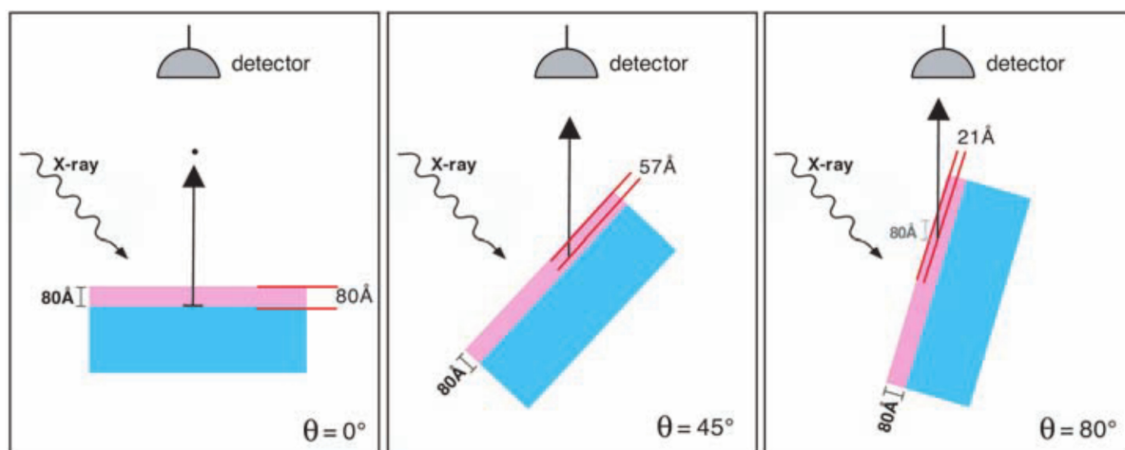
$$\lambda = \frac{2170}{E_K^2} + 0,72\sqrt{aE_K}. \quad (1.9)$$

Jak je vidět na *Obrázku 1.4*, informační hloubku můžeme měnit změnou úhlu, pod kterým detekujeme vystupující elektrony - čím větší je úhel Θ od kolmice k povrchu vzorku, tím je oblast, ze které vystupují detekované elektrony menší a blíže k povrchu vzorku. Metoda XPS takto umožňuje provádět hloubkové profilování vzorku. Je ovšem třeba brát v úvahu vliv difrakce na monokrystalických vzorcích.

Pokud uvažujeme ideální homogenní spojitou vrstvu jednoho materiálu připravenou na substrátu druhého materiálu a zanedbáme vzájemné promíchávání, je možné ze spekter XPS vypočítat tloušťku d nadeponované vrstvy [74]:

$$d = \lambda \cos\Theta \ln \frac{I_0}{I} \quad (1.10)$$

kde d je tloušťka vrstvy, λ neelastická střední volná dráha elektronu, Θ úhel mezi směrem detekce elektronů a normálou k povrchu, I_0 plocha píku substrátu v XPS spektru před depozicí vrstvy a I po depozici.



Obrázek 1.4: Grafické znázornění závislosti informační hloubky metody XPS na úhlu detekce emitovaných elektronů [71].

1.2 Difrakce nízkoenergetických elektronů (LEED)

Metoda difrakce nízkoenergetických elektronů (Low energy electron diffraction - LEED) je jednou z metod využívajících principu difrakce elektromagnetické vlny na krystalech. Další metody, které jsou založeny na tomto jevu, jsou např. difrakce vysokoenergetických elektronů (RHEED) nebo rentgenová difrakce (XRD).

V roce 1897 J. J. Thompson objevil částicový charakter elektronu. V roce 1912 M. von Laue poprvé pozoroval jev difrakce na krystalu při jeho ozáření rentgenovým zářením. Existenci elektronové difrakce jako důsledek vlnové mechaniky předpověděl v roce 1924 vévoda L. V. P. R. de Broglie. Jeho teoretická práce navazovala na teorii A. Einsteina z roku 1908, která se zabývala korpuskulárně-vlnovým (částicově-vlnovým) dualismem fotonu, a rozšířil ji na všechny známé částice. Tento fyzik byl za své objevy vyznamenán v roce 1929 Nobelovou cenou. De Broglie postuloval, že každá částice s momentem hybnosti p , pokud je na ni nahlíženo jako na vlnu, má vlnovou délku [72]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (1.11)$$

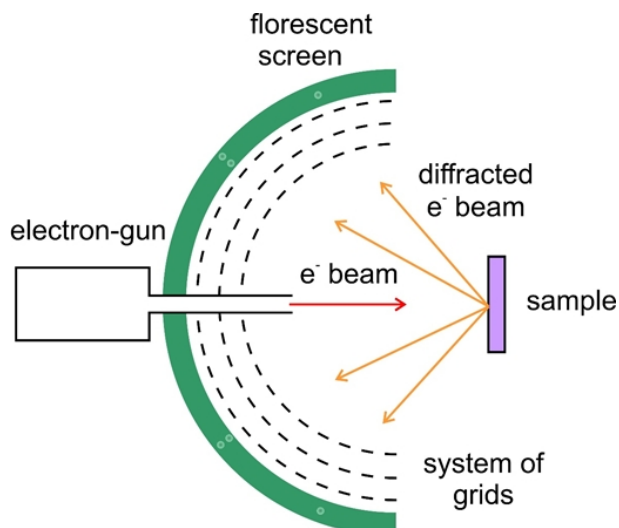
kde konstanta h , dnes nazývaná Planckova konstanta, má hodnotu $6,626 \cdot 10^{-34} Js$, m je hmotnost a v rychlost částice. Pro vlnový vektor k částice platí vztah [75]:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (1.12)$$

Pokud je použito elektronů s kinetickou energií kolem 100 eV, je dle *Vztahu 1.11* jejich vlnová délka přibližně 1 Å. Vzhledem k tomu, že vlny mohou difraktovat na objektech, jejichž rozměry jsou stejného řádu jako je jejich vlnová délka, mohou být elektrony použity k difrakci na krystalech, kde jsou meziatomové vzdálenosti v řádu Å.

První experimentální pozorování LEED difraktogramu a potvrzení de Broglieho hypotézy se podařilo v roce 1925 C. Davissonovi a L. Germerovi během jejich experimentu s rekrystalizováním polykrystalického niklu na mikrofazety s orientací (111). Poté byla metoda LEED na několik desítek let téměř zapomenuta, neboť nebyla k dispozici vhodná vakuová technika. Teprve v 60. letech minulého století došlo k jejímu znovuzrození. Vakuová technika v té době dosáhla takové úrovně, že bylo možné dosáhnout ve vakuových komorách ultravysokého vakua ($< 10^{-7}$ Pa). Pro vizualizaci difrakčních stop se začalo používat fluorescenční stínítko. Během několika málo let se stala metoda LEED jednou z nejčastěji používaných metod povrchové fyziky k určování povrchové struktury.

Grafické znázornění experimentálního uspořádání metody LEED je na *Obrázku 1.5* [76]. Na povrch zkoumaného vzorku dopadá svazek elektronů s energií v řádu desítek až stovek elektronvoltů (eV). Elektrony dopadají na vzorek kolmo k povrchu a pokud je vzorek krystalický, dochází k difrakci. Difraktované elektrony procházejí systémem mřížek a poté dopadají na fluorescenční stínítko, kde se objevuje difraktogram, který je možné pozorovat přímo okem nebo pomocí kamery.



Obrázek 1.5: Experimentální uspořádání metody LEED [76].

Jako zdroj elektronů se používá elektronové dělo, kde jsou elektrony emitovány ze žhaveného wolframového vlákna a urychlovány napětím typicky v řádu desítek až stovek V. Elektrony jsou poté fokusovány systémem elektronových čoček do elektronového svazku s průměrem 0,1 - 0,5 mm. Po difrakci elektrony prochází systémem tří hemisférických mřížek. Prostřední mřížka (napětí 0 - 500 V) odfiltrává neelasticky odražené elektrony, mřížka nejbližší ke vzorku zamezuje elektrickému poli prostřední mřížky pronikání do prostoru vzorku a poslední mřížka urychluje elektrony na energii potřebné k vyvolání fosforescence na stínítku (1 - 5 keV). Někdy bývá pole prostřední mřížky realizováno dvěma mřížkami kvůli zlepšení homogenity.

Metoda LEED je vysoce povrchově citlivá. Jak je vidět na *Obrázku 1.3*, elektrony s energií 20 - 200 eV mají, nezávisle na materiálu, kterým procházejí, střední vlnovou dráhu 5 - 10 Å, což odpovídá průniku do 1 - 3 monovrstev vzorku. Je to dáno vysokým účinným průřezem interakce nízkoenergetických elektronů s pevnou látkou, kdy dochází ke ztrátám kinetické energie elektronu vlivem neelastického rozptylu - např. plasmonovou a fononovou excitací nebo elektron-elektronovou interakcí.

Dle kinetické teorie difrakce je úhel pod kterým dochází k difrakci, dán vztahem [71]:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{a} \approx \frac{n}{a} \sqrt{\frac{150}{E_K}}, \quad (1.13)$$

kde λ je vlnová délka elektronů, n celé číslo - tzv. řád difrakce, a mřížková konstanta a E_K kinetická energie elektronů.

Difrakční obrazce získané metodou LEED jsou zobrazením rozptylových center krystalu do reciprokého prostoru. Reciproký prostor můžeme chápat jako Fourierovu transformaci reálného prostoru. Je to abstraktní prostorová konstrukce, kde jsou translační vektory \vec{a} , \vec{b} a \vec{c} přímé mříže nahrazeny translačními vektory \vec{a}^* , \vec{b}^* a \vec{c}^* reciproké mříže, které jsou svázány vztahy:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}; \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}; \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}. \quad (1.14)$$

Meziovinná vzdálenost je v recipročném prostoru nahrazena vektorem reciproké mříže \vec{G}_{hkl} , který je kolmý k rovině s indexy (hkl) a platí pro něj:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (1.15)$$

a

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (1.16)$$

kde d_{hkl} je meziovinná vzdálenost rovin s indexy (hkl).

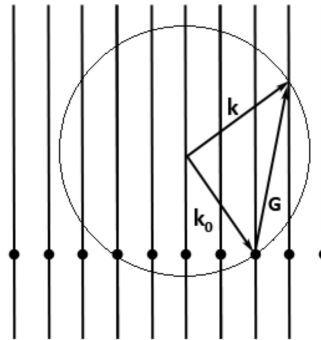
Pokud označíme vlnový vektor dopadajících elektronů $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ a rozptýlených elektronů $k = 2\pi/\lambda$, potom dochází ke konstruktivní interferenci v místě, kde je splněna Laueho podmínka [72]:

$$|\vec{G}_{hkl}| = k - k_0. \quad (1.17)$$

Vzhledem k tomu, že metoda LEED je vysoce povrchová, lze chápat krystal jako dvourozměrný periodický systém a LEED obrazce jako náhled do 2D recipročného prostoru. *Vztahy 1.14* se potom zredukuje na:

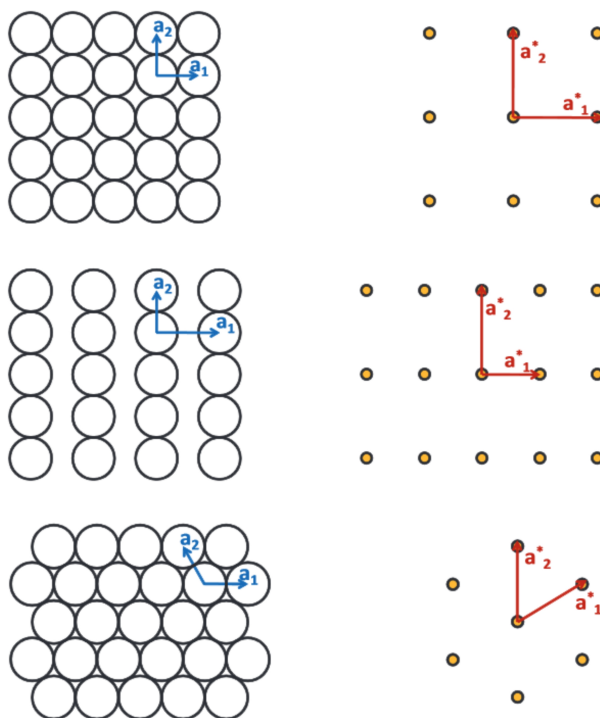
$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}; \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{b}. \quad (1.18)$$

Laueho difrakční podmínka (*Vztah 1.17*) se pro případ 2D prostoru znázorňuje pomocí tzv. Ewaldovy sféry - viz. *Obrázek 1.6*. Poloměr Ewaldovy sféry je dán velikostí vlnového vektoru difraktovaného elektronu a její střed je umístěn v jednom z bodů recipročného prostoru. V místě, kde Ewaldova sféra protíná body recipročného prostoru, jsou splněny Laueho difrakční podmínky a dochází ke vzniku difrakčních stop. Protože je ale při dvourozměrném přiblížení vzdálenost atomů ve směru kolmo k povrchu nekonečná, je odpovídající rozměr po transformaci do recipročného prostoru nekonečně malý a místo vytvoření recipročných bodů dojde ke vzniku recipročných čar. Difrakční maxima jsou potom naměřena v místech, kde Ewaldova sféra protíná tyto čáry. Se zvyšující se energií primárních elektronů se zvětšuje velikost Ewaldovy sféry a tím i množství difrakčních stop pozorovaných na stínítku.



Obrázek 1.6: Konstrukce 2D Ewaldovy sféry. Průsečíky Ewaldovy sféry a recipročných čar určují pozice difrakčních maxim [77].

Ukázky transformace reálné mříže do reciprokého prostoru pro případ dvou-rozměrného prostoru jsou uvedeny na *Obrázku 1.7*.



Obrázek 1.7: Ukázka transformace reálné krystalové mříže (levý sloupec) do reciprokého prostoru (pravý sloupec). Odshora dolů roviny (100), (110) a (111) prosté plošně centrované kubické krystalové mříže. Modře jsou znázorněny transformační vektory reálné a červeně reciproké mříže [75].

Jednoduché difrakční obrazce je možné analyzovat pouhým použitím transformačních vztahů mezi reciprokým a reálným prostorem (viz. *Vztahy 1.18*). Často se ale na povrchu zkoumaného vzorku nacházejí rekonstrukce nebo složité superstruktury a analýza difraktogramů je složitá. Potom je užitečné použít některý z programů, které umožňují vytváření modelů reálné mříže s následným náhledem na reciprokou mříž - např. LEEDpat [78]. Poté už se jen model upravuje do té doby, dokud není shoda mezi reciprokou mříží danou modelem a naměřeným difraktogramem dostatečně přesná. Tímto způsobem dostáváme informaci o symetrii povrchu zkoumaného vzorku.

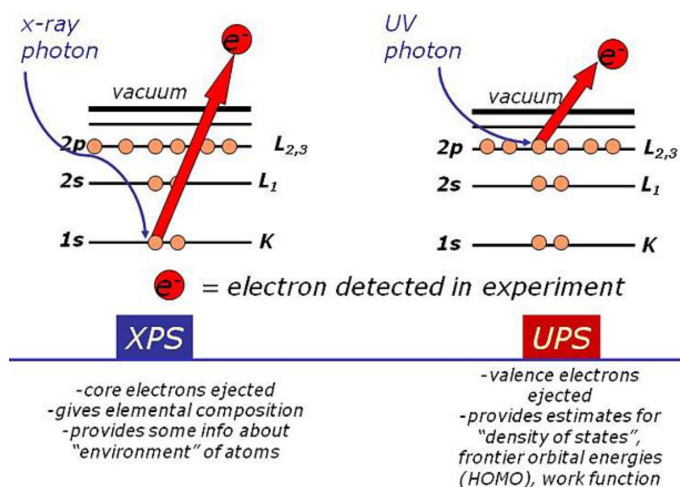
Metoda LEED nicméně umožňuje měření v několika různých módech. Kromě zachycení celého difrakčního obrazce je často používána také k měření závislosti intenzity jednotlivých difrakčních stop na energii primárních elektronů (metoda I-V-LEED [79]), kde se potom analyzují tzv. I-V křivky, nebo k měření úhlových profilů, které lze provádět posouváním detektoru nebo nakláněním vzorku. Tyto módy už jsou značně složité a k analýze naměřených dat je nutné použít počítačové modelování. K teoretickému popisu se používá dynamická teorie difrakce a mnohonásobný rozptyl. Tyto módy LEEDu nám nicméně mohou dát velké množství informací o zkoumaném vzorku - kromě struktury povrchu můžeme získat informace o struktuře hlubších rovin, jejich složení, přítomnosti nečistot a adsorbátů, povrchové hrubosti, velikosti teras a schodů na povrchu.

1.3 Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (UPS)

Metoda ultrafialové fotoelektronové spektroskopie (Ultraviolet photoelectron spectroscopy - UPS) je další z metod využívajících jevu fotoemise. Jako samostatná metoda byla vyvinuta v letech 1962 - 1967 z rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) fyzikálním chemikem D. W. Turnerem [80]. Původně měla sloužit ke studiu fotoelektronových spekter molekul v plynné fázi, rychle se ale stala populární i ve fyzice pevných látek a již v roce 1967 byl vyroben první komerční UPS spektrometr.

Experimentální uspořádání metody UPS je stejné jako u metody XPS (viz. *Obrázek 1.1*), jediným rozdílem je zdroj primárního záření. Zatímco metoda XPS využívá rentgenového záření, v metodě UPS se používá ultrafialové záření jehož zdrojem je UV lampa, ve které je zapálený výboj inertního plynu (helium, neon nebo argon). Nejčastěji se používá heliový výboj, kde se jako zdroj primárního záření využívají čáry He I a He II. Čára He I je emitovaná neutrálním atomem helia, má energii 21,2 eV a pološířka čáry je 3 meV. Čára He II, produkovaná ionizovaným atomem helia, má energii 40,8 eV a přirozenou pološířku čáry 17 meV [81]. Ačkoli se ve výboji vždy vyskutují obě čáry současně, lze tlakem helia ve výboji ladit intenzitu jednotlivých příspěvků vždy ve prospěch jednoho z nich. Při tlacích 10 - 50 Pa má největší účinný průřez čára He I, při tlacích 0,5 - 0,8 Pa zase čára He II. Někdy je obtížné zapálit výboj při tak nízkých tlacích, proto se postupně snižuje tlak helia ve výboji a pozoruje se jeho barva. Ve chvíli, kdy se změní z žluto-růžové na modro-zelenou, začíná ve výboji převažovat složka He II. Jako zdroj primárního záření je také možné použít synchrotronové záření (energie do 100 eV), kde odpadá problém se stabilitou heliového výboje a je možné libovolně ladit energii dopadajícího záření.

Nízká energie použitého záření způsobuje, že dochází k emisi elektronů pouze z vnějších energetických hladin - porovnání s metodou XPS viz. *Obrázek 1.8*. Ve srovnání s XPS metoda UPS umožňuje mnohem kvalitnější změření spektra v oblasti nízkých vazebných energií, což je dáno tím, že elektrony mají pro nízké energie primárního záření vysoký účinný průřez fotoemise.



Obrázek 1.8: Grafické znázornění rozdílu mezi metodami XPS a UPS [82].

Metoda UPS je velmi citlivá na změny ve valenčním pásu a lze ji dobře použít k měření hustoty stavů v okolí Fermiho meze. Používá se ke studiu reaktivity povrchu, povrchové katalýzy a adsorpcí, dále umožňuje studium změny vodivosti materiálu vzorku, slitin kovů a koroze. Metoda se také používá k určení výstupní práce materiálů. Díky tomu, že metoda UPS umožňuje zachycení vibrační struktury energetických hladin, je také často používána v oblasti chemie k identifikaci molekul, ať už v plynné fázi nebo adsorbovaných na povrchu. Pro řadu molekul existují databáze jejich charakteristických pásů - např. databáze NIST [83]. Pro složitější a méně časté molekuly je třeba využít počítačové modely využívající teorii molekulových orbitalů [84].

Oproti metodě XPS má UPS větší povrchovou citlivost. Je to dáno kinetickou energií emitovaných elektronů v rozmezí 20 - 40 eV, které mají střední vlnou dráhu 5 - 7 Å (viz. *Obrázek 1.3*). Informační hloubka je tedy zhruba 2 monovrstvy.

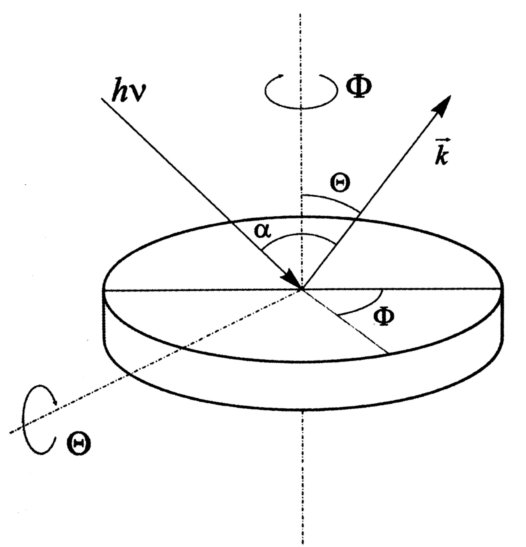
Pokud je k dispozici zdroj primárního záření s laditelnou energií, je možné využít rozdílné závislosti účinného průřezu na energii dopadajícího záření pro jednotlivé atomové (nebo molekulové) orbitály a použitím vhodné energie primárního záření zvýraznit jeden zvolený orbital. Např. když je zdrojem záření heliová výbojka, můžeme využít dvě různé energie primárního záření. Při použití čáry He I dojde ke zvýraznění p-orbitalů, oproti tomu emise z s-orbitalů je potlačena. Když je použita čára He II, mají největší pravděpodobnost excitace d-orbitály.

Obdobně jako u metody XPS, i v případě UPS se ve spektru kromě hlavních píků objevují ještě další píky, tzv. satelity, které jsou dané nemonochromaticností primárního záření. Čára He I ve skutečnosti obsahuje 3 složky - I_α , I_β a I_γ . Čára He I_α je hlavní čarou a další dvě způsobují vznik satelitů, jejich relativní intenzita vztahovaná k hlavní čáře je 1,5% a 0,5% a posuv v energii oproti hlavní čáře je +1,87 a +2,52 eV. Obdobně čára He II obsahuje 2 složky - II_α a II_β , kde je relativní intenzita satelitu II_β 10% hlavní linie a posuv v energii je +7,56 eV [81].

UPS spektra uvedená v této práci jsou získána použitím He I čáry s energií 21,2 eV.

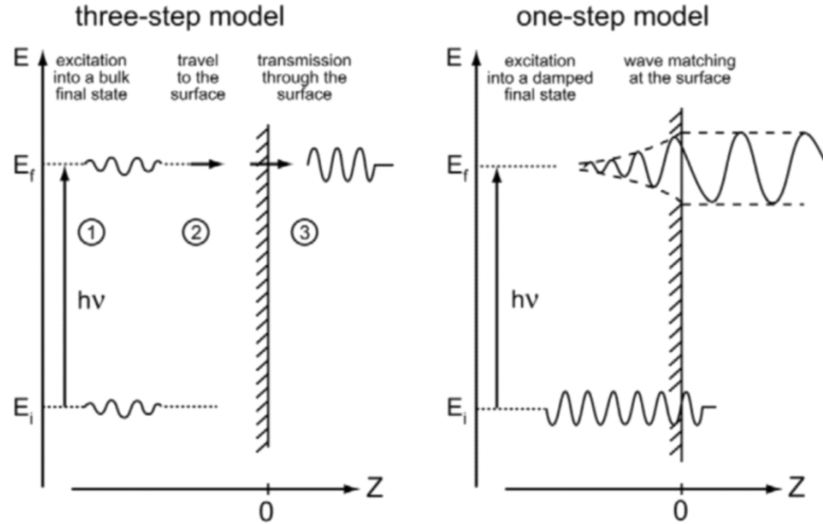
1.4 Úhlově rozlišená ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (ARUPS)

Úhlově rozlišená ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy - ARUPS) je jednou z metod, které využívají úhlové závislosti vystupujících fotoelektronů k mapování elektronové struktury vzorku. Dalším příkladem může být úhlově rozlišená fotoelektronová spektroskopie, která používá jako zdroj primárních fotonů laditelné synchrotronové záření. Metoda ARUPS vychází z metody UPS, kde dochází k detekci fotoelektronů emitovaných po dopadu ultrafialového záření na vzorek. Experimentální uspořádání metody je stejné jako u metody UPS (nebo XPS) - viz. *Obrázek 1.1*. Navíc je ale umožněna změna polárního úhlu Θ a azimutálního úhlu Φ , pod kterými jsou detekovány elektrony tím, že dochází k rotaci analyzátoru nebo vzorku, který je připevněn na otáčivý držák. Definice úhlů je znázorněna na *Obrázku 1.9*. Rozsah polárního úhlu je od -90° do 90° , ale prakticky nemá, kvůli malé intenzitě detekovaných elektronů při velkých úhlech, smysl používat větší rozpětí než $\pm 70^\circ$. Azimutální úhel je možné měnit v rozmezí $0 - 360^\circ$. Vzhledem k symetrii krystalu ale často stačí mnohem menší rozsah - nejčastěji 90 nebo 180° .



Obrázek 1.9: Definice úhlů otáčení vzorku [85].

Princip fotoemise elektronu může být popsán dvěma různými teoriemi (graficky znázorněno na *Obrázku 1.10*). První z nich, jednodušší pro základní pochopení fotoefektu, je tříkrokový model fotoemise. Zde je fotoemise chápána jako tři samostatné za sebou jdoucí jevy - excitace elektronu z počátečního do konečného stavu získáním energie dopadajícího fotonu, transport elektronu k povrchu látky a výstup elektronu do vakua překonáním výstupní práce. Vazebná energie emitovaného fotoelektronu je pak popsána *Vztahy 1.1 - 1.5*.



Obrázek 1.10: Grafické znázornění tří- a jednokrokového modelu fotoemise [86].

Naproti tomu jednokrokový model fotoemise popisuje optický přechod elektronu z počátečního do koncového stavu pomocí vícečásticové vlnové funkce a povrch krystalu chápe jako okrajovou podmínku pro tuto vlnovou funkci. Z této teorie potom vyplývá, že pravděpodobnost přechodu z počátečního do koncového stavu elektronu, tedy pravděpodobnost fotoemise, je daná tzv. Fermiho zlatým pravidlem:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu), \quad (1.19)$$

kde Ψ_f^N a Ψ_i^N jsou vlnové funkce koncového a počátečního stavu systému N elektronů, H_{int} Hamiltonián, E_f^N a E_i^N energie koncového a počátečního stavu atomu s N elektrony a $h\nu$ energie primárního záření.

Navíc musí být při fotoemisi splněny zákony zachování energie a hybnosti:

$$E_f^N - E_i^N = h\nu \quad (1.20)$$

a

$$k_f^N - k_i^N = k_{h\nu}, \quad (1.21)$$

kde k_f^N a k_i^N jsou vlnové vektory koncového a počátečního stavu systému N elektronů.

Pro jednotlivé složky vlnového vektoru emitovaného elektronu platí:

$$k_x = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_K} \sin \Theta \cos \Phi, \quad (1.22)$$

$$k_y = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_K} \sin \Theta \sin \Phi, \quad (1.23)$$

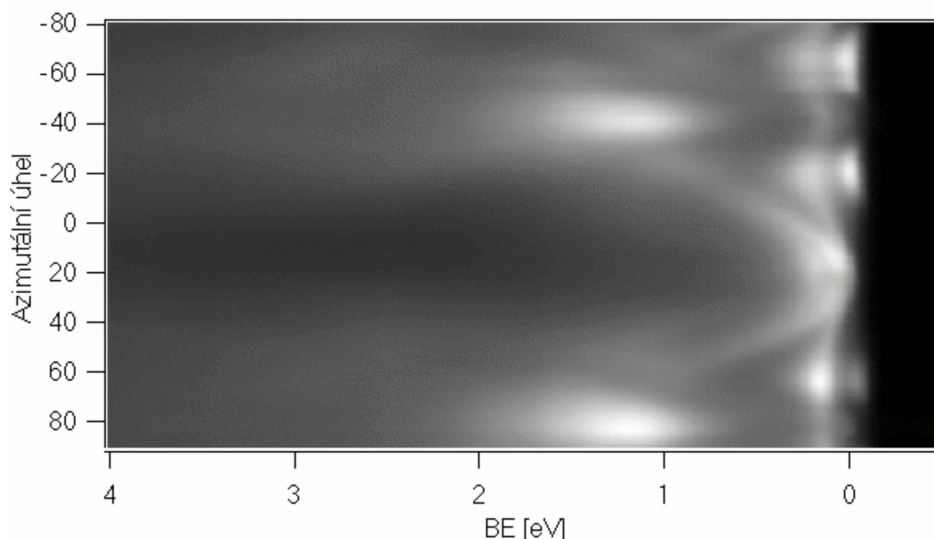
$$k_z = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_K} \cos \Theta, \quad (1.24)$$

kde E_K je kinetická energie emitovaného elektronu a úhly Θ a Φ polární a azimutální úhel, pod kterými jsou detekovány emitované elektrony.

Pokud je použito monochromatické primární záření a jako vzorek monokrystal, pomocí *Vztahů 1.22 - 1.24* je ze znalosti kinetické energie elektronu a prostorového úhlu, pod kterým probíhá detekce, umožněno vcelku jednoduše získat informaci o vlnovém vektoru emitovaného elektronu ve vakuu. Měřením energetického spektra emitovaných elektronů v závislosti na prostorovém uhlu tak získáme elektronovou strukturu vzorku v k-prostoru (reciprokém prostoru). Je však nutno si uvědomit, že naměřená data dávají informaci o stavu emitovaného elektronu po jeho výstupu do vakua a nikoli o jeho stavu přímo v pevné látce. Získat závislost $E(k)$ pro elektron v pevné látce není jednoduché a pro přesné určení by bylo třeba použít počítačové modely a výpočty.

Metoda ARUPS dává stejně jako metoda UPS vysoce povrchovou informaci o elektronové struktuře zkoumaného materiálu, umožňuje ale navíc studium její prostorové závislosti, především geometrii energetických pásů v okolí Fermiho meze.

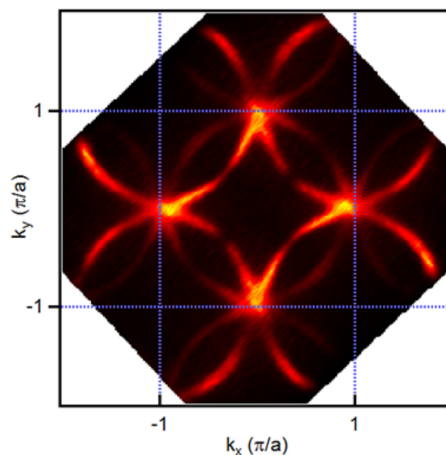
Existuje více postupů, jak je možné metodou ARUPS získat disperzní závislost. Jednou z možností je měření úhlového rozdělení fotoelektronů (tzv. Photoelectron Angular Distribution - PAD), kde se měří závislost intenzity fotoelektronů na emisních úhlech - nejčastěji na polárním úhlu při zachování konstantní hodnoty azimutálního úhlu. Azimutální úhly se v tomto případě volí tak, aby se spektra měřila ve význačných krystalografických směrech. Ukázka spektra je uvedena na *Obrázku 1.11*.



Obrázek 1.11: Ukázka ARUPS spektra krystalu niklu s povrchovou rovinou (111). Měření bylo provedeno pro Φ v intervalu $\pm 80^\circ$ při $\Theta = 45^\circ$ [87]

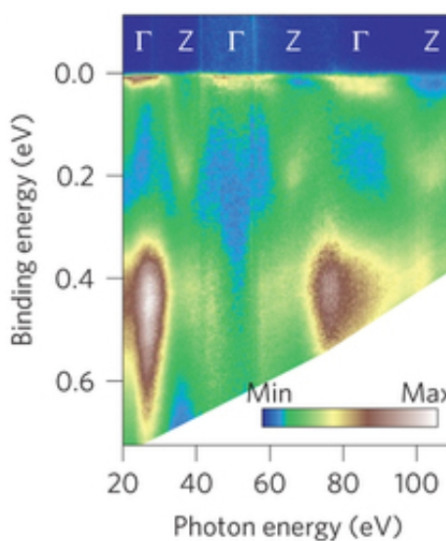
Další možností je měření plochy konstantní energie, kdy je měřena závislost intenzity elektronů s danou konstantní energií jak na polárním, tak i na azimutálním

úhlu. Nejčastěji se měří tzv. Fermiho plocha, tedy úhlová závislost fotoelektronů s nulovou vazebnou energií. Ukázka Fermiho plochy je uvedena na *Obrázku 1.12*.



Obrázek 1.12: Fermiho plocha supravodiče Bi-2201 dopovaného mědí [88].

Dále je možné měřit závislost intenzity fotoelektronů na energii primárního záření s tím, že je během měření zachován konstantní prostorový úhel. Tento měřicí mód je možné použít pouze pokud je k dispozici zdroj primárního záření s laditelnou vlnovou délkou (synchrotronové záření). Ukázka naměřené závislosti je uvedena na *Obrázku 1.13*.

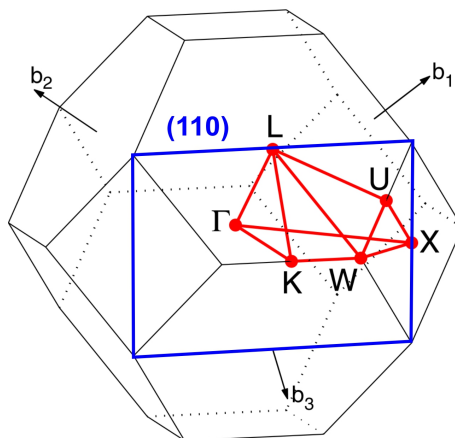


Obrázek 1.13: Ukázka normálové emise měřené na vzorku LiFeAs ve směru Γ -Z při teplotě 23 K [89].

Metoda ARUPS dává informaci o geometrii pásové struktury zkoumaného materiálu a umožňuje tak zjistit např. efektivní hmotnost elektronů v pásech a jejich rychlost.

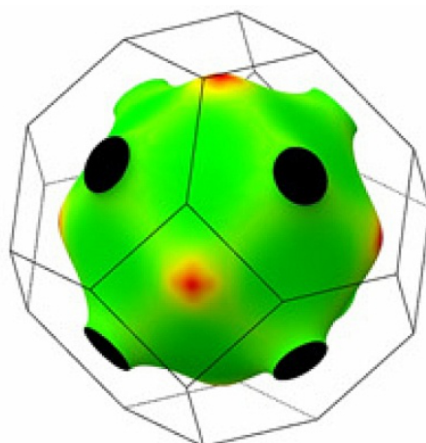
Výsledkem měření metodou ARUPS je elektronová struktura vzorku v recipročním prostoru. Pro správnou interpretaci naměřených dat je třeba této prostorové konstrukci porozumět. Základní popis reciprokého prostoru je uveden v části, kde je popsána metoda LEED (Kapitola 1.2).

Primitivní mříži v reálném prostoru odpovídá v reciprokém prostoru tzv. Brillouinova zóna. Ukázka první Brillouinovy zóny kubické plošně centované (FCC) mříže je uvedena na *Obrázku 1.14* (v obrázku je vyznačena rovina (110), jejíž studium je součástí této práce). Brillouinovu zónu je možno chápat jako mnohostěn v reciprokém prostoru na jehož plochách dochází při pohybu elektronu v krystalu k energetickým skokům.



Obrázek 1.14: První Brillouinova zóna kubické plošně centované (FCC) mříže s vyznačenými význačnými body reciproké mříže (červeně) a rovinou (110) (modře) [90].

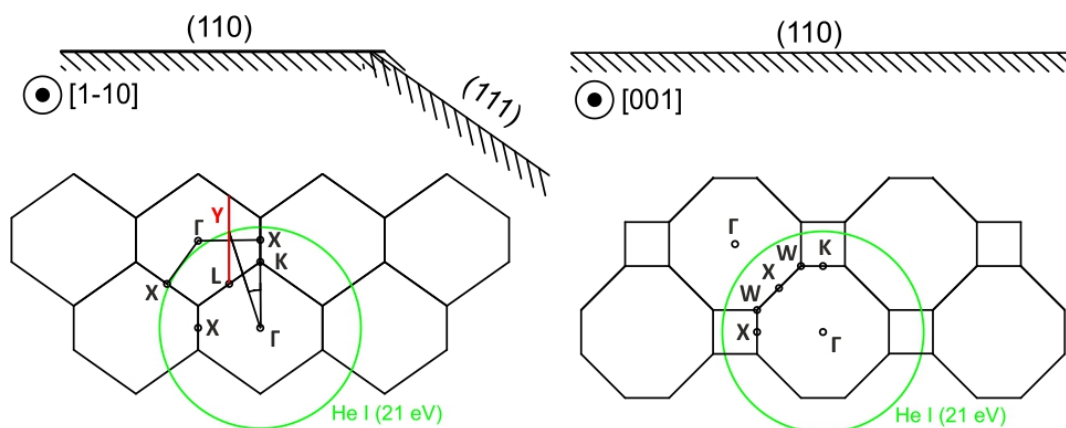
V reciprokém prostoru je projekce všech obsazených objemových pásů elektronů s nulovou vazebnou energií nazývána Fermiho plocha. Její znalost je potřebná k určení závislosti dovolených a zakázaných pásů na směru pohybu elektronu v krystalu. V místech, kde se na Fermiho ploše nacházejí "hrdla", je zakázaný pás. U kovů se mohou v těchto místech vyskytovat povrchové vodivostní pásy, které zmenšují šířku zakázaného pásu v daném směru. Ukázka Fermiho plochy kubické plošně centované (FCC) mříže je uvedena na *Obrázku 1.15*.



Obrázek 1.15: Model Fermiho plochy mědi [91].

Pokud se při měření ARUPS spekter zvolí jeden z úhlů konstantní a proměřuje se závislost intezity fotoelektronů na druhém z úhlů, probíhá mapování 2D oblasti reciprokého prostoru, která je řezem 3D reciprokého prostoru ve směru daného

úhlem s konstantní hodnotou. Řez Brillouinovými zónami mědi ve dvou různých směrech [1-10] a [001] je ukázán na *Obrázku 1.16*. Energie použitého primárního záření udává oblast reciprokého prostoru, ve které se během měření disperzní závislosti můžeme při změně polárního úhlu pohybovat. Touto oblastí je kružnice se středem v počátku první Brillouinovy zóny a poloměrem k , daným *Vztahem 1.12*. Tato kružnice je pro energii čáry He I (21,2 eV) vyznačena v *Obrázku 1.16* zeleně. Jak je zřejmé, energie použitého primárního záření vymezuje oblast reciprokého prostoru, kterou je možné metodou ARUPS proměřit. Vzniká tak problém při porovnávání naměřených dat s modely pásové struktury. Během modelování se typicky uvažuje pohyb z jednoho význačného bodu Brillouinovy zóny do druhého po přímce. Jak již bylo řečeno výše, při použití konstantní energie primárního záření probíhá pohyb v recipročném prostoru po kružnici a omezený poloměr kružnice způsobuje, že některé význačné body Brillouinových zón nejsou experimentálně vůbec dosažitelné.

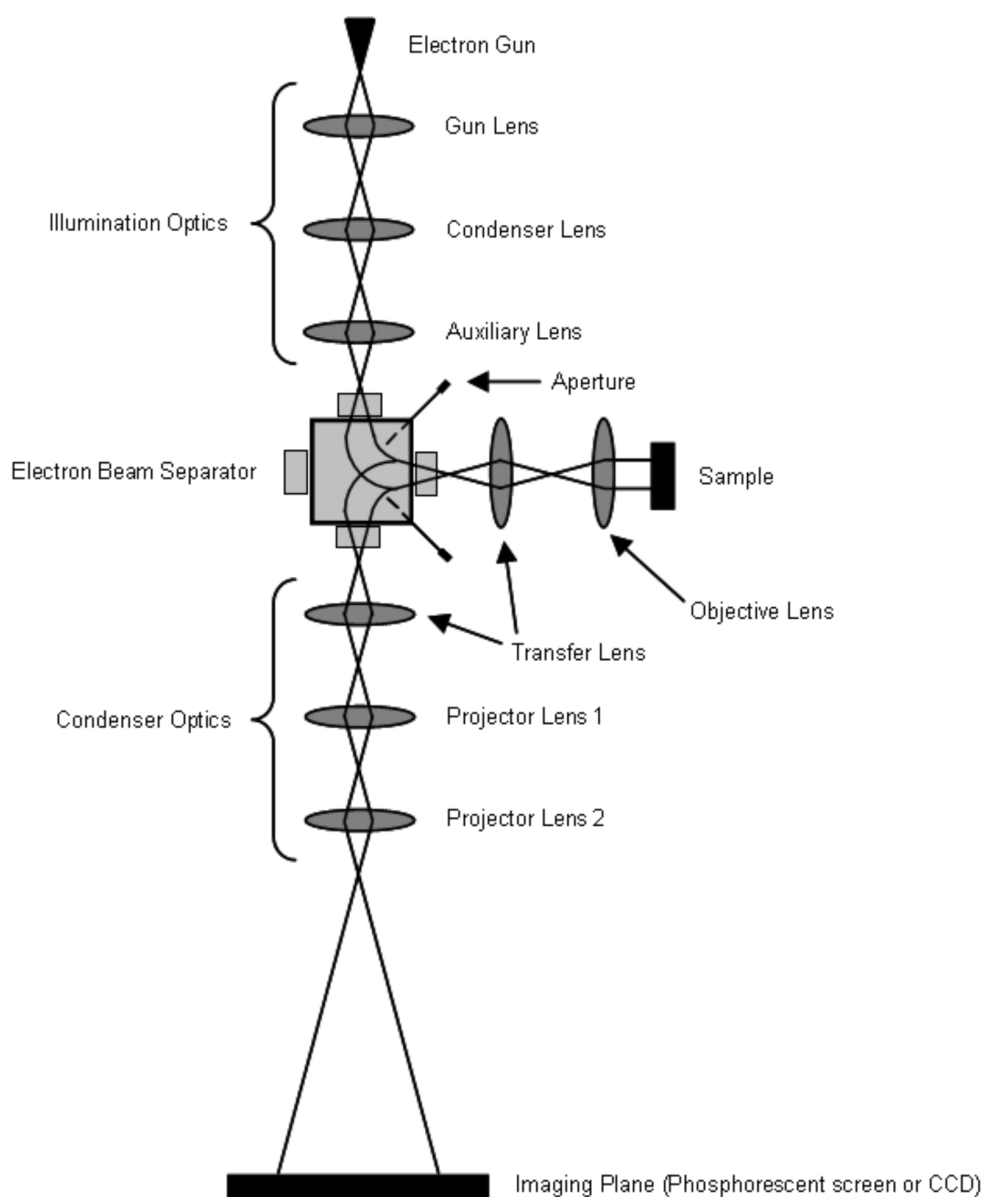


Obrázek 1.16: Řez Brillouinovými zónami monokrystalu mědi ve směrech [1-10] a [001] s vyznačenými význačnými body Brillouinovy zóny a povrchových stavem Cu(110) (červeně). Kružnice měřitelných bodů v recipročném prostoru daná energií primárního záření (čára He I) je vyznačena zeleně.

1.5 Mikroskopie nízkoenergetických elektronů (LEEM)

Mikroskopie nízkoenergetických elektronů (Low-energy electron microscopy - LEEM) je analytická metoda používaná ke studiu vlastností povrchů pevných látek. Byla navržena již v roce 1962 E. Bauerem, který na jejím vývoji dalších 23 let pracoval společně s W. Teliensem. V roce 1985 se jim poprvé podařilo získat LEEM obraz povrchu - rekonstrukci (7x7) povrchu Si(111) [92, 93].

Metoda LEEM využívá elasticky zpětně odražené elektrony a je založena na difrakčním kontrastu. Je to metoda vysoce povrchová, umožňuje získat obraz čistého povrchu, pozorovat interakce povrchu s atomy a vznik tenkých vrstev na vzorku. Typické uspořádání metody LEEM je ukázáno na *Obrázku 1.17*.

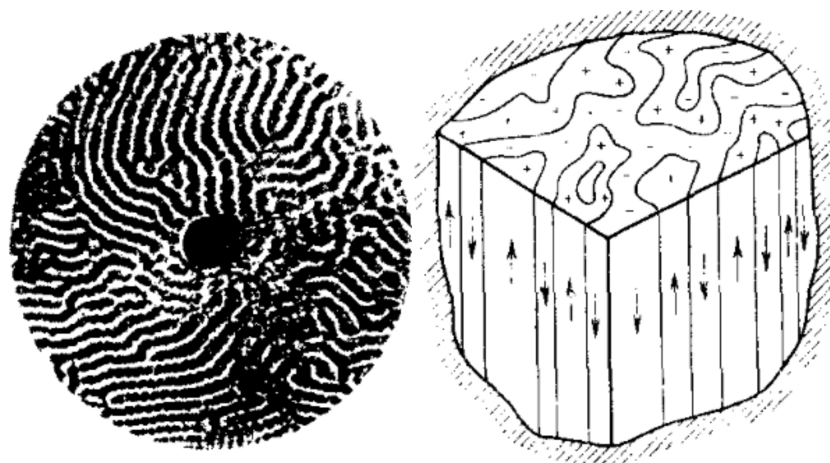


Obrázek 1.17: Zjednodušené schéma uspořádání metody LEEM [94].

Zdrojem elektronů je elektronové dělo, kde jsou emitovány vysokoenergetické

elektrony s energiemi typicky 5-20 keV. Tyto elektrony jsou vytrhávány z hrotu elektrickým polem. Poté jsou fokusovány systémem elektromagnetických čoček, dále jsou magnetickým polem odchýleny o 60 nebo 90° (v závislosti na symetrii aparatury) a přivedeny na systém objektových čoček umístěných v blízkosti vzorku, kde dochází ke zpomalení elektronů na energie v rozmezí 0-100 eV. Elektrony se v závislosti na své energii buď elasticky odrážejí v těsné blízkosti vzorku nebo na něj dopadají a rozptylují se. Poté procházejí opět objektovými čočkami, které je urychlují a jsou magnetickým polem odchýleny do projektorových čoček (opačný směr než v jakém je umístěno elektronové dělo). Potom už dochází k samotné detekci elektronů, která probíhá v závislosti na použitém měřicím módu různými způsoby [95].

První z možných použití aparatury LEEM je tzv. MEM (Mirror electron microscopy), kde je na vzorek přivedeno takové napětí, že dochází k odrazu elektronového svazku ještě před vzorkem. Elektrony se ale přibližují dostatečně blízko ke vzorku na to, aby byly ovlivněny elektrickým polem na vzorku daným jeho strukturou. Obraz získaný tímto způsobem v sobě tedy nese informaci o struktuře povrchu, je však velmi složité tuto informaci rozkódovat. V tomto případě nevzniká žádný LEED obrazec, protože zde vůbec nedochází k difrakci. Ukázka naměřených MEM dat je uvedena na *Obrázku 1.18*.

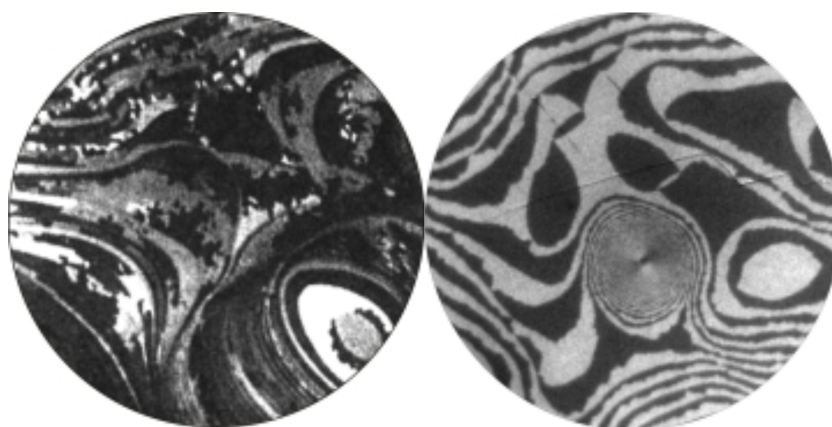


Obrázek 1.18: MEM obrázek domén magnetoplumbitu (vlevo) spolu s jeho interpretací (vpravo) [96].

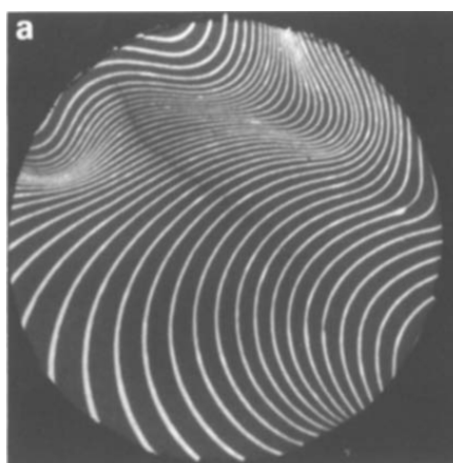
Další možností je použít LEEM aparaturu podobně jako LEED (viz. Kapitola 1.2), tedy nechat elektronový svazek s energií v řádu jednotek až desítek eV dopadat na vzorek. Dopadající elektrony se na vzorku elasticky rozptylují a difraktují a na stínítku je pak možné pozorovat LEED obrazec. Dostáváme tak informaci o pozici rozptylových center na povrchu vzorku. Vzhledem k dobré fokusaci elektronového svazku je umožněno exponovat elektrony pouze velmi malou oblast vzorku a získat tak difrakci z oblasti řádově stovek nanometrů. Tomuto měřicímu módu se říká Microdifrakce (také MicroLEED) a často se používá k získání difrakce ze vzorků s členitým povrchem obsahujícím velké množství ostrůvků, schodů a teras. Informační hloubka metody je stejně jako v metodě LEED 1-3 monovrstvy.

Na rozdíl od aparatury LEED, je u LEEMu díky kvalitní optice umožněno získat kromě difraktogramů také obraz povrchu vzorku. Dostáváme informaci

o morfologii povrchu vzorku a také díky materiálovému kontrastu částečně i o jeho složení. Při měření LEEM obrázků můžeme nechat procházet všechny elasticky rozptýlené elektrony a získat tak obraz povrchu nebo je možné vybrat pouze některé z elektronů a zbylé odstínit. Často se používají 2 módy - tzv. Světlé pole (Bright field) a Tmavé pole (Dark field). Při měření v módu Tmavého pole je vybráno jedno z difrakčních maxim a elektrony, které ho tvoří jsou jako jediné puštěny optikou dále, aby vytvořily obraz. Tímto způsobem získáme obraz vzorku, kde budou mít větší intenzitu oblasti, které přispívají ke vzniku dané difrakční stopy. Všechny ostatní části vzorku budou zobrazeny tmavě. Proto název Tmavé pole. Naproti tomu v obrázcích měřených v módu Světlého pole se nechávají procházet všechny elasticky odražené elektrony. Vzniklý kontrast je daný kombinací atomární a elektronové struktury vzorku. Ukázka dat naměřených v módech Světlého a Tmavého pole je uvedena na *Obrázku 1.19*.



Obrázek 1.19: Ukázka LEEM dat naměřených v módech Světlého a Tmavého pole. Vlevo: vrstva Cu na povrchu W(110) měřená v módu Světlého pole. Vpravo: povrch Si(100) měřený v módu Tmavého pole [97].



Obrázek 1.20: PEEM obrázek Mo(110) povrchu pokrytého vrstvou Cu [98].

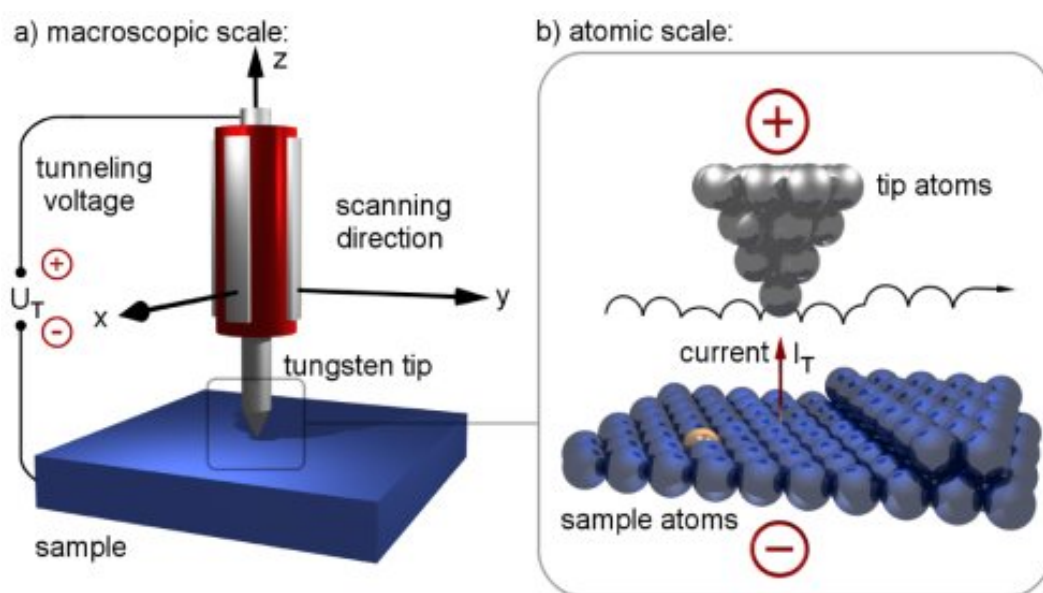
Často používaným doplňkem aparatury LEEM je metoda PEEM. Její konfigurace je stejná jako u metody LEEM, jen je místo primárních elektronů použito UV záření, které dopadá na vzorek a způsobuje emisi sekundárních elektronů, které

poté po průchodu systémem elektronových čoček vytvářejí obraz. Tato metoda vznikla již ve 30. letech minulého století a v současné době se používá především v kombinaci se synchrotronovým zářením, kde je díky laditelnosti energie a polarizace světla umožněno studium topografie, chemického složení a magnetických vlastností vzorků. Ukázka výstupu měření metodou PEEM je uvedena na *Obrázku 1.20*.

Díky geometrickému uspořádání metody LEEM je umožněno nepřetržité sledování povrchu vzorku během různých procesů, které na něm probíhají, jako například růst vrstev nebo rekonstrukce povrchu během ohřevu vzorku. Je tak možné získat časové záznamy nebo videa probíhajících procesů. Velikost zorného pole metody se standartně pohybuje od jednotek do desítek μm .

1.6 Řádkovací tunelový mikroskop (STM)

Řádkovací tunelový mikroskop (Scanning Tunneling Microscope - STM) je druhem neoptického mikroskopu, který proměřuje povrch vodivého vzorku pomocí mapování změn tunelového proudu tekoucího mezi vzorkem a sondou ve tvaru hrotu. Již v roce 1972 bylo sestrojeno první zařízení, které využívalo principu tunelového jevu, ale až o 9 let později, v roce 1981, se G. Binnigovi a H. Rohrerovi povedlo vyřešit problém tlumení otřesů do té míry, že byli schopni získat obrázek povrchu vzorku s rozlišením až do desetin nm [99]. Za své objevy získali oba vědci v roce 1986 Nobelovu cenu. Schéma uspořádání metody STM je ukázáno na *Obrázku 1.21*.



Obrázek 1.21: Schéma uspořádání metody STM [100].

Metoda STM je založena na principu tunelového jevu. Když je ostrý kovový hrot (měřicí sonda) přiložen dostatečně blízko k povrchu vodivého vzorku a je mezi ně přiloženo napětí, dochází v závislosti na polaritě napětí k výstupu elektronů z hrotu do vzorku nebo opačně, a tím ke vzniku tzv. tunelového proudu. Velikost tunelového proudu je dána vztahem [101]:

$$I = UA(U)e^{-2s\sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}}, \quad (1.25)$$

kde U je přiložené napětí mezi hrotem a vzorkem (elektrodami), $A(U)$ vyjadřuje závislost tunelového proudu na napětí, která je daná elektronovou strukturou hrotu a vzorku, s je vzdálenost elektrod, m hmotnost elektronu, ϕ střední výška tunelové bariéry a \hbar redukovaná Planckova konstanta.

Řádkovací tunelový mikroskop funguje tak, že se vodivý hrot přiblíží do těsné blízkosti vzorku. Nastaví se taková vzdálenost mezi hrotem a vzorkem, aby došlo k rovnováze mezi přitažlivými a odpudivými silami (rozmezí 4-7 Å). Jakmile je na elektrody přiloženo napětí, dochází ke vzniku tunelového proudu. Piezoelektrické převodníky zajišťují posuv hrotu ve třech směrech. Posuv v rovině x-y umožňuje

přesouvání hrotu po vzorku. Nejčastěji se provádí tzv. řádkování, tedy skenování vzorku hrotem po jednotlivých řádcích.

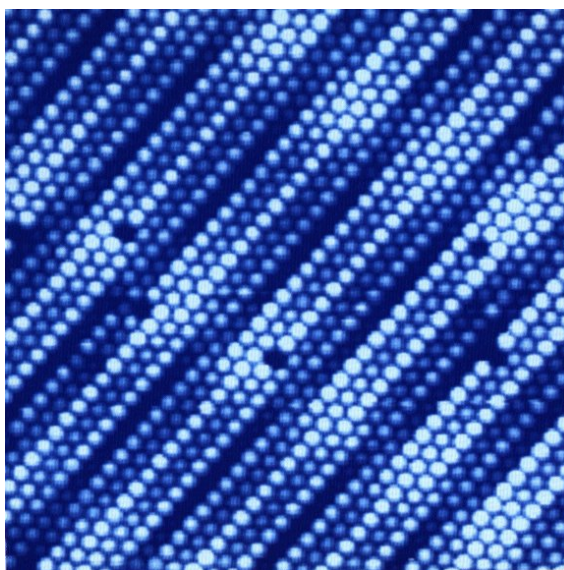
Při měření řádkovacím tunelovým mikroskopem je možné použít několik různých měřicích módů. Prvním z nich je režim konstantní výšky (CHM mód), kdy se udržuje konstantní výška hrotu a napětí mezi elektrodami. Při skenování povrchu dochází ke změnám tunelového proudu, které jsou zaznamenávány. Tento měřicí mód je díky konstantní z-ové pozici hrotu velmi rychlý, ale je omezen na vzorky s malou hrubostí. Pokud by se tento měřicí režim používal u vzorků s členitým povrchem, mohlo by dojít k nabourání hrotu.

Dalším měřicím módem je režim konstantního proudu (CCM mód), kdy je pomocí zpětné vazby udržována po celou dobu skenování povrchu konstantní hodnota tunelového proudu. Změnu výšky hrotu zajišťuje piezoelektrický ovládací mechanismus. Informaci o povrchu vzorku potom udává regulační napětí přiložené na piezoelektrika.

Jak je uvedeno ve Vztahu 1.25, je velikost tunelového proudu dána jednak vzdáleností mezi hrotem a vzorkem, ale také hustotou stavů v daném místě vzorku. Oba výše zmíněné měřicí módy dávají informaci o morfologii vzorku a o jeho elektronové struktuře. Je ovšem složité od sebe tyto dva vlivy odlišit.

Kromě rastrování vzorku umožňuje aparatura STM měření tunelové spektroskopie (STS). V tomto případě je hrot umístěn nad jedno dané místo vzorku a měří se závislost tunelového proudu na přiloženém napětí. Tímto způsobem lze získat informaci o elektronové struktuře vzorku.

Ukázka STM dat je uvedena na *Obrázku 1.22*.



Obrázek 1.22: STM obrázek čistého povrchu platiny [103].

V STM je možné získat laterální rozlišení 1 \AA a vertikální rozlišení dokonce $0,1 \text{ \AA}$. Při takových detailech jsou již rozlišitelné jednotlivé atomy. Rozlišení obrázku je však značně omezeno poloměrem zakřivení hrotu mikroskopu. Při použití "tupých" hrotů dochází ke značnému zhoršení rozlišení naměřených obrázků, navíc se mohou projevit obrazové artefakty způsobené tím, že se na konci hrotu vyskytuje více atomů. Dochází tak ke zkreslení obrazu.

Přítomnost napětí na hrotu může ovlivňovat uspořádání atomů na povrchu

vzorku a vyvolat pohyb jednotlivých atomů. Aparatura STM tedy umožňuje lokální změnu atomové struktury povrchu vzorku. Tato metoda se ale v praxi na tvorbu povrchových struktur moc často nepoužívá, neboť přesouvání jednotlivých atomů hrotem je značně časově náročné.

Hroty STM se nejčastěji zhotovují z wolframu elektrochemickým leptáním nebo z platiny-iridia štípáním. V poslední době se také využívají uhlíkové nanotrubičky. Díky extrémní citlivosti tunelového proudu na výšku je k získání použitelných výsledků nezbytná izolace aparatury od vibrací. V počátcích STM přístrojů se používala magnetická levitace, nyní se používají pružinové soustavy v kombinaci s magnetickým tlumením.

STM měření se může odehrávat v ultravysokém vakuu, ale také na vzduchu a v kapalinách (tzv. Ambient pressure STM). Teploty vzorku během měření se také mohou značně lišit - od teplot blízkých absolutní nule až po stovky °C. Pro lepší rozlišení je vhodné chlazení vzorku k omezení teplotního driftu.

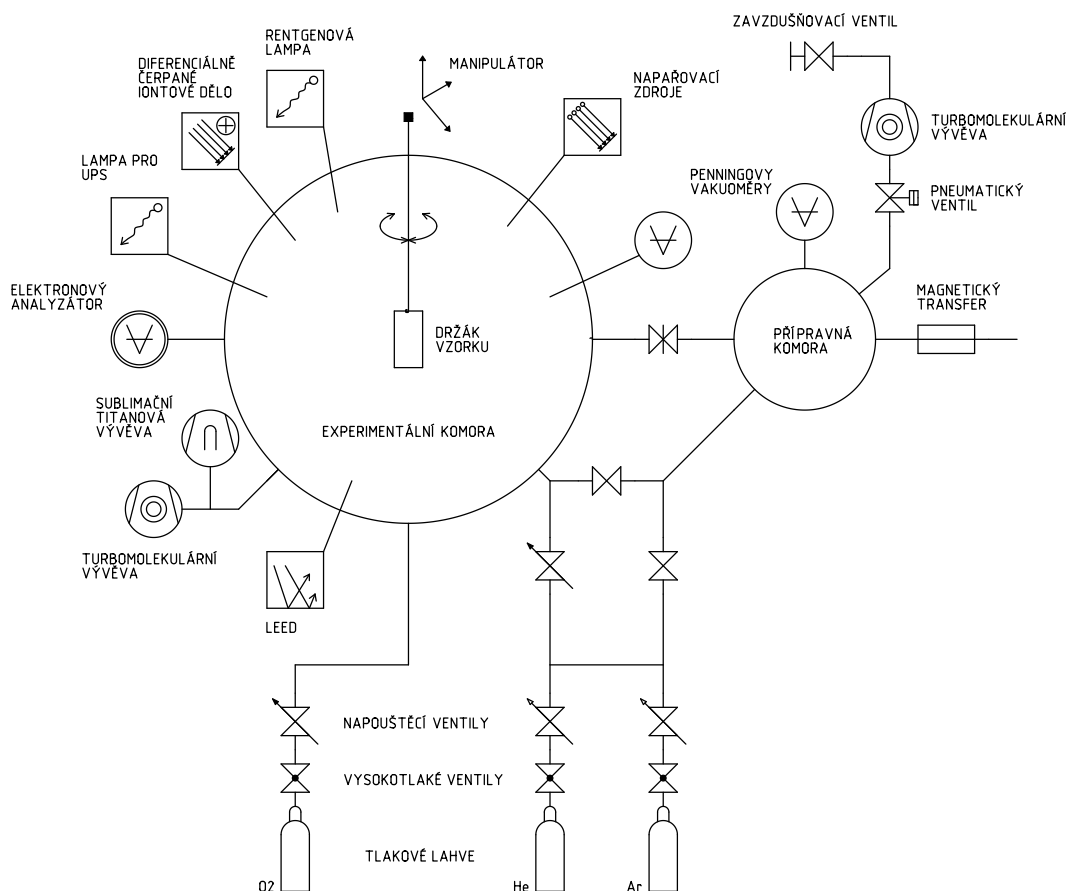
2. Experimentální zařízení

Protože je ke studiu vlastností povrchů vzorků potřeba je během měření udržovat čisté, probíhají experimenty v prostředí nízkého tlaku, nejčastěji ultravysokého vakua (UHV), kde je tlak 10^{-7} Pa a menší.

Ke studiu vlastností povrchů vzorků byly použity tři vakuové měřicí aparatury. Dvě z nich - aparatura XPS/LEED/UPS/ARUPS a aparatura STM/XPS/LEED se nacházejí na Katedře fyziky povrchů a plazmatu, MFF, UK v Praze. Měření na aparatuře LEEM/LEED ve skupině Povrchové fyziky na Institutu fyziky pevných látek, Univerzity v Brémách probíhala v rámci projektu "LEEM study of ceria induced faceting of Cu(110)" pod záštitou COST Action CM1104.

2.1 Aparatura XPS/LEED/UPS/ARUPS

Aparatura XPS/LEED/UPS/ARUPS, na které byla naměřena největší část experimentálních výsledků použitých v této práci, byla k dispozici na Katedře fyziky povrchů a plazmatu (KFPP) na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy (MFF UK). Uspořádání aparatury je uvedeno na *Obrázku 2.1*, schéma je převzato z [104] a aktualizováno.



Obrázek 2.1: Schéma ultravakuové aparatury XPS na KFPP MFF.

Aparatura se skládá z dvou komor - vkladací a hlavní. Přípravná komora, jejíž mezní tlak je $5 \cdot 10^{-6}$ Pa, je čerpaná turbomolekulární vývěvou TV 300HT firmy Varian předčerpávanou suchou "scroll" vývěvou XDS10 firmy BOC Edwards. Tlak v této komoře je měřený vakuovou měrkou PKR 251 firmy Pfeiffer Vacuum. V komoře je umístěn zásobník na šest vzorků a lineární magnetický transfer umožňující přesun vzorků do hlavní komory. K přípravné komoře je možné připojit systém napouštění plynů a magnetron pro přípravu vzorků naprašováním. Hlavní a přípravná komora jsou od sebe odděleny plochým ventilem.

Hlavní komora ve tvaru kulového recipientu s mezním tlakem $1 \cdot 10^{-8}$ Pa je čerpaná turbomolekulární vývěvou TMU 621 firmy Pfeiffer Vacuum předčerpávanou suchou "scroll" vývěvou XDS 6i firmy BOC Edwards a titanovou sublimační vývěvou SR 1020 firmy Thermionics. Tlak v komoře je měřen ionizačním měrkou IKR 270. V hlavní komoře jsou umístěny následující prvky:

- Držák vzorků umístěný na manipulátoru EM 200 firmy Thermionics s pěti stupni volnosti - x, y a z pozice, rotace v azimutálním a polárním úhlu. Rotace je ovládaná pomocí motorů SilverMax "E" firmy Thermionics, řízených počítačem.
- Ohřev vzorku do 1000 °C odporem a elektronovým bombardem měřený termočlánkem chromel-alumel.
- Rentgenová lampa s dvojitou katodou (Al, Mg) XR50 od firmy SPECS chlazená vodou.
- Devíti-kanálový hemisférický energiový analyzátor Phoibos 150 od firmy SPECS.
- LEED LPS300-D od firmy OCI Vacuum Microengineering s dvojitou mřížkou a posuvnou optikou.
- Kvadrupólový hmotnostní spektrometr QME 80 od firmy Pfeiffer Vacuum.
- Iontové dělo ISE 10 od firmy Omicron s diferenciálním čerpáním turbomolekulární pumpou TMU 071 P od firmy Pfeiffer Vacuum.
- UV lampa UVS 10/35 of firmy SPECS s diferenciálním čerpáním turbomolekulární pumpou TMU 071 firmy Pfeiffer Vacuum a suchou "scroll" vývěvou XDS10 firmy BOC Edwards.
- Tři napařovací zdroje MEBES. Jeden vyměnitelný bez porušení vakuu.
- Systém napouštění plynů - helium, argon, kyslík.

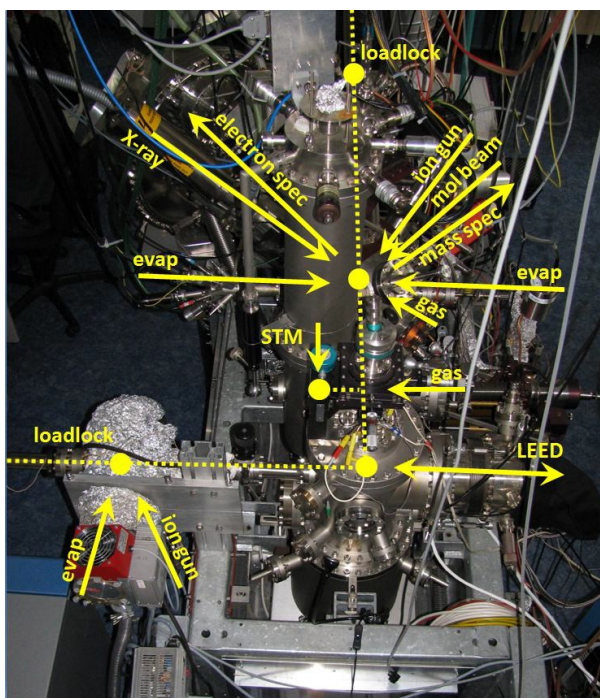
2.2 Aparatura STM/XPS/LEED

Měření na aparatuře STM, která je k dispozici na Katedře fyziky povrchů a plazmatu (KFPP) na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy (MFF UK) prováděla autorka práce ve spolupráci a pod dozorem osob kompetentních k užívání této aparatury. Popis aparatury byl převzat z [105] a [106].

Aparatura pracuje v mezním tlaku $2 \cdot 10^{-8}$ Pa a obsahuje základní vybavení potřebné k čištění krystalů a přípravě vzorků - Ar^+ iontové dělo, manipulátor umožňující ohřev a chlazení vzorků v rozmezí 95 - 1300 K s termočlánkem chromel-alumel na měření teploty, napařovací zdroj MEBES na přípravu kovových vrstev a systém napouštění pracovních plynů. Dále je aparatura vybavena metodami na analýzu vzorků - nízkoteplotním STM typu Beetle s komerční měřicí hlavou od firmy SpS Createc, GmbH, SRN; rentgenovou lampou s dvojitou katodou (Al, Mg), hemisférickým energiovým analyzátozem, diferenciálně čerpaným kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem, elektronovým dělem s LEED optikou a křemenným krystalem (QCM) ke kontrole depoziční rychlosti.

Celá aparatura je ventily rozdělena na tři komory se samostatným čerpáním - vkladací, přípravnou a hlavní. Vkladací komora slouží k vkládání a "parkování" vzorků pro jejich rychlou výměnu bez narušení vakua. Přípravná komora je používána na čištění substrátů, přípravu vrstev napařováním, měření pomocí metody XPS a na termodesorpční (TDS) experimenty. V hlavní komoře probíhá měření metodami STM a LEED. Na *Obrázku 2.2* je fotografie aparatury STM/XPS/LEED včetně popisu umístění jednotlivých metod přípravy a analýzy povrchů.

Kombinace lokální mikroskopické techniky STM a integrálních metod na analýzu chemického složení (XPS), struktury (LEED) a reaktivity (TDS) vzorků umožňuje jejich komplexní "in-situ" studii.

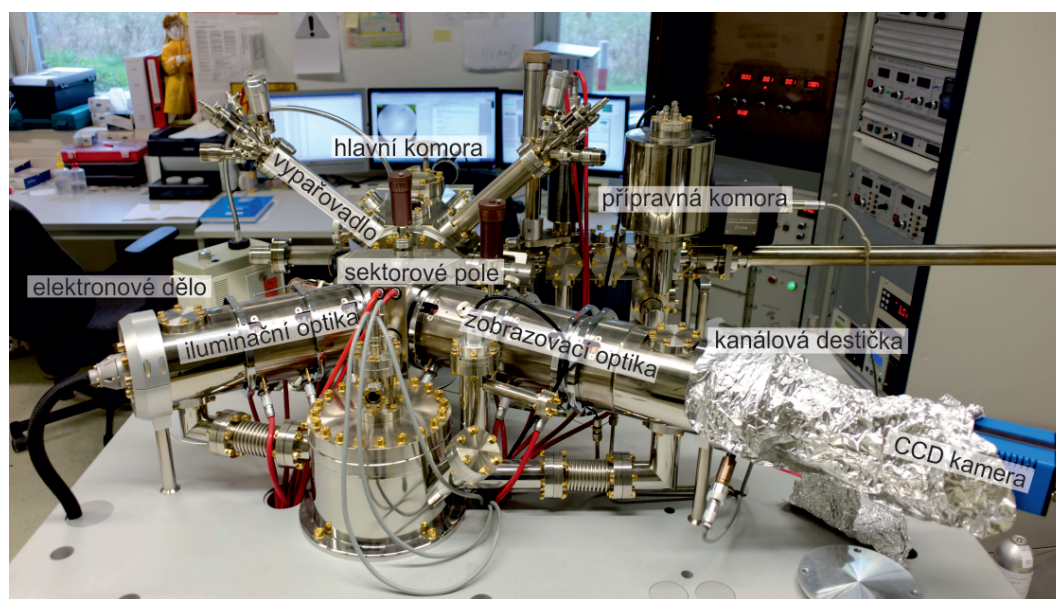


Obrázek 2.2: Fotografie aparatury STM/XPS/LEED včetně schémat umístění jednotlivých metod přípravy a analýzy povrchů [106].

2.3 Aparatura LEEM/LEED

Aparatura LEEM byla k dispozici na Institutu fyziky pevných látek na Univerzitě v Brémách, v Německu. Měření probíhalo s výpomocí a pod dohledem osob kompetentních k užívání této aparatury.

Aparatura pracuje v mezním tlaku $4 \cdot 10^{-8}$ Pa a skládá se ze dvou komor se samostatným čerpáním turbomolekulárními a iontovými pumpami. Přípravná komora slouží ke vkládání vzorků a je vybavena úložným prostorem pro tři vzorky k jejich rychlé výměně bez přerušování vakua. Tato komora je vybavena Ar^+ iontovým dělem a manipulátorem umožňujícím ohřev vzorku na teploty přes 1000°C . Hlavní komora, oddělená od přípravné pomocí ventilu, slouží k analýze vzorků metodami LEEM, PEEM a LEED. Je vybavena manipulátorem umožňujícím ohřev vzorku na teploty přesahující 1000°C , systémem napouštění pracovních plynů (kyslík, vodík) a napařovacím zdrojem MEBES k vypařování kovů. Hlavní částí aparatury je komerční LEEM/PEEM/LEED systém, který byl navržen a vyroben firmou Elmitec, typ LEEM III. Skládá se z elektronového děla, iluminační optiky, sektorového pole v okolí vzorku, které odchyluje elektrony, zobrazovací optiky a nakonec z kanálkové destičky na zachycování elektronů a CCD kamery na získání obrazu. Zdrojem UV záření pro metodu PEEM je rtuťová výbojka s hlavní čarou na energii 435 nm. Na *Obrázku 2.3* je ukázána fotografie aparatury LEEM/LEED včetně popisu umístění jejích jednotlivých částí.



Obrázek 2.3: Fotografie aparatury LEEM/LEED včetně popisu umístění jednotlivých metod přípravy a analýzy povrchů.

Tato aparatura umožňuje v módu microLEED získat difraktoframy z oblasti vzorku menší než 250 nm. Difraktogramy získané metodou LEED, které dává tato aparatura jsou v porovnání s aparaturou XPS/LEED/UPS/ARUPS mnohem kvalitnější, mají lepší korekci optických vad a je také umožněno pozorování nulté difrakční stopy na stínítku.

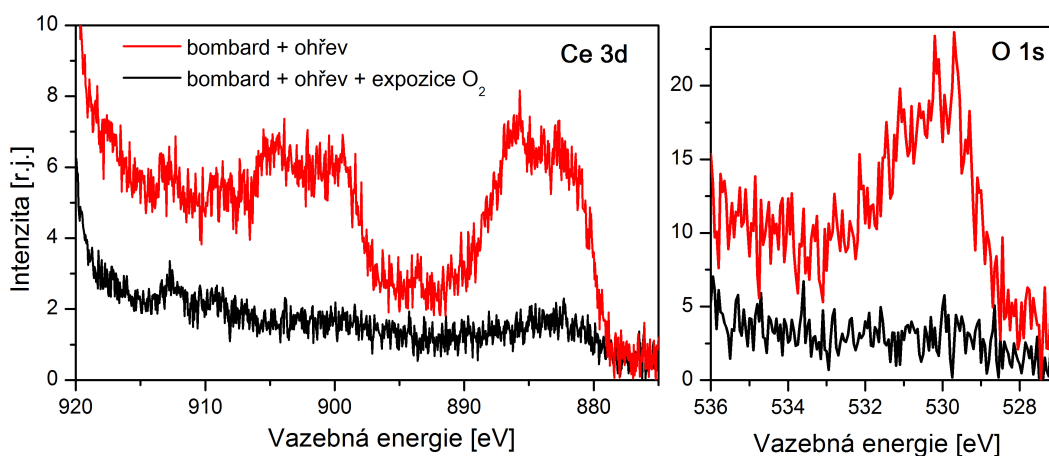
Všechny LEEM obrázky uvedeny v této práci byly měřeny v módu Světlého pole.

3. Výsledky

3.1 Monokrystal Cu(110)

3.1.1 Čištění monokrystalu Cu(110)

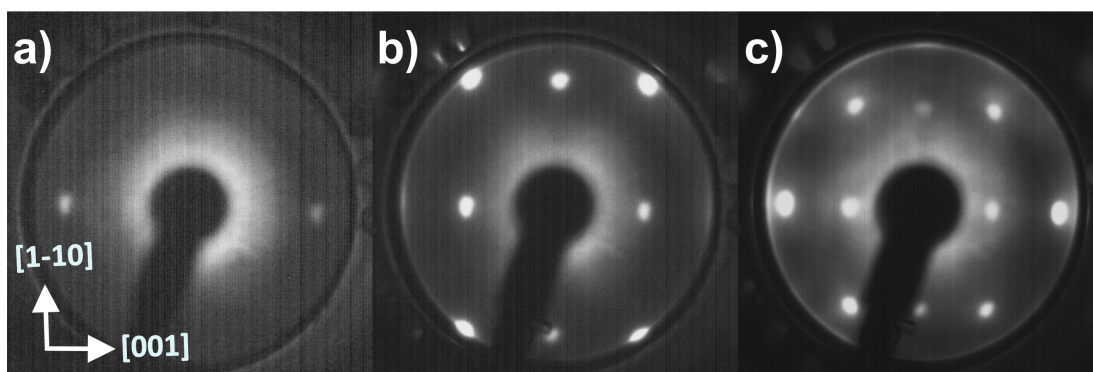
V této práci byl jako substrát použit monokrystal Cu(110) od firmy MaTecK s průměrem 1 cm a tloušťkou 1,5 mm. Výrobce deklaruje objemovou čistotu tohoto substrátu 99,999 %. Vzhledem k tomu, že na povrchu vzorku adsorbují při jeho přenášení přes vzduch nečistoty (především vodní páry, kyslík a uhlík), je třeba monokrystal před začátkem experimentu očistit. Nejdříve probíhalo čištění podle postupu uvedeného v práci [65]. Monokrystal byl při pokojové teplotě čištěn po dobu 30 minut Ar^+ ionty s energií 1 keV. Poté byl ohřát na teplotu 600 °C a při této teplotě bombardován dalších 30 minut. Nakonec byl po vypnutí iontového bombardu monokrystal žíhán po dobu 10 minut na teplotu 600 °C, aby došlo k opětovnému rekrytalizování povrchu. Tato procedura byla aplikována v několika cyklech. Jak je vidět na *Obrázku 3.1*, kde jsou uvedena XPS spektra hladin Ce 3d a O 1s vzorku po dvou cyklech jeho čištění, monokrystal není po aplikování této procedury dostatečně očištěný. Nezávisle na počtu čistících cyklů monokrystal stále obsahuje zbytky vrstvy oxidu ceru, která byla na tomto substrátu připravována v předchozích experimentech. Tato čistící metoda nicméně odstranila veškerý uhlík a vodní páru adsorbovanou na povrchu vzorku.



Obrázek 3.1: XPS spektrum hladin Ce 3d (vlevo) a O 1s (vpravo) monokrystalu Cu(110) po 1. čistící proceduře (červená čára) - čištění bombardem a ohřevem na 600 °C a po 2. čistící proceduře (černá čára) - čištění bombardem, ohřevem na 600 °C a expozicí kyslíkem

K odstranění zbytků vrstvy oxidu ceru je třeba použít jiný čistící postup. Osvědčil se 3-fázový postup čištění, kdy je vzorek nejprve stejně jako v případě prvního čistícího postupu bombardován po dobu 60 minut argonovými ionty, ale poté je při teplotě 450 °C exponován po dobu 10 minut kyslíkem. Tlak kyslíku během expozice je $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Teplota, při které byl vzorek exponován kyslíkem, byla dle předchozích zkušeností s tímto substrátem vybrána tak, aby na něm byl kyslík již dostatečně mobilní. Po oxidaci měděného substrátu je znovu použito

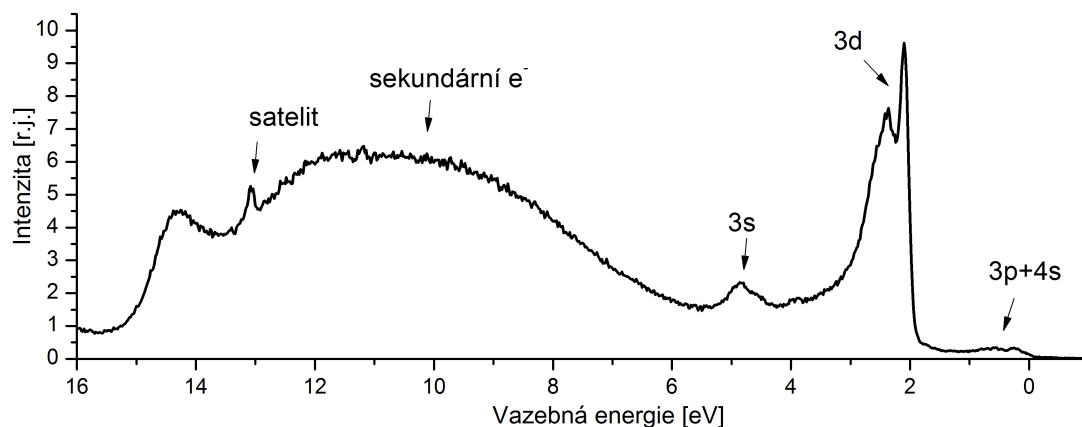
iontového bombardu. Tento postup byl opakován v několika cyklech, dokud nebyl substrát dostatečně čistý. Většinou bylo dostatečné čistoty monokrystalu dosaženo po 2, vyjíměčně po 3 cyklech. Protože se tato procedura osvědčila, byla používána k čištění měděného substrátu ve všech experimentech popsáných v této práci. Na kontrolu čistoty vzorku byla použita metoda XPS a na kontrolu uspořádání povrchu substrátu metoda LEED. Ukázka XPS spekter hladin Ce 3d a O 1s substrátu po 2 cyklech čištění 3-fázovou metodou je uvedena na *Obrázku 3.1*. LEED obrazce čistého povrchu Cu(110) jsou uvedeny na *Obrázku 3.2*.



Obrázek 3.2: LEED obrazce povrchu čistého monokrystalu Cu(110) při a) 33 eV, b) 71 eV a c) 119 eV.

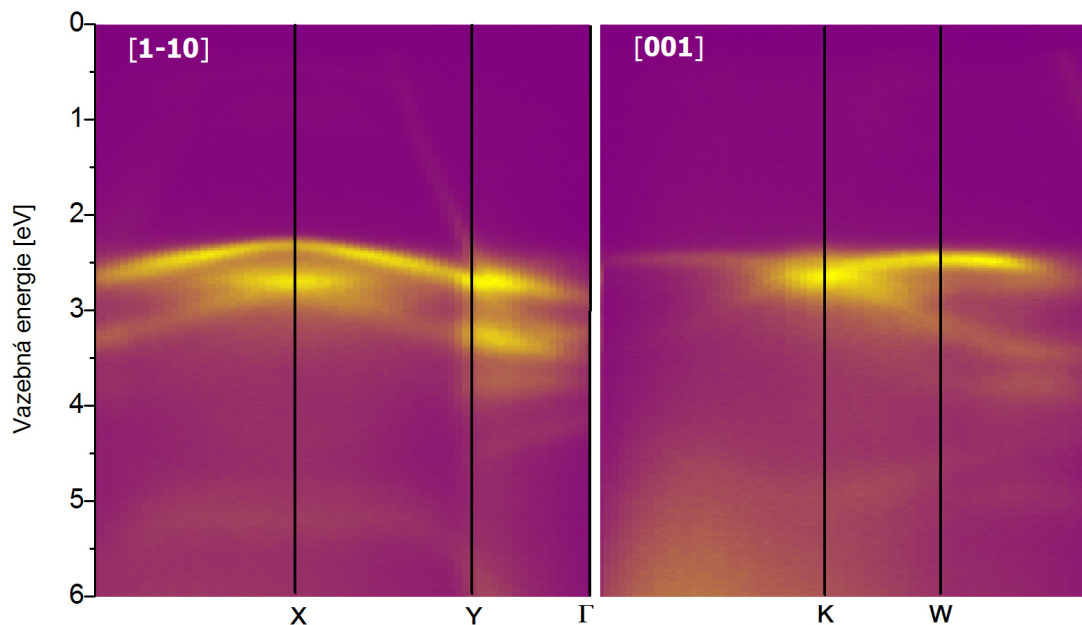
3.1.2 Pásová struktura Cu(110) a povrchový stav

Abychom získali informaci o elektronové struktuře Cu(110), bylo na tomto substrátu po jeho vyčištění změřeno UPS spektrum. Toto spektrum je spolu s vyznačenými elektronovými hladinami ukázáno na *Obrázku 3.3*. Kromě hladin valenčního pásu jsou na spektru patrné příspěvky sekundárních elektronů na vazebných energiích v rozmezí 7 - 13 eV. Pík na energii 13,1 eV je pravděpodobně satelitem, který vzniká díky znečištění heliové směsi používané v UV lampě argonem.



Obrázek 3.3: UPS spektrum čistého povrchu monokrystalu Cu(110).

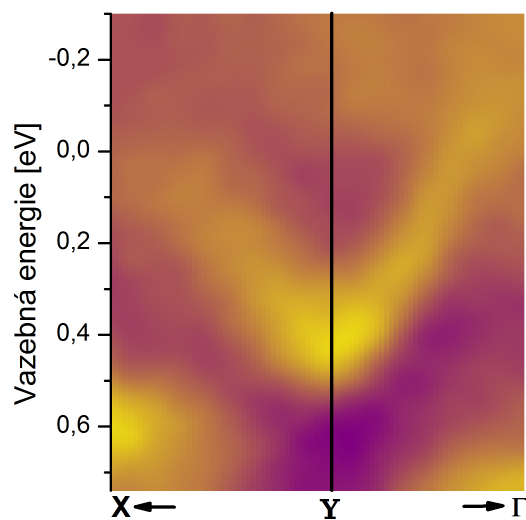
Informace o pásové struktuře Cu(110) v okolí Fermiho meze substrátu byla získána proměřením ARUPS spekter čistého měděného monokrystalu ve dvou význačných krystalografických směrech - Cu[1-10] a Cu[001]. Tato spektra jsou zobrazena na *Obrázku 3.4*.



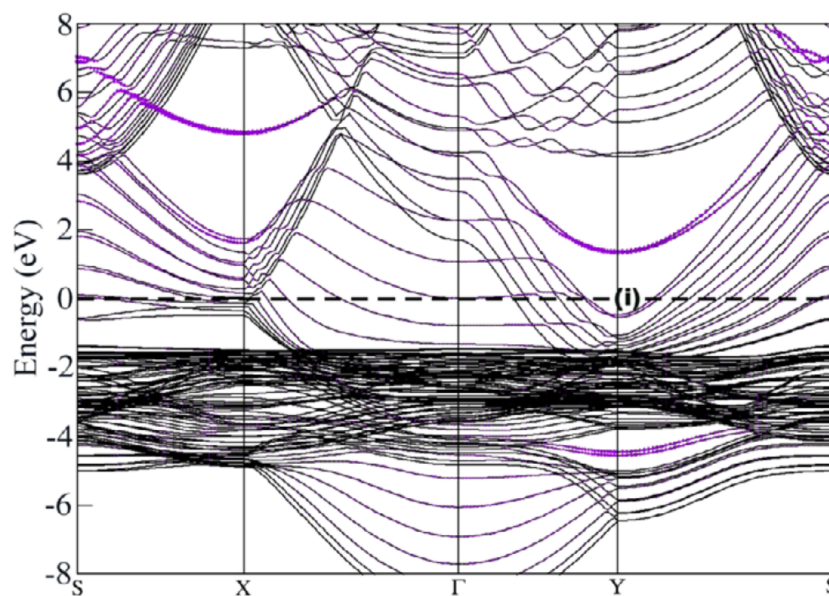
Obrázek 3.4: ARUPS spektra čistého monokrystalu Cu(110) v krystalografických směrech Cu[1-10] (vlevo) a Cu[001] (vpravo).

Jak je zřejmé z *Obrázku 1.16*, při měření ve směru Cu[1-10] se pohybujeme

v reciprokém prostoru ve směru bodů $X \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$ Brillouinovy zóny. Při měření ve směru Cu[001], který je na směr Cu[1-10] kolmý, nedochází k přímému protínání žádných význačných bodů Brillouinovy zóny, nicméně je možné v hrubém přiblížení chápat tento směr jako pohyb ve směru bodů $K \rightarrow W \rightarrow X$. Na ARUPS spektru naměřeném ve směru Cu[1-10] je zřejmá symetrie pásů mědi (d-pásky) vzhledem k bodu X, ve směru Cu[001] je znatelná symetrie kolem bodu K. V bodě Y Brillouinovy zóny se nachází v blízkosti Fermiho meze povrchový stav Cu(110). Detailní měření tohoto pásu ve směrech bodů $X \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$ Brillouinovy zóny (směr Cu[1-10]) je uvedeno na *Obrázku 3.5*. Pozice a tvar tohoto pásu odpovídá teoretickým výpočtům pásové struktury povrchu Cu(110) [107].



Obrázek 3.5: Detailní ARUPS spektrum povrchového stavu Cu(110) měřené v krystalografickém směru Cu[1-10].



Obrázek 3.6: Výpočet pásové struktury Cu(110). [107]

Pásová struktura Cu(110) spočítaná ve význačných směrech Brillouinovy zóny je uvedena na *Obrázku 3.6*. Odlišnosti mezi změřenou a vypočítanou pásovou

strukturou jsou dány tím, že při měření metodou ARUPS procházíme reciproký prostor po kružnici, zatímco teoretické výpočty uvažují pohyb mezi body Brillouinovy zóny po přímce. Také není přesně známý vnitřní potenciál Cu(110), což způsobuje nepřesnosti v určení poloměru kružnice, po které je prováděno měření v reciprokém prostoru. Uvažujeme poloměr daný energií použitého záření (21,2 eV), ale ve skutečnosti mapujeme stavy na kružnici s poloměrem zmenšeným o vnitřní potenciál materiálu. Pro zajištění souladu mezi experimentálními a teoretickými daty by bylo potřeba provést DFT výpočty přímo pro naše experimentální data.

3.1.3 Diskuze

Čištění monokrystalu Cu(110) iontovým bombardem a ohřevem vzorku na 600 °C se ukázalo nedostatečné k vyčištění substrátu od vrstvy oxidu ceru. Substrát byl v minulosti opakovaně použit k přípravě těchto vrstev a pravděpodobně během ohřevů vzorku docházelo k difuzi atomů ceru dovnitř substrátu. Zvýšená teplota substrátu během bombardu je nejspíš nedostatečná k "vytažení" atomů ceru na povrch vzorku odkud by poté mohly být odstraněny. Zdá se ale, že přítomnost kyslíku na povrchu měděného substrátu pomáhá atomům ceru difundovat k povrchu a čištění je poté efektivnější. Bez použití kyslíku během čištění je po iontovém bombardu na vzorku stále přítomný cer, který je dle XPS spekter v redukovaném stavu, možná se dokonce mísí s mědí. Po oxidaci se díky silnější interakci atomů ceru s kyslíkem než s mědí vytváří oxid ceru. Kyslík, navíc za zvýšené teploty substrátu, zlepšuje mobilitu atomů oxidu ceru a umožňuje tak těmto atomům dostat se na povrch měděného monokrystalu, odkud již mohou být odstraněny.

Byla proměřena pásová struktura čistého povrchu monokrystalu Cu(110). Po-
dařilo se detailně proměřit povrchový stav Cu(110).

3.2 Interakce povrchu Cu (110) s kyslíkem

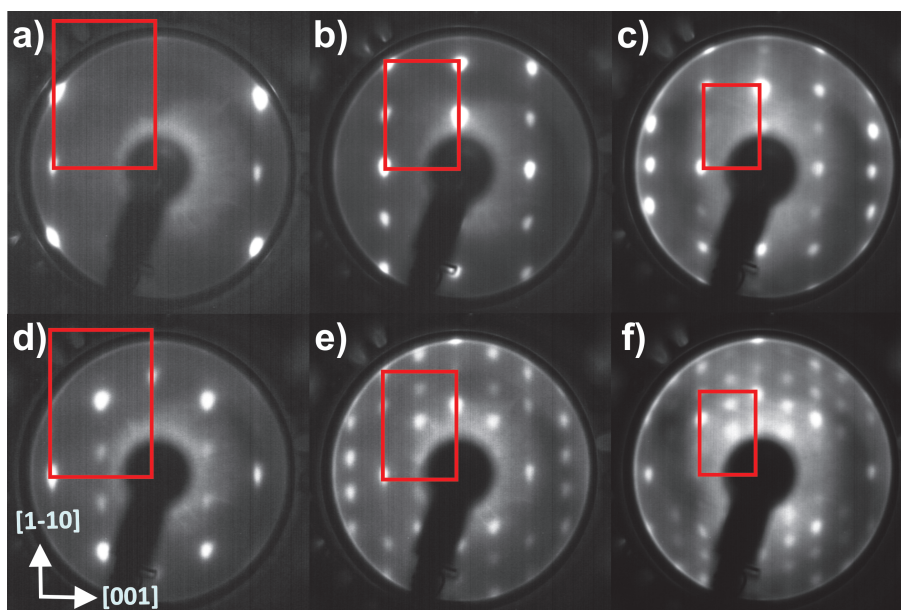
3.2.1 Kyslíková expozice z pohledu XPS/LEED/UPS/ARUPS

Na expozici povrchu Cu(110) kyslíkem byl používán kyslík 4.5 od firmy Linde s čistotou 99.995% . K analýze se používala především metoda LEED, která umožňuje získat informaci o jednotlivých kyslíkových rekonstrukcích na povrchu monokrystalu. Ke kontrole chemického stavu povrchu mědi byla používána metoda XPS. Velikost kyslíkové expozice byla určována pomocí programu Pressure Watcher, který byl nakalibrován na kyslík pomocí hmotnostního spektrometru. Expozice povrchu monokrystalu kyslíkem je udávána v Langmuirech (L). Jeden Langmuir odpovídá expozici substrátu po dobu 1 sekundy tlakem 10^{-6} Torr.

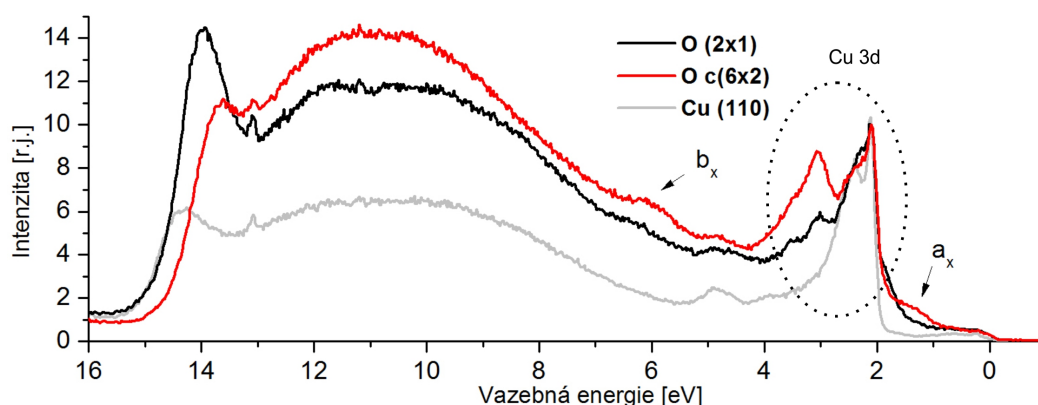
Částečně se studiem adsorpce kyslíku na povrchu mědi Cu(110) zabývala již diplomová práce autorky [65]. Použití nových metod (UPS, ARUPS) nicméně vnáší do této problematiky nový úhel pohledu. V diplomové práci bylo popsáno několik experimentů expozice kyslíkem. Proběhla expozice povrchu Cu(110) 1, 10 a 100 L kyslíku za pokojové teploty s následným ohřevem systému na 500 °C. V dalším experimentu byl povrch Cu (110) exponován 500 L kyslíku za pokojové teploty a následně ohříván postupně na 100, 200, 300, 400, 500 a 600 °C. Oba tyto postupy vedly k vytvoření kyslíkové rekonstrukce O(2x1). Při postupné expozici měděného substrátu 1 - 70 000 L kyslíku za pokojové teploty, byl při expozicích nad 10 000 L pozorován přechod rekonstrukce O(2x1) na Oc(6x2). Za těchto podmínek se ovšem nepodařilo získat samotnou rekonstrukci Oc(6x2).

V rámci této práce proběhlo další studium expozice povrchu Cu(110) kyslíkem. Povrch monokrystalu byl za pokojové teploty (24 °C) a při tlaku $5 \cdot 10^{-4}$ Pa souvisle exponován nejprve 1 000 a posléze 50 000 L kyslíku. V prvním případě došlo ke vzniku kyslíkové rekonstrukce O(2x1) a v druhém se podařilo získat čistou rekonstrukci Oc(6x2) - viz. LEED difraktogramy na *Obrázku 3.7*.

Na XPS spektrech hladiny Cu 2p není vidět po expozici měděného povrchu kyslíkem ani u jedné z rekonstrukcí žádná kvalitativní změna. Vazebná energie píku (932,6 eV) stále odpovídá čisté mědi [68]. I když by se mohlo zdát, že nedošlo na povrchu Cu(110) k žádným chemickým změnám, je to nejspíš dáno tím, že metoda XPS získává informaci z relativně velké části objemu vzorku a chemické změny na jeho povrchu se potom ztrácejí ve vysoké intenzitě píku tvořeného objemem. Obě rekonstrukce mají kyslíkový pík O 1s na vazebné energii 529,8 eV, což odpovídá kyslíku z CuO [108]. Jak lze očekávat, jednotlivé rekonstrukce se od sebe liší intenzitou tohoto píku - rekonstrukce Oc(6x2) vykazuje tuto intenzitu vyšší (cca 1,25 násobek intenzity O(2x1)).



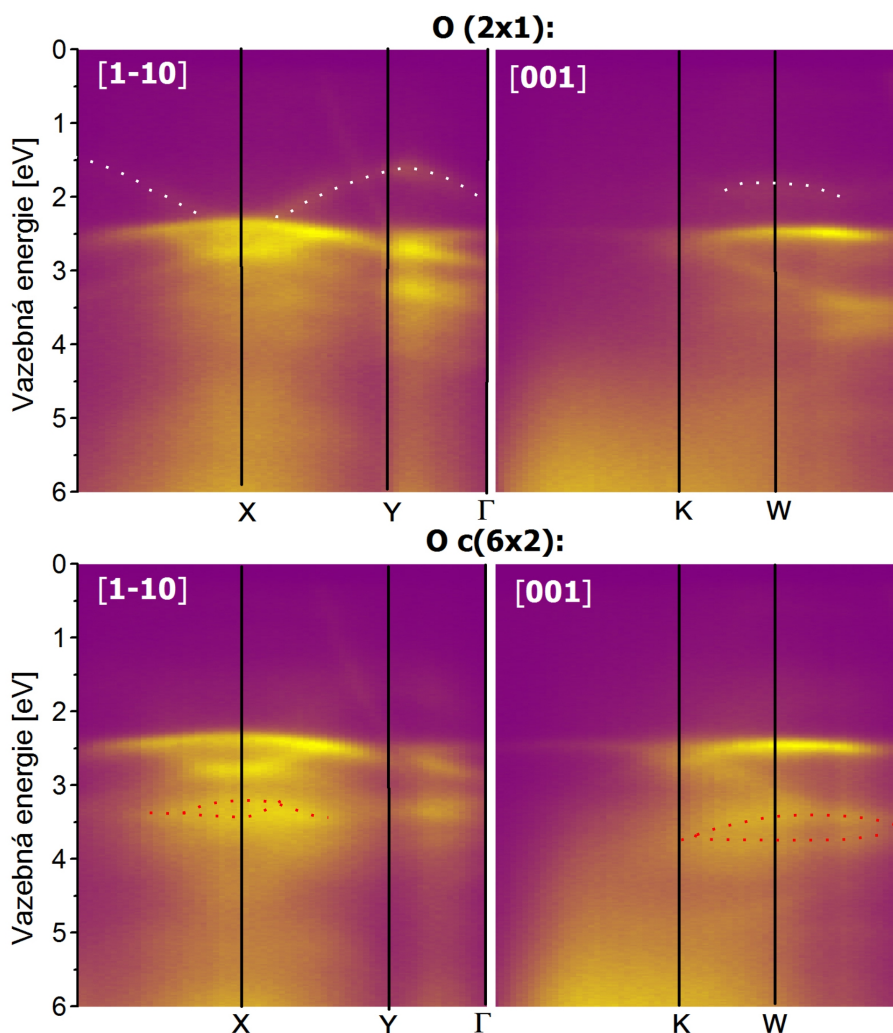
Obrázek 3.7: Difraktogramy kyslíkových rekonstrukcí O(2x1) (a-c) a Oc(6x2) (d-f) na monokrystalu Cu(110) při a, d) 33 eV, b, e) 71 eV, c, f) 119 eV. Červeně je vyznačena základní mříž Cu(110).



Obrázek 3.8: UPS spektrum kyslíkových rekonstrukcí O(2x1) (černě) a Oc(6x2) (červeně) na monokrystalu Cu(110). Pro srovnání je uvedeno UPS spektrum čistého monokrystalu Cu(110) (šedě).

Elektronová struktura kyslíkových rekonstrukcí O(2x1) a Oc(6x2) měřená metodou UPS je zobrazena na *Obrázku 3.8*. Na spektrech obou kyslíkových rekonstrukcí jsou zřetelné píky odpovídající O 2p pásům - antivazebný orbital a_x a vazebný orbital b_x [109]. Je však zřejmé, že tyto dvě kyslíkové rekonstrukce mají rozdílnou intenzitu jednotlivých píků, což ukazuje na rozdílné obsazení elektronových hladin. Rekonstrukce Oc(6x2) se vyznačuje vznikem píku na vazebné energii 1,4 eV a má také oproti druhé kyslíkové rekonstrukci výraznější pík na energii 6,0 eV. Rozdílná elektronová struktura těchto dvou kyslíkových rekonstrukcí vznikajících na povrchu Cu(110) se může projevit v jejich odlišné chemické aktivitě. Na spektru vidíme také změnu pásové struktury mědi projevující se rozdílným obsazením Cu 3d hladin na energiích 2 - 4 eV. Na vazebných energiích v rozmezí cca 7 - 13 eV jsou zřetelné sekundární elektrony. Pík na energii

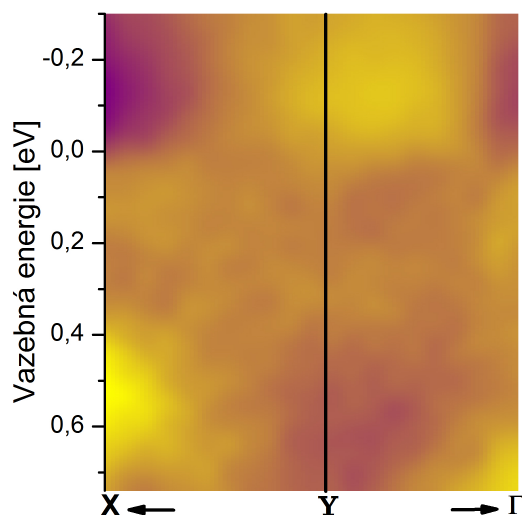
13,1 eV je pravděpodobně satelitem, který vzniká díky znečištění heliové směsi používané v UV lampě argonem.



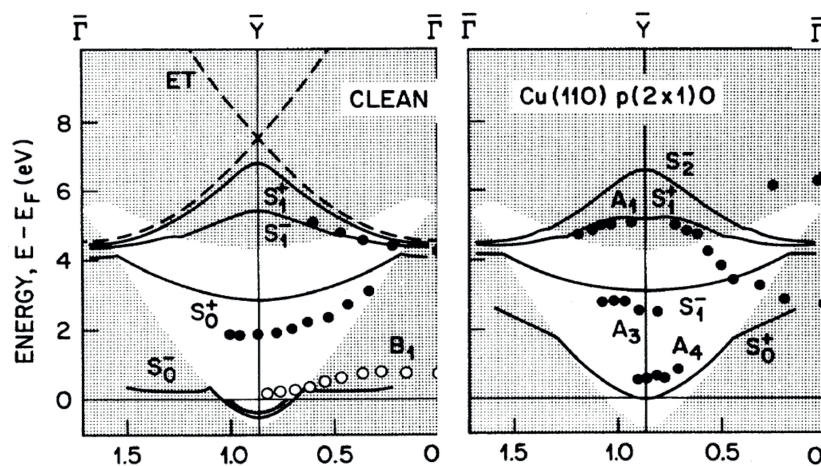
Obrázek 3.9: ARUPS spektra kyslíkových rekonstrukcí O(2x1) (v horní části) a Oc(6x2) (v dolní části) na monokrystalu Cu(110) měřená v krystalografických směrech [1-10] (vlevo) a [001] (vpravo). Bíle jsou vyznačeny výrazné pásy rekonstrukce O(2x1) a červeně Oc(6x2).

ARUPS data kyslíkových rekonstrukcí Oc(6x2) a O(2x1) změřená v krystalografických směrech [1-10] a [001] jsou uvedena na *Obrázku 3.9*. Kyslíková rekonstrukce Oc(6x2) má výraznější hlubší kyslíkové pásy v okolí 3,4 eV (červená tečkovaná čára), oproti tomu u rekonstrukce O(2x1) je zřetelná vyšší intenzita pásů v oblasti 1,3 - 2,2 eV (bílá čára). Mohlo by se zdát, že rekonstrukce O(2x1) má vyšší obsazení těchto pásů. UPS data ale ukazují na vyšší obsazení hladin v oblasti 1,0 - 1,8 eV u rekonstrukce Oc(6x2). Tento nesoulad je pravděpodobně dán rozdílnou velikostí prostorového úhlu, ze kterého jsou elektrony v rámci obou měření detekovány (u metody UPS je prostorový úhle větší než metody ARUPS). Můžeme tedy říct, že rekonstrukce Oc(6x2) má celkově vyšší obsazení elektronových hladin v oblasti blíže k Fermiho mezi (1,0 - 1,8 eV), ale, nejspíš kvůli geometrii této rekonstrukce, má ve význačných krystalografických směrech substrátu ([1-10] a [001]) intenzivnější pásy v této oblasti právě rekonstrukce O(2x1).

Povrchový pás mědi nebyl pozorován na ARUPS spektrech ani u jedné z kyslíkových rekonstrukcí - detailní ARUPS spektrum oblasti výskytu povrchového stavu Cu(110) naměřené na kyslíkové rekonstrukci O(2x1) je uvedeno na *Obrázku 3.10*. Dle teoretických studií dochází k posuvu povrchového pásu mědi nad Fermiho mez vlivem hybridizace povrchového pásu mědi s neobsazenými kyslíkovými pásy [107, 110, 111]. Teoretické výpočty neobsazených pásů čisté mědi Cu(110) a kyslíkové rekonstrukce O(2x1)/Cu(110) včetně posuvu povrchového pásu nad Fermiho mez jsou ukázány na *Obrázku 3.11*.



Obrázek 3.10: Detailní ARUPS spektrum oblasti výskytu povrchového stavu Cu(110) naměřené na kyslíkové rekonstrukci O(2x1) ve směru Cu [1-10].



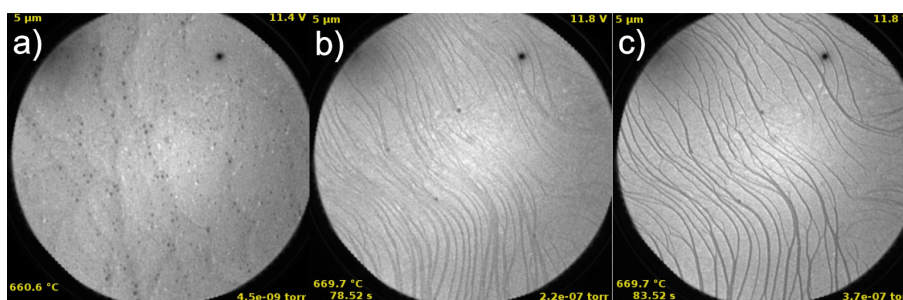
Obrázek 3.11: Výpočet pásové struktury neobsazených stavů čistého povrchu Cu(110) (vlevo) a po vzniku kyslíkové rekonstrukce O(2x1) (vpravo) [110]. V okolí Fermiho meze je znatelný posuv povrchového stavu Cu(110).

3.2.2 Kyslíková expozice z pohledu LEEM/LEED

Expozice povrchu Cu(110) kyslíkem byla studována v aparatuře LEEM/LEED, která umožňuje pozorování struktury povrchu vzorku a difraktogramů v reálném čase přímo během ohřevů vzorku a při jeho oxidaci.

Před samotným experimentem bylo zapotřebí monokrystal Cu(110) očistit od zbytků vrstvy oxidu ceru a od adsorbátů, které se na vzorek dostaly při jeho přenosu přes vzduch. Nejprve byl vzorek po dobu 24 hodin žíhán na teplotu 360 °C, aby došlo k odstranění vodních par adsorbovaných na povrchu. Poté proběhlo čištění iontovým bombardem vzorku (1 kV) a žíhání vzorku po dobu 10 minut na teplotu 650 °C v kyslíkové atmosféře o tlaku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Čištění bylo zakončeno iontovým bombardem (500 V) a ohřevem vzorku ve zbytkové atmosféře k odstranění zbylých atomů kyslíku.

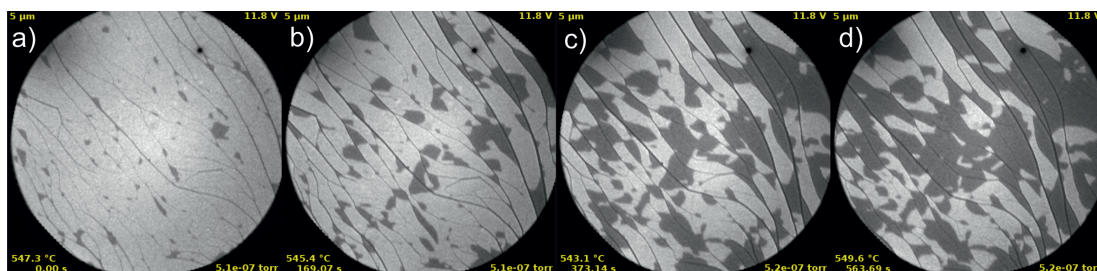
Experimenty si kladly za cíl zjistit závislost vzniku jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí na teplotě substrátu a na expozici povrchu Cu(110) kyslíkem. Nejprve byl monokrystal Cu(110) exponován při teplotě 670 °C kyslíkem v tlaku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Jak je vidět na *Obrázku 3.12*, v části a), na měděném povrchu se nejprve vyskytovaly drobné nečistoty, pravděpodobně zbytky uhlíku, které deko-rovaly schody mědi. Během počáteční fáze oxidace došlo ke spálení zbytku uhlíku. S vyšší expozicí vzorku kyslíkem dochází postupně k uspořádávání kyslíkových atomů na povrchu (části b) a c)) a dle mikroLEEDu ze světlých oblastí k tvorbě rekonstrukce O(2x1). Navíc jsou na povrchu viditelné výrazné ostré měděné schody. Měděné terasy získávají po oxidaci pravidelnější tvar. Při dalším nárůstu kyslíkové expozice nedocházelo k žádným změnám, což znamená, že tento stav systému je stabilní a že se při teplotě 670 °C a tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa na povrchu Cu(110) vytváří, nezávisle na velikosti expozice kyslíkem, pouze kyslíková rekonstrukce O(2x1). Vznik rekonstrukce Oc(6x2) při těchto podmínkách pozorován nebyl.



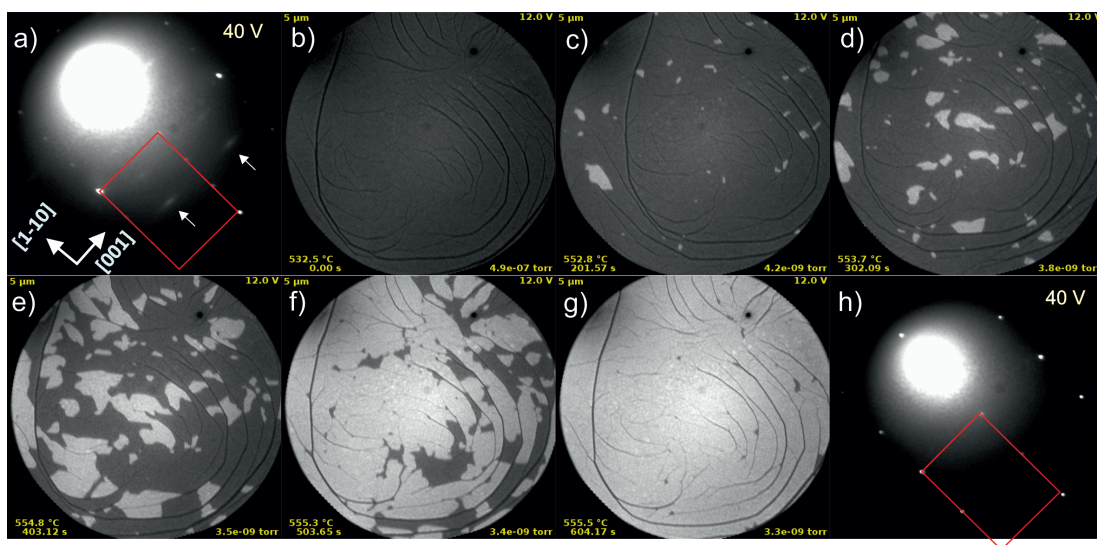
Obrázek 3.12: LEEM obrázky povrchu monokrystalu Cu(110) a) po jeho vyčištění, b, c) během postupné oxidace substrátu při teplotě 670 °C a tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Průměr zorného pole obrázků je 5 μm . Energie primárních elektronů byla zvolena v závislosti na kontrastu 11,4 - 11,8 eV.

Další experiment byl zaměřený na studium vlivu chemického potenciálu kyslíku na tvorbu jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí. Počátečním stavem systému byl povrch Cu(110) zcela pokrytý kyslíkovou rekonstrukcí O(2x1). Povrch vzorku byl po celou dobu trvání experimentu udržován na teplotě 530 - 555 °C. Systém byl nejprve ve zbytkové atmosféře a poté začal být exponován kyslíkem za tlaku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Jak je vidět na *Obrázku 3.13*, během expozice povrchu kyslíkem docházelo postupně k přechodu rekonstrukce O(2x1) (světlé oblasti) na Oc(6x2)

(tmavé oblasti), přičemž změna jedné rekonstrukce na druhou se šířila směrem od měděných schodů do středu teras. Postupně došlo k pokrytí celého povrchu monokrystalu rekonstrukcí Oc(6x2). Vznik kyslíkových rekonstrukcí byl pozorován microLEEDem z jednotlivých oblastí. Poté byl kyslík z aparatury vyčerpán (tlak zbytkové atmosféry byl $4 - 5 \cdot 10^{-7}$ Pa) a, jak je vidět na *Obrázku 3.14*, začalo docházet k postupnému přechodu kyslíkové rekonstrukce Oc(6x2) zpátky na O(2x1), tedy k redukci substrátu. Nakonec došlo k úplnému pokrytí povrchu rekonstrukcí O(2x1).



Obrázek 3.13: LEEM obrázky povrchu monokrystalu Cu(110) a-d) během jeho postupné oxidace při teplotě 540 - 550 °C a tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Průměr zorného pole obrázků je 5 μm . Energie primárních elektronů byla 11,8 eV.

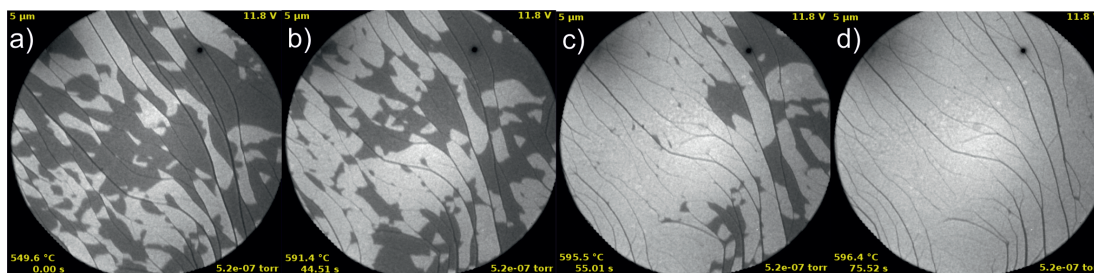


Obrázek 3.14: LEEM obrázky povrchu monokrystalu Cu(110) b-g) během jeho postupné redukce při teplotě 530 - 555 °C a zbytkovém tlaku $4 - 5 \cdot 10^{-7}$ Pa Torr. LEED difraktogramy povrchu Cu(110) plně pokrytého kyslíkovou rekonstrukcí a) Oc(6x2) a h) O(2x1) s vyznačenou základní mříží Cu(110) (červeně). Bílé šipky ukazují místa rozšířených difrakčních stop. Průměr zorného pole LEEM obrázků je 5 μm . Energie primárních elektronů v LEEMu byla 12,0 eV a v LEEDu 40 eV.

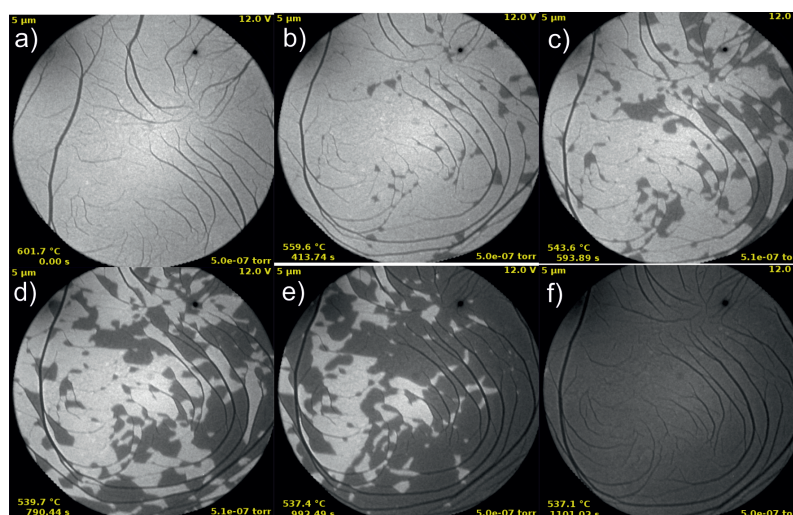
Bylo tedy zjištěno, že při teplotě substrátu 550 °C je vznik jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí silně závislý na přítomnosti kyslíku v okolí vzorku. Napouštěním a zavíráním kyslíku v aparatuře dochází k reverzibilním přechodům O(2x1) \leftrightarrow Oc(6x2).

V *Obrázku 3.14* jsou také ukázány LEED obrazce změřené na jednotlivých

rekonstrukcích. Na difraktogramu z kyslíkové rekonstrukce "Oc(6x2)" je vidět protažení některých stop ve směru Cu[001] (viz. bílé šipky).



Obrázek 3.15: LEEM obrázky povrchu monokrystalu Cu(110) a-d) během jeho postupné redukce ohřevem z 550 na 600 °C v tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Průměr zorného pole LEEM obrázků je 5 μ m. Energie primárních elektronů v LEEMu byla 11,8 eV.



Obrázek 3.16: LEEM obrázky povrchu monokrystalu Cu(110) a-f) během jeho postupné oxidace během chladnutí z 600 na 540 °C v tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Průměr zorného pole LEEM obrázků je 5 μ m. Energie primárních elektronů v LEEMu byla 12,0 eV.

Dále byla studována teplotní závislost vytváření jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí. Během celého experimentu byl tlak kyslíku v aparatuře držen na konstantní hodnotě $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Vzorek byl zahříván z teploty 550 °C na 600 °C a poté opět chlazen na teplotu 540 °C. Jak je zřejmé z *Obrázku 3.15*, při ohřevu vzorku dochází postupně k ubývání rekonstrukce Oc(6x2) ve prospěch O(2x1). Při teplotě vzorku 600 °C je již stabilní pouze kyslíková rekonstrukce O(2x1). Při chladnutí vzorku (viz. *Obrázek 3.16*) dochází k reverznímu ději - vytváří se Oc(6x2) a mizí O(2x1). Přičemž změna O(2x1) \leftrightarrow Oc(6x2) se začíná aktivovat vždy při teplotách vzorku kolem 560 °C. Abychom zjistili spodní hranici vzniku rekonstrukce Oc(6x2), byl vzorek v kyslíkové atmosféře postupně zahříván. Nejdříve byla na celém vzorku pozorována rekonstrukce O(2x1), při teplotě zhruba 500 °C se na celém vzorku skokově změnil kontrast a vznikla Oc(6x2). Bylo tedy zjištěno, že při tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa vzniká rekonstrukce Oc(6x2) pouze

v rozmezí 500 - 550 °C. Nižší teploty pravděpodobně neumožňují dostatečnou mobilitu pro vytvoření této rekonstrukce a při vyšších teplotách je zase vyšší desorpce kyslíku, která znemožňuje udržení této rekonstrukce.

Pokud je vzorek v tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa prudce zchlazen na teplotu 250 °C, kyslíkové rekonstrukce na povrchu vzorku zůstanou ve stavu, v jakém byly před zchlazením. To představuje velkou výhodu, neboť to umožňuje libovolně ladit poměr jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí na povrchu a získat tak jedinečný, dobře charakterizovaný substrát pro další depozice kovů a oxidů.

3.2.3 Shrnutí a diskuze

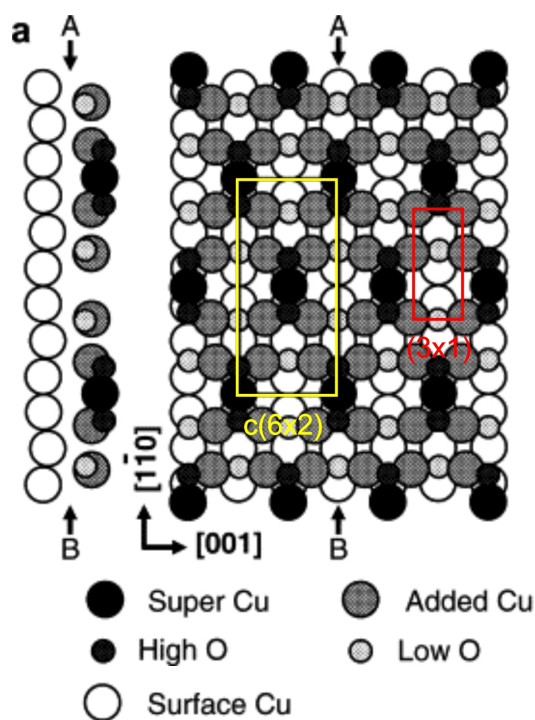
Během řešení diplomové práce autorky [65] se nepodařilo získat čistou kyslíkovou rekonstrukci Oc(6x2), ale pouze, při expozicích nad 10 000 L, kombinovanou O(2x1)+Oc(6x2). V rámci řešení této práce se podařilo rekonstrukci Oc(6x2) připravit při pokojové teplotě substrátu spojitou expozicí povrchu Cu(110) kyslíkem o tlaku $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Celková expozice kyslíkem byla 50 000 L. Bylo však potřeba provést expozici souvisle. Při postupném zvyšování kyslíkové expozice, v některých případech ještě prokládané měřeními metodami LEED a XPS se nepodařilo tuto čistou rekonstrukci získat. Zdá se tedy, že se rekonstrukce Oc(6x2) za pokojové teploty tvoří obtížně, především kvůli velmi malé mobilitě kyslíkových atomů při takto nízkých teplotách, a pro její vytvoření je potřeba dostatek času ve vysoké lokální hustotě kyslíkových atomů. Naše pozorování odpovídá DFT výpočtům, podle kterých je přechod kyslíkové rekonstrukce O(2x1) na Oc(6x2) energeticky náročný [112]. V první fázi změny O(2x1) na Oc(6x2) dochází k vytvoření Cu-O dimerů a Cu-O-Cu trimerů (energetická bariéra 0,13 eV), poté se vytvoří řetězek Cu-O-Cu-O (bez bariéry) a v posledním kroku musí dojít k posuvu tří měděných atomů, což je energeticky náročný děj (1,41 eV).

Podle nárůstu difuzivity bodů v LEEDu a rozmazávání pásů v ARUPSu během jejich měření se zdá, že tyto měřicí metody rekonstrukci Oc(6x2) postupně rozbíjejí. Rekonstrukce také nemusí být ve vakuu dlouhodobě stabilní. To může být důvodem, proč je tak obtížné rekonstrukci Oc(6x2) na povrchu Cu(110) za nízkých teplot získat a udržet. Nicméně se zdá, že je rozbíjení této rekonstrukce celkem pomalé - při použití metod XPS a LEED v řádu několika dní, což je dostatečná doba k jejímu prostudování, případně použití jako substrátu pro depozici ceru.

Vzhledem k tomu, že metoda LEED v aparatuře XPS/LEED/UPS/ARUPS neumožňuje měření během ohřevu vzorku, nebylo v této aparatuře možné studovat chování kyslíkových rekonstrukcí v reálném čase při vysokých teplotách. Proto byly veškeré difraktogramy systému získány za pokojové teploty (24 °C).

Ke studium vysokoteplotní oxidace substrátu Cu(110) byla použita aparatura LEEM/LEED, která umožňuje sledovat systém v reálném čase přímo během expozice kyslíkem. Byl zkoumán vliv dvou parametrů - teploty a chemického potenciálu kyslíku na tvorbu jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí. Bylo zjištěno, že pokud je povrch Cu(110) zahříván v kyslíkové atmosféře $7 \cdot 10^{-5}$ Pa, rekonstrukce Oc(6x2) vzniká pouze v určitém rozmezí teplot - konkrétně mezi 500 a 550 °C. Samozřejmě můžeme pozorovat určitou hysterezi, kdy jsou teploty, při kterých dochází k přechodu O(2x1) \leftrightarrow Oc(6x2) o něco vyšší při ohřevu a o něco nižší při chladnutí substrátu. Je to dáno hlavně tím, že, především u horní hranice stabi-

lity $O_c(6 \times 2)$, změna jedné rekonstrukce na druhou probíhá postupně a vyžaduje určitý čas. Pokud ale zvyšujeme teplotu substrátu dostatečně pomalu, rozdíl teplot, kdy dochází k fázovému přechodu rekonstrukcí, je v rozmezí $\pm 10^\circ\text{C}$, což je na hranici přesnosti měření teploty termočlánkem. Dolní hranice fázového přechodu je nejspíš daná mobilitou kyslíkových atomů. Do teploty 500°C , je ještě mobilita kyslíkových atomů na povrchu příliš malá na vytvoření této rekonstrukce. Poté už je teplota dostatečná, ale pokud se zvýší až příliš, začne v okolí substrátu převažovat desorpce kyslíkových atomů z povrchu nad jejich adsorpcí a rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$ začne ubývat ve prospěch $O(2 \times 1)$. Pravděpodobně by zvýšení tlaku v komoře způsobilo zvýšení horní hranice stability rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$ na povrchu $\text{Cu}(110)$. Prudké zchlazení vzorku na teplotu 250°C v kyslíkové atmosféře způsobí okamžité "zamrznutí" kyslíkových rekonstrukcí. Tento systém je potom výborným substrátem k depozici kovových a oxidických vrstev, v našem případě oxidů ceru, neboť umožňuje studovat rozdíly v růstu těchto vrstev na dobře definovaných strukturách na substrátu - $O(2 \times 1)$, $O_c(6 \times 2)$ nebo kombinaci obou v libovolném poměru.



Obrázek 3.17: Model struktury kyslíkové rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$ na povrchu $\text{Cu}(110)$. Žlutě je vyznačena základní mříž rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$, červeně spodní vrstva rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$ tvořící rekonstrukci $O(3 \times 1)$. [64].

Kyslíková rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$ dává při teplotách v rozmezí $500 - 550^\circ\text{C}$ difraktogramy, kde jsou některé ze stop rozmazané v krystalografickém směru $\text{Cu}[001]$. Pokud by se jednalo čistě o rozměrovou anizotropii rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$, všechny body difraktogramu by musely být protažené stejným způsobem. To ovšem nepozorujeme. Nejpravděpodobnějším vysvětlením se jeví vznik "vysokoteplotní rekonstrukce $O_c(6 \times 2)$ ", která je tvořena dvěma vrstvami atomů. Atomy spodní vrstvy (měděné a kyslíkové atomy na *Obrázku 3.17* znázorněné šedě a označené Added Cu a Low O) jsou ve svých pozicích stabilní a vytvářejí vůči

substrátu rekonstrukci $O(3 \times 1)$, jejíž vznik je na povrchu $Cu(110)$ v některých případech pozorován [58]. Atomy v horní vrstvě (na *Obrázku 3.17* znázorněné černě a označené Super Cu a High O) potom sedí na pozicích, které vytváří rekonstrukci $Oc(6 \times 2)$. Pokud je ve směru $Cu[001]$ velikost oblasti, ve které je tato rekonstrukce uspořádaná menší než koherenční délka svazku primárních elektronů, dojde k rozmazání odpovídajících difrakčních bodů. Vypadá to tedy, že dobře uspořádaná rekonstrukce $O(3 \times 1)$ tvoří podklad pro rekonstrukci $Oc(6 \times 2)$, která je v krystalografickém směru $Cu[001]$ hůře uspořádaná na delší vzdálenosti. Tuto teorii podporují data získaná metodou microLEED, kde bylo pozorováno, že se po prudkém zchlazení substrátu na teplotu $250\text{ }^\circ\text{C}$ oblasti, které vykazovaly při teplotě $550\text{ }^\circ\text{C}$ difraktogramy "vysokoteplotní $Oc(6 \times 2)$ " rekonstrukce změnilly na "čistou $Oc(6 \times 2)$ " rekonstrukci s ostrými difrakčními body.

Během studia vlivu kyslíkové atmosféry na tvorbu kyslíkových rekonstrukcí na povrchu $Cu(110)$ bylo zjištěno, že když je teplota vzorku udržována pod hranicí $550\text{ }^\circ\text{C}$, přítomnost kyslíku (tlak $7 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$) způsobí vznik rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$. Při jeho zčerpání naopak dochází k přechodu na $O(2 \times 1)$. Stejně jako v případě teplotní závislosti fázových přechodů rekonstrukcí $O(2 \times 1) \leftrightarrow Oc(6 \times 2)$, je i v případě oxidace/redukce měděného substrátu tlakem kyslíku v aparatuře tento přechod reverzibilní.

Bylo tedy zjištěno, že ke svému vzniku rekonstrukce $Oc(6 \times 2)/Cu(110)$ potřebuje dostatečný tlak kyslíku a teplotu substrátu umožňující dostatečnou mobilitu kyslíkových atomů. Při růstu této rekonstrukce v tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$ je vhodná teplota substrátu pro její růst $500 - 550\text{ }^\circ\text{C}$. Poté je možné tuto rekonstrukci stabilizovat rychlým zchlazením substrátu v kyslíkové atmosféře, tak, aby nedocházelo k výrazné desorpci kyslíku. V případě růstu rekonstrukce za pokojové teploty je potřeba zajistit dostatečný tlak kyslíku ($5 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$) po dostatečně dlouhou dobu (řádově jednotky hodin). V obou případech však není rekonstrukce v podmínkách vakua a při vystavení měřicím aparaturám LEED a XPS dlouhodobě stabilní.

Rekonstrukce $O(2 \times 1)$ je naproti tomu snadno získatelná a vysoce stabilní. Vzniká již při malých kyslíkových expozicích v řádu jednotek L a ani po ohřevu vzorku na teplotu $700\text{ }^\circ\text{C}$ ve vakuu nebylo pozorováno její mizení. Naopak je velmi složité ji ze substrátu odstranit. V některých případech nestačily k jejímu očištění v aparatuře LEEM/LEED ani 3 čisticí cykly.

Již v Kapitole 3.2.1. byl diskutován nesoulad mezi daty získanými z kyslíkových rekonstrukcí metodami UPS a ARUPS. Při porovnávání elektronové struktury, kterou nám dává metoda UPS vidíme vyšší intenzitu kyslíkových pásů v okolí Fermiho meze (pík na energii $1,4\text{ eV}$) u kyslíkové rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$. Naproti tomu ARUPS data měřená v krystalografických směrech $Cu[1-10]$ a $Cu[001]$ ukazují vyšší intenzitu kyslíkových pásů v této oblasti u rekonstrukce $O(2 \times 1)$. To je nespíš dáno tím, že metoda UPS měří elektronovou hustotu z většího prostorového úhlu než metoda ARUPS. Vzhledem k tomu, že se symetrie jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí liší - $O(2 \times 1)$ má 2-četnou symetrii, zatímco $Oc(6 \times 2)$ 6-četnou, lze očekávat, že se bude lišit i symetrie jejich pásové struktury. Pro podložení těchto závěrů by bylo vhodné provést výpočet pásové struktury obou rekonstrukcí.

3.3 Vrstvy CeO_x/Cu (110)

3.3.1 Příprava vrstev CeO_x

Vrstvy oxidu ceru studované v této práci byly připravovány in-situ vakuovým napařováním ze zdroje MEBES naplněným cerovým drátem od firmy Goodfellow s průměrem 1 mm, délkou 10 mm a deklarovanou čistotou 99.997% vloženým do molibdenového kelímku. Před každým růstem CeO_x vrstvy byl substrát čištěn několika cykly argonového bombardu, ohřevu a expozicí kyslíkem. Čistota a uspořádanost substrátu byla kontrolována metodami XPS a LEED. Tloušťka vrstev oxidu ceru byla počítána z útlumu Cu 2p píku změřeného metodou XPS podle vzorce (1.10).

K růstu vrstev oxidu ceru byly používány 3 různé postupy:

1. Depozice kovového ceru na povrch Cu(110) předexponovaný kyslíkem.
2. Depozice kovového ceru na čistý povrch Cu(110) následovaná expozicí kyslíkem.
3. Reaktivní napařování ceru v kyslíkové atmosféře

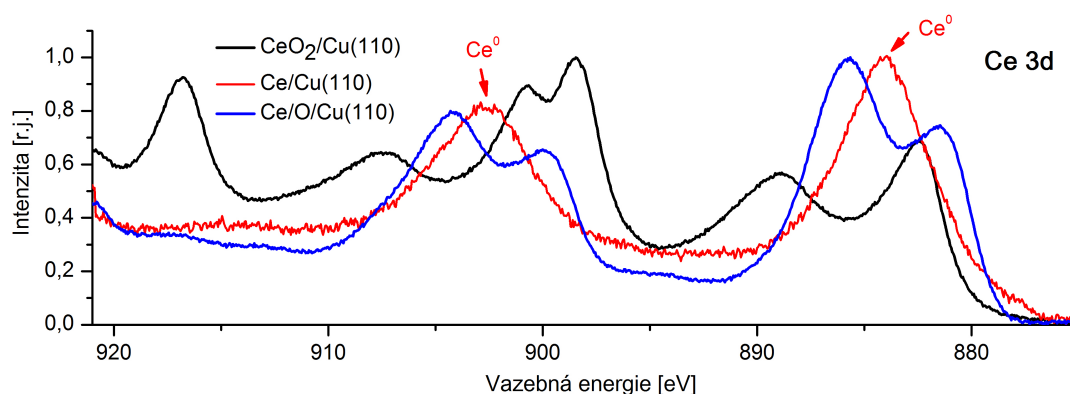
V prvním případě byl nejdříve povrch monokrystalu exponován kyslíkem v tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Teplota substrátu během expozice byla 300 °C. Velikost expozice kyslíkem byla 1 000 L, což vede ke vzniku kyslíkové rekonstrukce O(2x1). Byly provedeny také experimenty, kde proběhla kyslíková expozice při pokojové teplotě a při postupném nárůstu teploty od pokojové až do 300 °C. Ale vzhledem k tomu, že došlo ve všech těchto případech ke vzniku čisté kyslíkové rekonstrukce O(2x1), nehraje tento parametr přípravy důležitou roli. Po oxidaci substrátu byl na povrch vzorku napařován ve zbytkové atmosféře ($< 1 \cdot 10^{-7}$ Pa) při teplotě substrátu 300 °C cer. Vzhledem k omezenému množství kyslíku adsorbovaného na povrchu monokrystalu se tímto způsobem připravovaly velmi redukováné tenké vrstvy oxidu ceru. Tloušťka takto připravených vrstev byla v rozmezí 2 - 10 Å, což odpovídá 0,5 - 3 ML (monovrstvy) CeO_x , kde jedna monovrstva znamená vertikální uspořádání O-Ce-O s tloušťkou 3,1 Å. Vzniklé vrstvy nebyly spojitě, na difraktogramech byly znatelné body substrátu. Výhodou tohoto postupu přípravy je dobrá uspořádanost vrstev po jejich přípravě.

Ve druhém případě byly vrstvy oxidu ceru připravovány v obráceném pořadí oproti první metodě. Nejdříve byl na čistý povrch mědi při teplotě substrátu 250 nebo 300 °C deponován kovový cer a následně proběhla jeho oxidace expozicí kyslíkem při tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa za pokojové teploty substrátu. Výhodou toho postupu je lepší kontrola oxidačního stavu ceru, který lze ladit postupným připouštěním kyslíku. Nevýhodou je však, jak se dále ukázalo, špatné uspořádání vrstvy. Kovový cer je na mědi pravděpodobně neuspořádaný a k vytvoření pravidelné struktury potřebuje dostatek kyslíku. Tímto způsobem vznikaly velmi tenké (0,8 - 6 Å (max. 2 ML)) ostrůvkové vrstvy CeO_x .

Poslední postup přípravy je tzv. reaktivní napařování oxidu ceru, kdy dochází k depozici ceru v kyslíkové atmosféře. Teplota substrátu během depozice byla 250 nebo 300 °C a tlak kyslíku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Tímto způsobem byly připravovány i značně tlusté vrstvy oxidu ceru. Kvůli přítomnosti velkého množství kyslíku v aparatuře během depozice dochází automaticky ke vzniku stechiometrie CeO_2 .

Redukce těchto vrstev je poté možná různými způsoby - např. snížením tlaku kyslíku během přípravy vrstev, žháním vzorku ve vakuu, iontovým bombardem a dalšími (viz. Kapitola 0.2 - Stav problematiky). Všechny tyto způsoby nicméně výrazně snižují míru uspořádanosti oxidové vrstvy. V rámci řešení této disertační práce se podařilo vyvinout metodu redukce vrstev CeO_2 , která zachovává jejich uspořádání. Tato metoda spočívá v připarování kovového ceru k "bufferu" CeO_2 a následném ohřevu na $600\text{ }^\circ\text{C}$ ve vakuu [28]. Tloušťka vrstev připravených tímto způsobem se pohybovala v rozmezí $15 - 30\text{ \AA}$ ($5 - 10\text{ ML}$).

Typ přípravy vrstev výrazně ovlivňuje jejich spojitost, stechiometrii a také uspořádání po přípravě. Rychlost depozice je u první a druhé metody přípravy nižší kvůli menšímu množství kyslíkových atomů přítomných během přípravy vrstvy. Těmito metodami byly připravovány vrstvy s menší tloušťkou. Kyslík je na povrchu monokrystalu za zvýšené teploty substrátu mobilní a jeho přítomnost vylepšuje uspořádání vrstev. V případě, kdy je deponován cer na předoxidovaný substrát je vzniklá vrstva lépe uspořádaná (již po ohřevu na 400 ° dává ostré difrakční stopy), zatímco v případě, kdy je na substrát deponován cer přímo, nejsou tyto atomy očividně při dané teplotě substrátu dostatečně mobilní a pro jejich uspořádání je potřeba vzorek exponovat alespoň malým množstvím kyslíku ($< 10\text{ L}$) a žhát. Vrstvy vznikající reaktivním napařováním mohou být mnohem tlustší a spojitě.



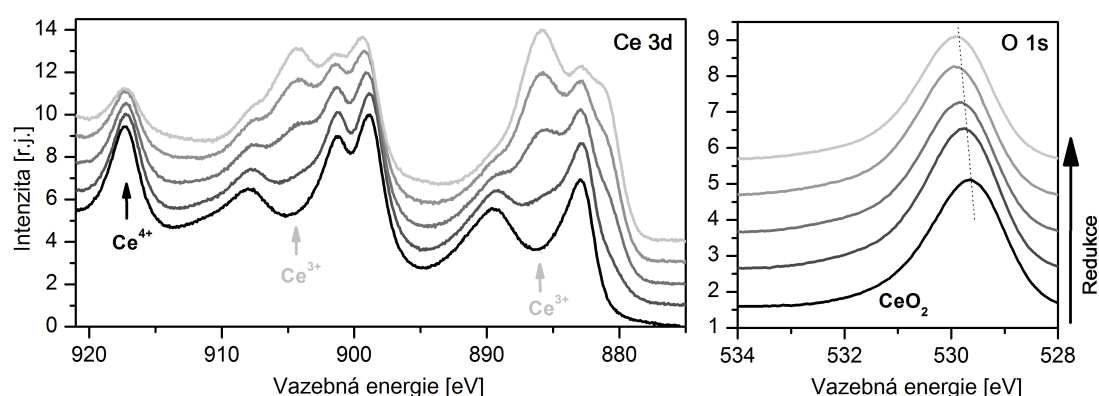
Obrázek 3.18: XPS spektrum hladiny Ce 3d vrstev oxidu ceru po jejich přípravě třemi různými metodami přípravy - reaktivním napařováním (černě), depozicí kovového ceru na čistý povrch Cu(110) (červeně) a na předoxidovaný povrch Cu(110) (modře). Spektrum je pro větší čitelnost normalizováno na maximum.

Množství kyslíku použité během růstu vrstev oxidu ceru samozřejmě ovlivňuje chemický stav těchto vrstev. XPS spektrum Ce 3d hladiny vrstev oxidu ceru po jejich přípravě jednotlivými typy přípravy je uvedeno na *Obrázku 3.18*. Ačkoli bylo cerové vypařovacího před použitím několik hodin odplyňováno, nebylo možné získat vrstvu čistého kovového ceru. Cer je vysoce reaktivní a snadno se oxiduje. Cerové pařidlo bylo plněno na vzduchu a ačkoli bylo poté odplyňováno, odplynění dostatečné k odstranění veškerého kyslíku by nejspíš vedlo k úplnému vyčerpání ceru z pařidla. Navíc napouštění komory kyslíkem během oxidací vzorku způsobuje opětovné dooxidování odplyněného cerového pařidla. Výsledkem napařování "kovového ceru" je tedy směs kovového ceru a oxidu ceru Ce_2O_3 . Při použití první metody přípravy dochází ke vzniku vrstvy Ce_2O_3 , neboť kovová část napařovaného ceru je na povrchu monokrystalu okamžitě zoxidována na

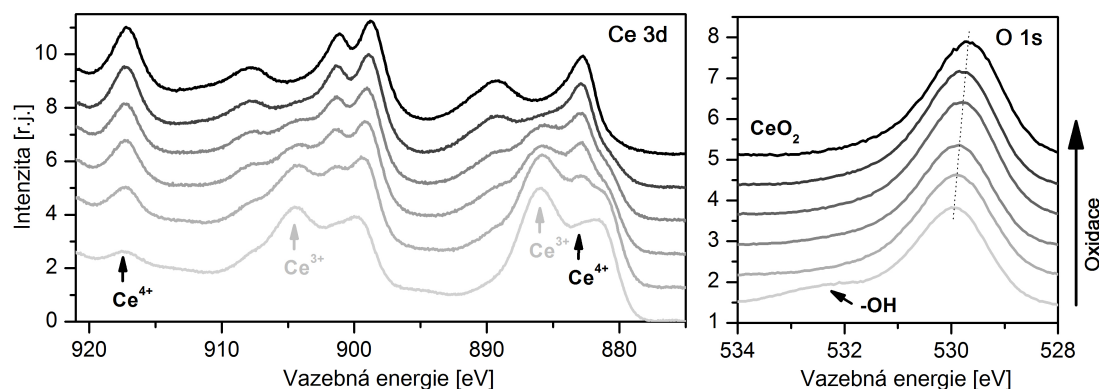
Ce_2O_3 . V případě druhé metody je nadeponovaná vrstva směsí kovového ceru a Ce_2O_3 vždy s různým poměrem podle historie cerového pařidla. V posledním případě dochází díky vysoké kyslíkové expozici během přípravy rovnou k tvorbě CeO_2 vrstvy, kterou je nicméně, jak již bylo výše zmíněno, možné redukovat připravením "kovového ceru".

3.3.2 Chemický stav vrstev CeO_x

Jak již bylo řečeno v předchozí podkapitole, stechiometrie připravených vrstev oxidu ceru je závislá na typu přípravy. Míru oxidace/redukce je však možné ladit následnou kyslíkovou expozicí a připařováním kovového ceru. Na *Obrázku 3.19* jsou ukázána XPS spektra Ce 3d a O 1s hladiny vrstvy oxidu ceru připravené reaktivním napařováním (tloušťka 20 Å) během její postupné redukce cykly připařování ceru a ohřevu na 600 °C. Ohřev vrstvy je důležitý pro zprostředkování dostatečné mobility kyslíkovým atomům, které potom mohou difundovat vrstvou oxidu ceru z oblasti CeO_2 do napařené "kovové" vrstvy na povrchu. Oblast "kovového" ceru je tak oxidována a vrstva CeO_2 redukována postupně až na Ce_2O_3 . Na O 1s spektru je vidět postupný posuv kyslíkového píku směrem k vyšším vazebným energiím, což odpovídá změně CeO_2 na Ce_2O_3 .



Obrázek 3.19: XPS spektrum Ce 3d a O 1s hladiny vrstvy CeO_2 připravené reaktivním napařováním po přípravě (černá) a během její postupné redukce připařováním kovového ceru. Spektrum Ce 3d hladiny je normalizováno na maximum.

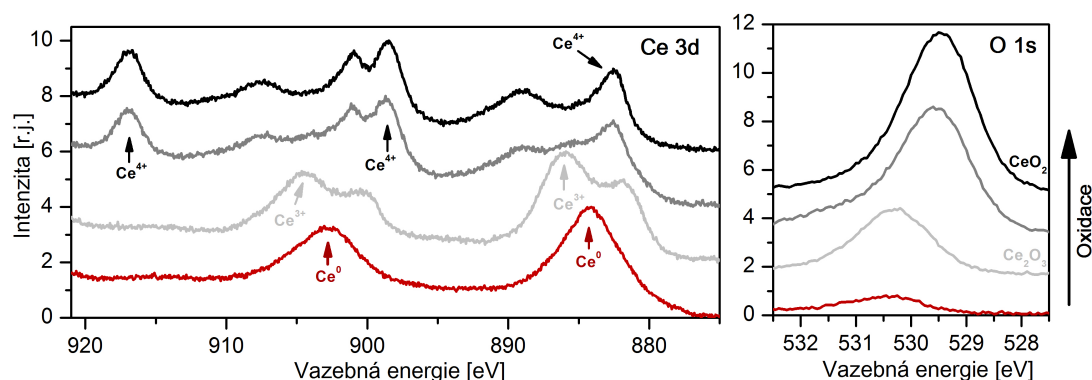


Obrázek 3.20: XPS spektrum Ce 3d a O 1s hladiny vrstvy CeO_2 zredukované téměř až na Ce_2O_3 připařováním kovového ceru (nejsvětlejší šedá) během její postupné oxidace na CeO_2 (černá). Spektrum Ce 3d hladiny je normalizováno na maximum.

Poté byl aplikován opačný postup a vrstva byla zpětně oxidována postupným navyšováním kyslíkové expozice v tlaku kyslíku $1 \cdot 10^{-5}$ Pa - viz. *Obrázek 3.20*. Po každé kyslíkové expozici byla vrstva žíhána na teplotu 600 °C. K úplné oxidaci

vrstvy na CeO_2 došlo po jejím exponování 15 L kyslíku. Kyslíkový pík se během oxidace posouvá zpět k nižším vazebným energiím. Na O 1s spektru vrstvy je na energii 532,0 eV vidět nepatrný příspěvek -OH skupin [113], které se na vzorku pravděpodobně objevily kvůli jeho ponechání v aparatuře přes noc. Nicméně vidíme, že po vyžhání vrstvy na 600 °C dochází k desorpci tohoto adsorbátu.

Obdobně jako u tlustých vrstev oxidu ceru připravených reaktivním napařováním lze měnit stechiometrii i u tenkých vrstev připravených napařováním ceru ve zbytkové atmosféře. Jejich postupná oxidace expozicí kyslíkem je uvedena na *Obrázku 3.21*. Po každé expozici kyslíkem byl substrát zahřát na teplotu 500 °C, která se ukázala být dostatečná k difuzi kyslíkových atomů vrstvou. Jak je vidět na spektrech, dochází při expozici vrstvy kyslíkem nejdříve k oxidaci "kovového ceru" na Ce_2O_3 a poté se vrstva dále oxiduje na CeO_2 . Na O 1s spektru je vidět posuv kyslíkového píku z energie 530,3 eV, odpovídající kyslíku v Ce_2O_3 , na 529,4 eV, která odpovídá stechiometrii CeO_2 . Podobný průběh oxidace vykazuje i vrstva připravená napařováním ceru na kyslíkem předoxidovaný povrch Cu(110). Jediným rozdílem je to, že je tato vrstva již po přípravě ve stavu Ce_2O_3 s minimálním množstvím kovového ceru. Po její expozici kyslíkem dochází tedy rovnou k přechodu Ce_2O_3 na CeO_2 .

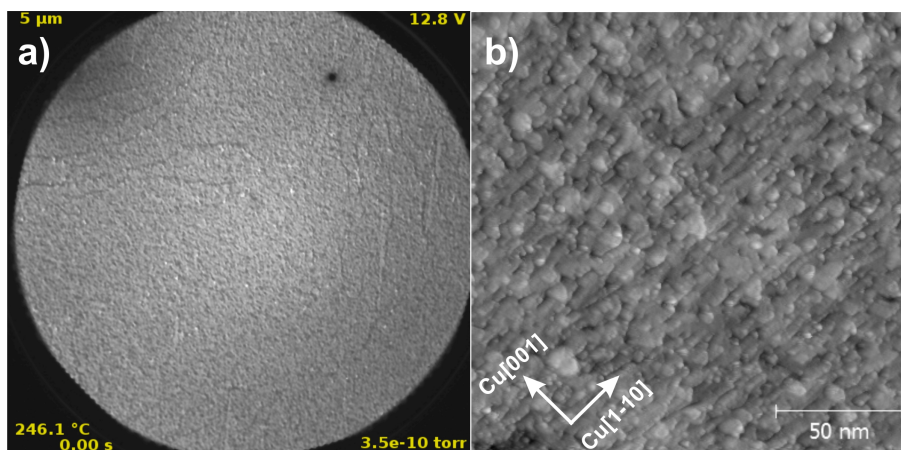


Obrázek 3.21: XPS spektrum Ce 3d a O 1s hladin vrstvy "kovového ceru" po přípravě (červená) a během její postupné oxidace přes Ce_2O_3 (nejsvětlejší šedá) na CeO_2 (černá). Spektrum Ce 3d je normalizováno na maximum.

Závěrem této podkapitoly je to, že ať už jsou vrstvy oxidu ceru připraveny jakýmkoli ze tří možných způsobů přípravy, je možné jejich chemický stav ladit kyslíkovou expozicí a napařováním ceru, čímž je umožněno získat vrstvy oxidu ceru s libovolnou stechiometrií.

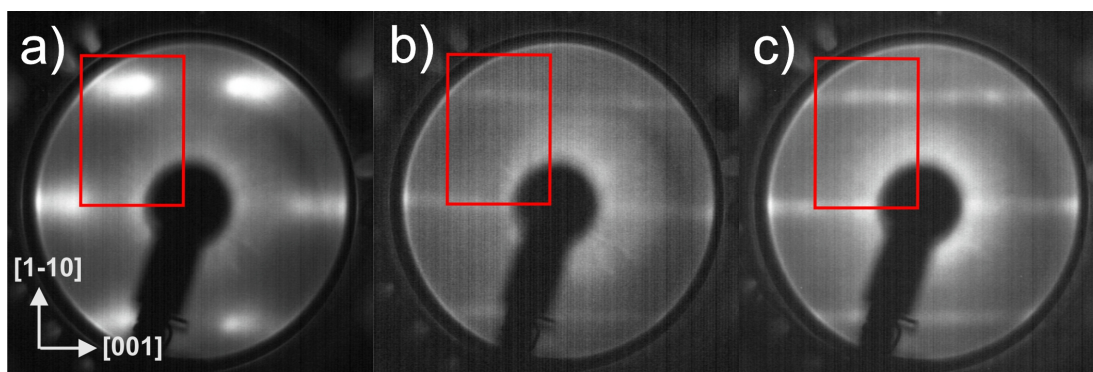
3.3.3 Morfologie a struktura vrstev CeO_x

Struktura napařených vrstev oxidu ceru je, nezávisle na typu jejich přípravy, značně členitá a složitá. Morfologie vrstev připravených napařováním ceru na předoxidovaný substrát měřená metodami LEEM a STM je ukázána na *Obrázku 3.22*. Vrstvy jsou přibližně 2 ML tlusté. Na LEEM obrázku je vidět množství velmi malých světlých bodů - oblastí oxidu ceru, které nejsou uspořádané. Metoda STM, která umožňuje získat bližší pohled na strukturu vrstvy ukazuje, že došlo ke vzniku velmi členité vrstvy, která se skládá z navzájem pospojovaných ostrůvků. Při pozornějším pohledu je vidět, že některé z ostrůvků jsou protažené v krystalografickém směru $\text{Cu}[1-10]$. Vrstvy připravené reaktivním napařováním vypadají v STM kvalitativně naprosto stejně. Díky své větší tloušťce jsou pouze ještě více členité. U vrstev "kovového ceru" připravených na čistém povrchu $\text{Cu}(110)$ nebylo možné získat v STM dostatečné rozlišení. Může to být dáno špatným uspořádáním vrstvy, její malou tloušťkou, možným zanořováním cerových atomů do substrátu nebo také mohlo díky vysokému podílu kovového ceru ve vrstvě dojít ke vzniku elektronového oblaku, který potom způsobuje v STM špatný kontrast.



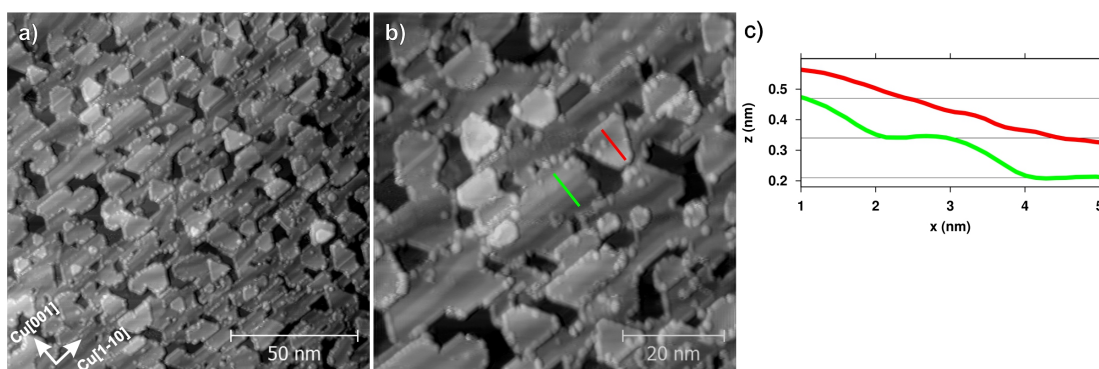
Obrázek 3.22: Vrstva oxidu ceru připravená napařováním ceru na předoxidovaný povrch $\text{Cu}(110)$ pozorovaná metodami a) LEEM a b) STM. Průměr zorného pole LEEM obrázků je $5 \mu\text{m}$. Energie primárních elektronů v LEEMu byla $12,0 \text{ eV}$. Velikost oblasti měřené metodou STM je $160 \times 160 \text{ nm}$.

Na difraktogramu tlusté ($8,5 \text{ ML}$) vrstvy připravené reaktivním napařováním (viz. *Obrázek 3.23*) je zřejmé hexagonální uspořádání difrakčních stop, které odpovídá rovině $(111) \text{ CeO}_2$. Stopy jsou však velmi difúzní a navíc je patrné jejich rozšíření ve směru $\text{Cu}[001]$. Na difraktogramech vrstev připravených napařováním ceru ve zbytkové atmosféře bez kyslíku (tloušťka 2 ML), ať už na kyslíkem předoxidovaný (část b)) nebo čistý substrát (část c)) jsou vidět čáry ve směru $\text{Cu}[001]$. To ukazuje na nahodilé uspořádání ostrůvků oxidu ceru v tomto směru. Vzdálenost čar odpovídá mřížové konstantě kubického $\text{CeO}_x(111)$. V případech, kdy byly připraveny tenké nespojitě vrstvy oxidu ceru, byly na difraktogramech patrné body odpovídající měděnému substrátu.



Obrázek 3.23: LEED obrazce vrstev oxidu ceru připravené na Cu(110) a) reaktivním napařováním (tloušťka 8,5 ML), b) napařováním ceru na kyslíkem předexponovaný substrát (2 ML), c) napařováním ceru na čistý substrát (2 ML). Energie primárních elektronů je 33 eV. Červeně je vyznačena základní mříž Cu(110).

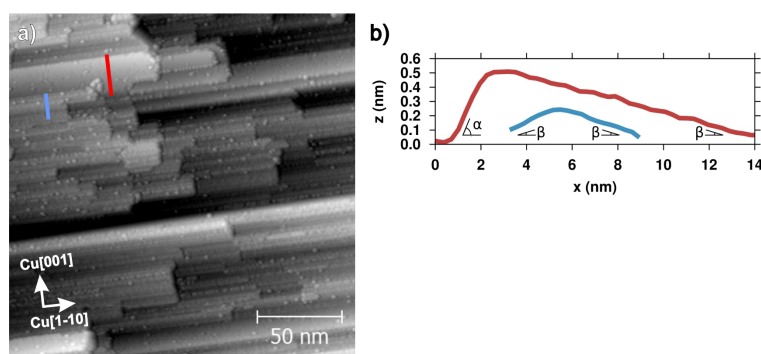
Ačkoli se morfologie vrstev oxidu ceru po jejich přípravě lišila a bylo značně obtížné identifikovat strukturu těchto vrstev, poté, co tyto vrstvy dospějí do stavu termodynamické rovnováhy je jejich struktura kvalitativně stejná. Termodynamické rovnováhy bylo dosaženo ohřevem vrstev, který způsobil zvýšení mobility atomů - jak bude dále ukázáno nejenom vrstvy oxidu ceru, ale i substrátu. Ohřev vzorku probíhal ve zbytkové atmosféře, bez kyslíku. Proběhly také pokusy, kdy docházelo k ohřevu vzorku v kyslíkové atmosféře. Jak se ukazuje, přítomnost kyslíku během ohřevů neovlivňuje morfologii vrstev, ale výrazně zvyšuje mobilitu atomů na povrchu v porovnání s ohřevem ve zbytkové atmosféře. V kyslíkové atmosféře dosahují vrstvy $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ termodynamické rovnováhy při teplotě řádově o 100 °C nižší než ve zbytkové atmosféře.



Obrázek 3.24: a), b) STM obrázky 2 ML tlusté vrstvy oxidu ceru připravené napařením ceru na předoxidovaný substrát Cu(110) po jejím ohřevu na 500 °C ve zbytkové atmosféře. c) Výškové profily oblastí vyznačených v b). Velikost oblastí měřených metodou STM je a) 130 x 130 nm, b) 70 x 70 nm.

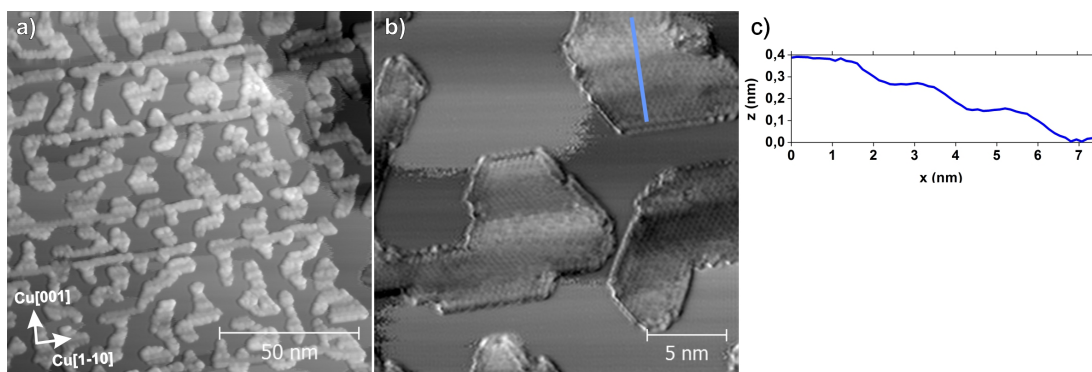
Na *Obrázku 3.24* je vidět morfologie 2 ML tlusté vrstvy CeO_x připravené napařením ceru na předoxidovaný substrát po jejím ohřevu na 500 °C ve zbytkové atmosféře. Při porovnání STM obrázků vrstvy po její přípravě (*Obrázek 3.22*) a po ohřevu na 500 °C je zřejmá změna struktury této vrstvy. Došlo k vytvoření 2 druhů ostrůvků - trojúhelníkových, které svou tloušťkou odpovídají 2 ML oxidu

ceru (červená čára), a ostrůvků protažených ve směru Cu[1-10], jejichž tloušťka je 1 ML a které na sobě mají schody ve směru Cu[001] (zelená čára). Na výškových profilech trojúhelníkových ostrůvků tlustých 2 ML je vidět jejich náklon o $3,3 \pm 0,4^\circ$ vzhledem k měděnému substrátu v jejich okolí. Profily 1 ML tenkých ostrůvků jsou schodovité se vzdáleností schodů $23,5 \pm 0,7 \text{ \AA}$ a výškou schodů $1,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Vzhledem k tomu, že meziovinná vzdálenost kubického $\text{CeO}_x(111)$ je $3,1 \text{ \AA}$, nejedná se s největší pravděpodobností o schody na vrstvě oxidu ceru, ale na měděném substrátu, kde je meziovinná vzdálenost Cu(110) právě $1,3 \text{ \AA}$. Když se horní části schodů spojí přímkou, je její náklon vzhledem k substrátu opět $3,3 \pm 0,4^\circ$. Všechny vzdálenosti a úhly byly získány analýzou více než 100 výškových profilů.



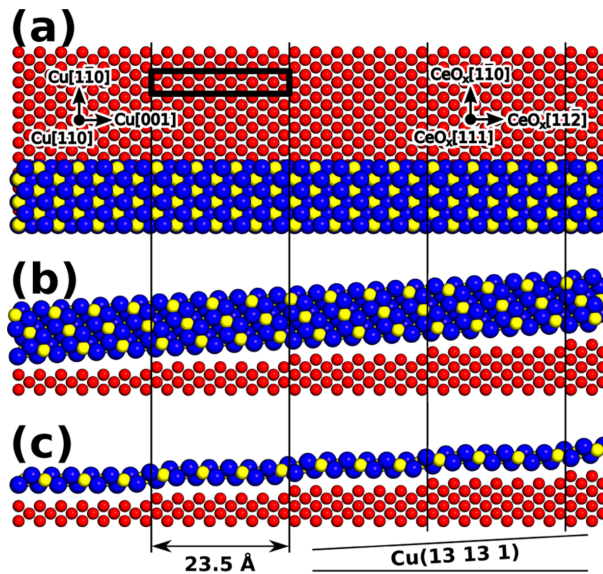
Obrázek 3.25: a) STM obrázek 3 ML tlusté vrstvy oxidu ceru připravené napařením ceru na předoxidovaný substrát Cu(110) po jejím ohřevu na 500°C ve zbytkové atmosféře. b) Výškové profily oblastí vyznačených v a). Velikost oblasti měřené metodou STM je $200 \times 200 \text{ nm}$.

Na *Obrázku 3.25* je ukázána struktura vrstvy oxidu ceru, která byla připravována stejným způsobem, ale je tlustší (spočítaná tloušťka je 3ML), po jejím ohřevu na 500°C ve zbytkové atmosféře. V tomto případě se na povrchu vytvořily tlusté útvary výrazně prodloužené ve směru Cu[1-10]. Jejich délka v tomto směru je až v řádu stovek nm. Výškové profily ve směru Cu[001] ukazují na vznik fazet, které opět svírají se substrátem úhel $3,3 \pm 0,4^\circ$ (v obrázku označené β). Fazety vznikají ve dvou směrech - Cu[001] a Cu[00-1]. Buď jsou 2 navzájem opačně orientované fazety spojeny nebo je fazeta zakončena jiným typem fazety, která svírá se substrátem úhel $18,6 \pm 0,4^\circ$ (v obrázku označené α). Tyto 2 typy fazet vznikající na povrchu byly identifikovány jako Cu(13 13 1) a Cu(210). Rovina Cu(210) svírá s rovinou substrátu Cu(110) úhel $18,44^\circ$, což je v rámci chyby úhel, který pozorujeme. Rovina Cu(13 13 1) s pravidelnou vzdáleností mezi schody $23,47 \text{ \AA}$ svírá s rovinou Cu(110) úhel $3,11^\circ$. Vznik fazet Cu(210) na povrchu substrátu Cu(110) vlivem adsorbátu byl již pozorován - viz. [31]. Vznik vysokoindexových fazet Cu(13 13 1) však dosud nikdo nepozoroval. Schodovitá struktura ostrůvků nebyla u této tlustší vrstvy pozorována. Je tedy charakteristická právě pro vrstvy s tloušťkou 1 ML.



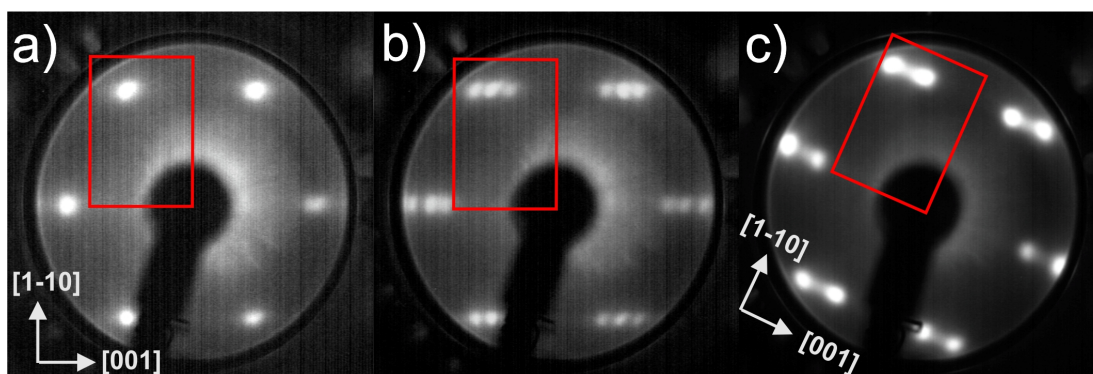
Obrázek 3.26: a), b) STM obrázky vrstvy oxidu ceru o tloušťce 0,5 ML připravené napařením ceru na čistý substrát Cu(110), po expozici 9 L kyslíku a ohřevu na 500 °C ve zbytkové atmosféře. c) Výškový profil oblasti vyznačené v b). Velikost oblasti měřené metodou STM je a) 130 x 130 nm, b) 25 x 25 nm.

Struktura tenké vrstvy CeO_x (tloušťka přibližně 0,5 ML) připravené napařením ceru na čistý substrát následované expozicí 9 L kyslíku po ohřevu na 500 °C ve zbytkové atmosféře je ukázána na *Obrázku 3.26*. Vrstva tvoří ostrůvky s trojúhelníkovým tvarem protažené ve směru Cu[1-10], které rostou i přes měděné schody. Při detailním pohledu vidíme schodovitou strukturu ostrůvků. Schody mohou být v jednom směru nebo se mohou vyskytovat v kombinaci "nahoru-dolů". Jak je vidět na výškovém profilu, schody jsou pravidelné a jejich výška je $1,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$, což jak už bylo řečeno výše, odpovídá schodům na Cu(110). Ačkoli se na měděném substrátu v oblastech pokrytých ostrůvkem oxidu ceru vyskytují schody, v jejich okolí se podobné pravidelné schody netvoří. Je tedy zřejmé, že vrstva oxidu ceru ovlivňuje měděný substrát, na kterém roste a na rozhraní měď-oxid ceru dochází k vzájemné interakci, která vede k přeuspořádání měděných atomů substrátu. Dochází tedy k fazetování substrátu Cu(110) indukovanému přítomností oxidu ceru na povrchu. Na takto přeuspořádaném měděném substrátu rostou vrstvy oxidu ceru v tzv. Carpet-like módu. Pokud je vrstva CeO_x 1 ML tlustá, kopíruje svým prohýbáním schody na Cu(110) vzniklé vzájemnou interakcí měď-oxid ceru (vzdálenost schodů je $23,5 \pm 0,7 \text{ \AA}$). Na indukovaných terasách je vrstva paralelní se substrátem. Oproti tomu vrstva CeO_x tlustá 2 a více ML se díky silné vzájemné interakci atomů oxidu ceru neprohýbá, ale schodovitému povrchu substrátu se přizpůsobuje svým naklápěním. To poté odpovídá pozorovanému náklonu vrstvy o 3,3 ° vzhledem k rovině Cu(110). Model růstu vrstvy $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ je uveden na *Obrázku 3.27*.



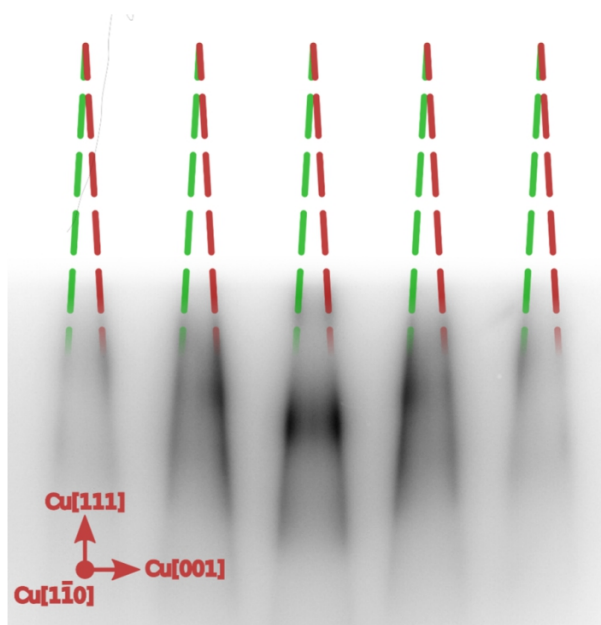
Obrázek 3.27: Atomární model $\text{CeO}_x/\text{Cu}(13\ 13\ 1)$. a) Pohled zhora; boční pohled na b) 3 ML a c) 1 ML tlustou vrstvu oxidu ceru. Atomy Cu jsou znázorněny červeně, Ce žlutě a O modře. Černé čáry ukazují pozice schodů na měděném povrchu. V a) je v horní části pro lepší přehlednost ukázán čistý měděný substrát a v dolní vrstva CeO_x , která ho pokrývá. Černým obdélníkem je vyznačena mříž koincidence vrstvy CeO_x s měděným substrátem.

LEED difraktogramy vrstev oxidu ceru po jejich ohřevu nad $500\text{ }^\circ\text{C}$, ať už ve zbytkové nebo kyslíkové atmosféře, vždy vypadaly jedním ze 3 způsobů - viz. *Obrázek 3.28*. Buď difrakční body tvořily pravidelný šestiúhelník s mřížovým parametrem $3,87 \pm 0,05\text{ \AA}$, což odpovídá rovině (111) kubického CeO_x , nebo se tyto difrakční body rozštěpily na "činky". Poslední možností je kombinace obojího - tedy vznik "činek se středovými body". Toto štěpení difrakčních bodů může odpovídat naklonění vrstvy oxidu ceru do 2 směrů o přesně daný úhel. Všechny difrakční stopy $\text{CeO}_x(111)$ se potom posunou oproti původnímu difrakčnímu obrazci. Toto štěpení difrakčních bodů pozorujeme jen u tlustých vrstev oxidu ceru, u tenkých vrstev pozorujeme nerozštěpený difrakční obrazec $\text{CeO}_x(111)$. Můžeme již vycházet ze znalosti struktury vrstev po jejich ohřevu, kterou jsme získali metodou STM. Jak už víme, tenké vrstvy oxidu ceru kopírují tvar substrátu, který tvoří dlouhé terasy s pravidelnými schody. Na těchto terasách rostou 1 ML tenké vrstvy rovnoběžně se substrátem $\text{Cu}(110)$. Vzhledem k tomu, že se jedná o vrstvy kubického $\text{CeO}_x(111)$, podle očekávání tyto vrstvy vykazují hexagonální difrakční obrazec. Vrstvy tlusté 2 a více ML už ale tvar substrátu nekopírují, přizpůsobují se mu svým naklápěním o úhel $3,3^\circ$. Struktura těchto vrstev je ale stále stejná - kubické $\text{CeO}_x(111)$. Z těchto nakloněných vrstev tedy získáváme difrakční obrazec, který vypadá jako 2 difraktogramy $\text{CeO}_x(111)$ navzájem posunuté ve směru, ve kterém dochází v reálném prostoru k naklápění vrstvy. Tento posun se týká i nulté difrakční stopy, kterou bohužel není možné v naší aparatuře pozorovat. V případě, kdy se na povrchu $\text{Cu}(110)$ nachází oblasti jak 1 ML tlusté vstvy tak i jiné, kde je vrstva 2 ML tlustá, na difraktogramu se objevuje jak klasický hexagonální difrakční obrazec, tak body vznikající díky naklápění vrstvy - tedy "činky se středovými body".



Obrázek 3.28: LEED obrazce vrstev oxidu ceru s tloušťkou a) 1 ML, b) 1,5 ML a c) 5 ML připravených na Cu(110) po jejich ohřevu na teplotu 500 °C. Energie primárních elektronů je 33 eV. Červeně je vyznačena základní mříž Cu(110).

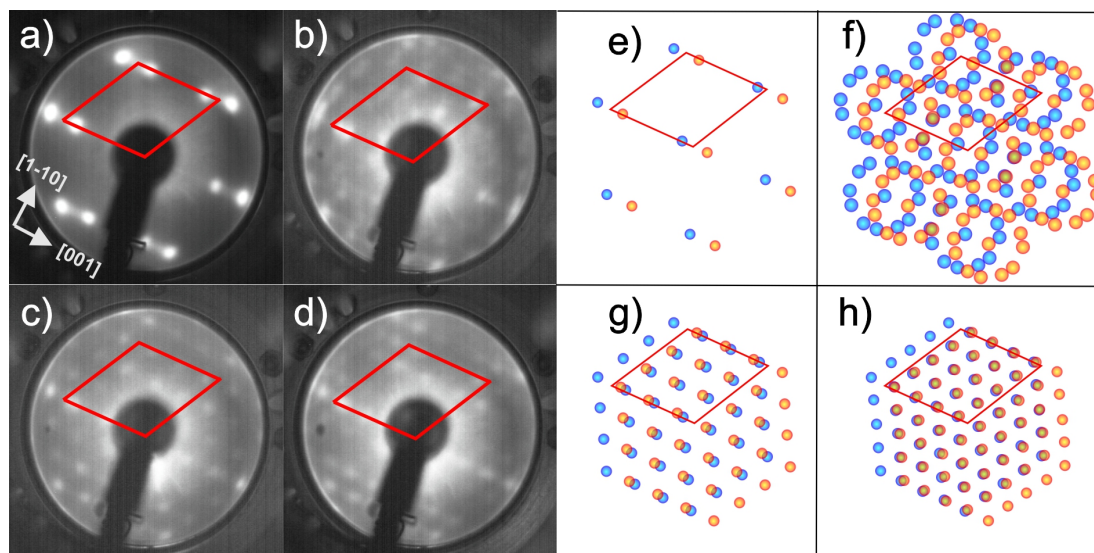
Difraktogram 8 ML tlusté vrstvy oxidu ceru připravené na Cu(110) po jejím ohřevu na 600 °C měřený metodou RHEED (Reflection high-energy electron diffraction) v krystalografickém směru Cu[1-10] je uveden na *Obrázku 3.29*. Tato data jsou součástí disertační práce Mgr. Jana Berana, Ph.D. [114]. Na tomto difraktogramu jsou jasně zřetelné dvě navzájem nakloněné domény oxidu ceru. Úhel mezi těmito doménami je $6,4 \pm 0,4^\circ$, což odpovídá náklonu každé domény o úhel $3,2 \pm 0,2^\circ$ vzhledem k rovině substrátu. Difraktogramy ve směru Cu[001] neukazují náklon vrstvy. Ukazuje to tedy na vznik vrstev oxidu ceru nakloněných pouze v jednom krystalografickém směru a to o úhel $3,2 \pm 0,2^\circ$, což je v souladu s informacemi získanými metodami STM a LEED.



Obrázek 3.29: RHEED difraktogram 8 ML tlusté vrstvy CeO_x na Cu(110) po jejím ohřevu na 600 °C měřený v krystalografickém směru Cu[1-10]. Červené a zelené čárkované linie odpovídají dvěma navzájem nakloněným doménám oxidu ceru. Úhel mezi těmito liniemi je $6,4 \pm 0,4^\circ$. Energie primárních elektronů je 25 keV [114].

3.3.4 Redukce kovovým cerem aneb tvorba mezifází CeO_x

Jak již bylo ukázáno v kapitole 3.3.2. (Chemický stav vrstev CeO_x), jednou z možností, jak ladit stechiometrii vrstev oxidu ceru je vytvořit čisté CeO_2 a redukovat vrstvu připárováním kovového ceru. Byly připraveny tlusté (5 - 10 ML) vrstvy oxidu ceru. Nejdříve byl reaktivním napařováním v kyslíkové atmosféře připraven "buffer" CeO_2 . Poté probíhalo postupné připárování kovového ceru následované ohřevem vrstvy na $600\text{ }^\circ\text{C}$, aby bylo dosaženo termodynamické rovnováhy systému. Během redukce vrstvy byl pozorován vznik několika mezifází, které vykazují charakteristické difrakční obrazce. Pokud označíme hexagonální difraktogram odpovídající kubickému $\text{CeO}_2(111)$ jako (1×1) , vykazují tyto mezifáze rekonstrukce $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$, (3×3) a (4×4) , řazeno vzestupně podle míry redukce vrstvy. V průběhu řešení této disertační práce byl vznik těchto mezifází CeO_x pozorován na substrátech $\text{Cu}(111)$ a $\text{Ru}(0001)$ - viz. publikace [28, 30]. Tyto rekonstrukce odpovídají chemicky stechiometriím CeO_2 , Ce_7O_{12} , Ce_3O_5 a Ce_2O_3 . Když se podíváme, co se s vrstvou děje ze strukturního hlediska při její redukcii, dochází postupně ke zvyšování počtu kyslíkových vakancí v kubickém CeO_2 . Tyto vakance se uspořádávají a vytváří tak rekonstrukce pozorovatelné metodou LEED. Oproti jiným metodám redukce vrstev oxidu ceru, zde je umožněno plynule měnit koncentraci kyslíkových vakancí ve vrstvě kubického CeO_x a zachovat přitom epitaxní uspořádání vrstvy. Narozdíl od vrstev oxidu ceru na substrátech $\text{Cu}(111)$ a $\text{Ru}(0001)$, kde rostou vrstvy rovnoběžně se substrátem, na povrchu $\text{Cu}(110)$ jsou tyto vrstvy naklopené a difrakční obrazce vytváří "činky". To se projevuje i na difraktogramech jednotlivých mezifází CeO_x - viz. *Obrázek 3.30*.

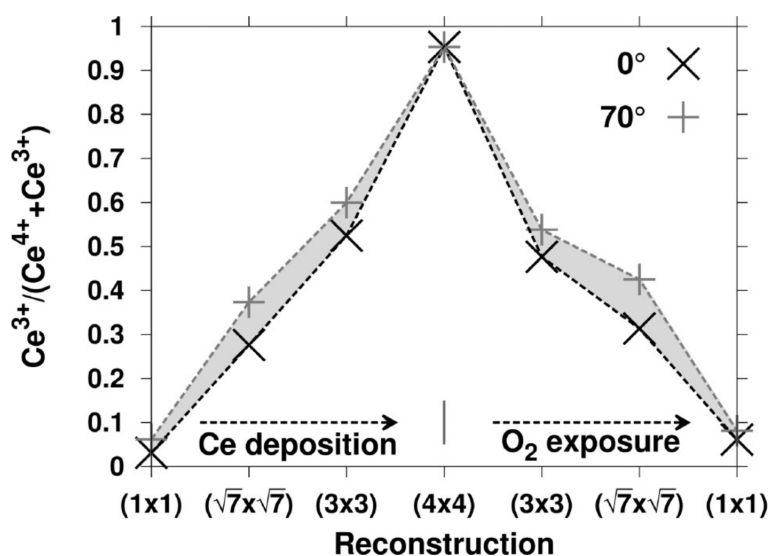


Obrázek 3.30: LEED difraktogramy vrstvy oxidu ceru na $\text{Cu}(110)$ s tloušťkou 6 - 10 ML ukazující vznik jednotlivých mezifází CeO_x během postupné redukce vrstvy připárováním kovového ceru. a) (1×1) - CeO_2 , b) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Ce_7O_{12} , c) (3×3) - Ce_3O_5 a d) (4×4) - Ce_2O_3 . Modely rekonstrukcí e) (1×1) , f) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$, g) (3×3) a h) (4×4) . Červeně je vyznačena buňka (1×1) . Modře a oranžově jsou vyznačeny dva směry rozštěpení difrakčních bodů (náklon vrstev CeO_x o úhel $\pm 3,3^\circ$). Energie primárních elektronů v LEEDu byla 40 eV.

Graf míry redukce jednotlivých rekonstrukcí oxidu ceru na substrátu Cu(111) je uveden na *Obrázku 3.31*.

Vrstvy zredukované na Ce_2O_3 je možné zpětně oxidovat expozicí kyslíkem a následným ohřevem na $600\text{ }^\circ\text{C}$. Postupnou oxidací vrstvy dochází k reverzibilnímu procesu a je možné tímto způsobem získat opět všechny výše jmenované mezifáze CeO_x .

Tím, že bylo pozorováno štěpení difrakčních stop na difraktogramech všech mezifází CeO_x , bylo prokázáno, že růstový mód "Carpet-like" je nezávislý na chemickém stavu vrstvy oxidu ceru. Struktura vrstvy je tak ve všech chemických stavech ceru stejná, jediným rozdílem je koncentrace a uspořádání kyslíkových vakancí ve vrstvě.



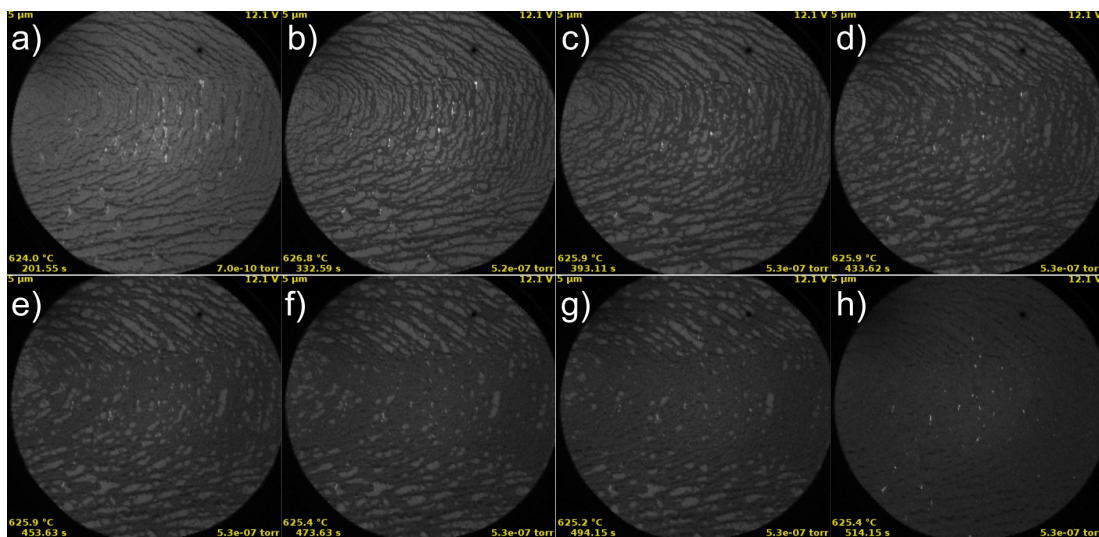
Obrázek 3.31: Míra redukce jednotlivých uspořádaných fází oxidu ceru na substrátu Cu(111) získaná z XPS spekter Ce 3d hladiny. Vertikální osa: míra redukce. Horizontální osa: povrchová rekonstrukce. Levá strana: postupná redukce vrstvy. Pravá strana: oxidace vrstvy. Černě je vyznačena normálová emise, šedě emise pod úhlem 70° , ukazující na množství kyslíkových vakancí v oblasti blízko povrchu [28].

3.3.5 Chemické působení CeO_x na substrát aneb pozorování "spill-overu"

V kapitole 3.2.2 (Kyslíková expozice z pohledu LEEM/LEED) bylo ukázáno, že na povrchu $\text{Cu}(110)$ vznikají po expozici kyslíkem 2 odlišné kyslíkové rekonstrukce - $\text{O}(2 \times 1)$ a $\text{O}(6 \times 2)$. Přičemž bylo zjištěno, že při tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa je rekonstrukce $\text{O}(6 \times 2)$ stabilní pouze do teplot 550 - 560 °C. Při vyšších teplotách začne docházet k jejímu postupnému přechodu na rekonstrukci $\text{O}(2 \times 1)$. Při teplotě substrátu 600 °C je na povrchu přítomna již jen rekonstrukce $\text{O}(2 \times 1)$.

V této kapitole jsme se zabývali studiem oxidace substrátu $\text{Cu}(110)$ částečně pokrytého vrstvou oxidu ceru metodami LEEM a LEED. Vrstva CeO_x byla připravena depozicí "kovového" ceru na kyslíkem předexponovaný povrch $\text{Cu}(110)$. Po ohřevu vzorku ve zbytkové atmosféře na teplotu 500 °C byla pozorována "činková" difrakce. Tloušťka vrstvy je odhadnuta na 0,5 ML. V místech, kde je odhalený měděný substrát, se nachází kyslíková rekonstrukce $\text{O}(2 \times 1)$. Tento systém byl použit jako výchozí stav ke studiu kyslíkové expozice - viz. *Obrázek 3.32*, část a). Tmavé linie odpovídají měděným schodům, šedé oblasti mezi schody kyslíkem pokrytému substrátu a bílé oblasti ve střední části obrázku ostrůvkům CeO_x .

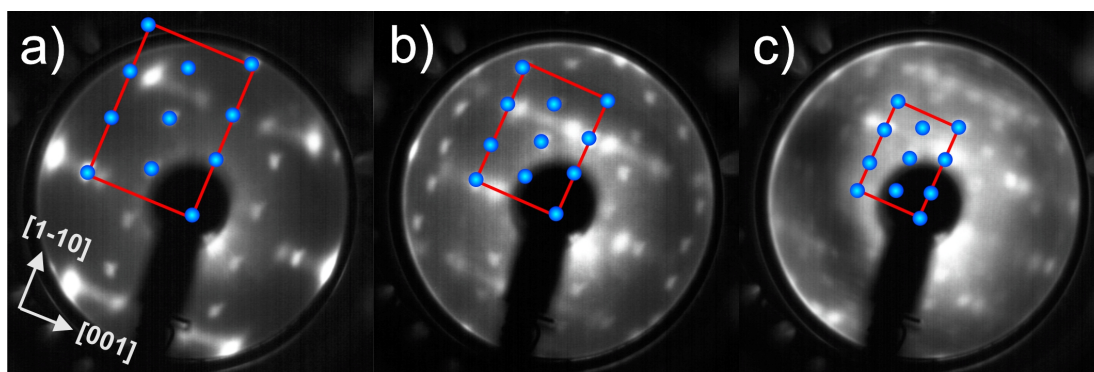
Systém byl zahřán na teplotu 625 °C, což je mnohem vyšší teplota, než při jaké je na čistém substrátu $\text{Cu}(110)$ stabilní kyslíková rekonstrukce $\text{O}(6 \times 2)$, zároveň je ale při této teplotě vrstva oxidu ceru strukturně stabilní. Poté byl vzorek exponován kyslíkem v tlaku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Jak je vidět na *Obrázku 3.32*, během expozice postupně dochází ke změně kontrastu na měděném substrátu. Dle microLEEDu se jedná o přechod kyslíkové rekonstrukce $\text{O}(2 \times 1)$ na $\text{O}(6 \times 2)$. Nakonec rekonstrukce $\text{O}(6 \times 2)$ pokryje celý substrát.



Obrázek 3.32: LEEM obrázky systému $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$ během jeho postupné oxidace v tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa při teplotě substrátu 625 °C. Tloušťka vrstvy oxidu ceru je odhadnuta na 0,5 ML. Průměr zorného pole LEEM obrázků je 5 μm . Energie primárních elektronů v LEEMu byla 12,1 eV.

Vznik kyslíkové rekonstrukce $\text{O}(6 \times 2)$ na povrchu substrátu $\text{Cu}(110)$ částečně pokrytého vrstvou oxidu ceru za podmínek, při kterých na čistém monokrystalu

vzniká $O(2 \times 1)$, byl pozorován také v aparatuře XPS/LEED/UPS/ARUPS. Zde byla vrstva CeO_x připravena stejně jako v aparatuře LEEM/LEED depozicí ceru na kyslíkem předexponovaný povrch $Cu(110)$. Vznikla nespojitá ostrůvková vrstva oxidu ceru s tloušťkou 1,5 ML, která po ohřevu na teplotu $500\text{ }^\circ\text{C}$ vytváří "činkové" difrakce. Poté byl systém při teplotě substrátu $600\text{ }^\circ\text{C}$ exponován 1 000 L kyslíku. Po vychladnutí vzorku na teplotu kolem $100\text{ }^\circ\text{C}$ byl systém proměřen metodou LEED. Ačkoli je kyslíková expozice 1 000 L na čistém substrátu $Cu(110)$ nedostatečná pro vznik kyslíkové rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$, jak je vidět na *Obrázku 3.33*, zde se na odkryté oblasti substrátu vytváří rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$.

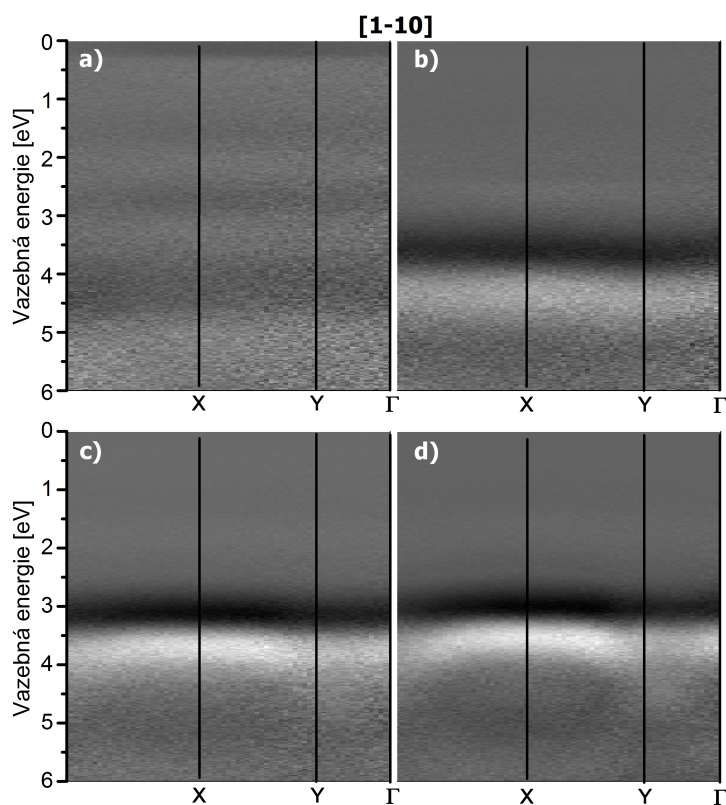


Obrázek 3.33: Difraktogramy systému $CeO_x/Cu(110)$ při a) 33 eV, b) 71 eV a c) 119 eV po jeho expozici 1 000 L kyslíku při teplotě substrátu $600\text{ }^\circ\text{C}$. Difraktogramy obsahují body kyslíkové rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$ a "činkovou" strukturu CeO_x vrstvy. Červeně je vyznačena základní mříž $Cu(110)$, modře jsou znázorněny difrakční body kyslíkové rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$.

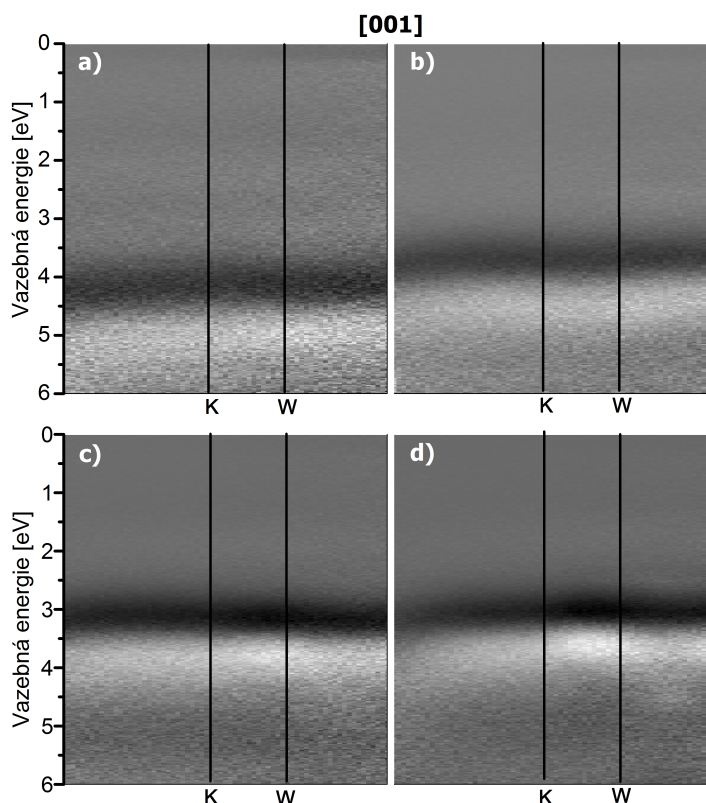
Bylo pozorováno, že přítomnost oxidu ceru na povrchu $Cu(110)$ pomáhá oxidaci tohoto substrátu. Dochází k tzv. spill-overu, kdy vrstva oxidu ceru funguje jako rezervoár kyslíku a distribuuje ho mědi ve svém okolí. Tento jev byl již několikrát popsán - viz. [45], ale nikdy nebyl pozorován in-vivo v reálném čase.

3.3.6 Elektronová a pásová struktura vrstev CeO_x

V této kapitole jsme se zabývali elektronovou strukturou vrstev oxidu ceru. Snažili jsme se získat pásovou strukturu uspořádaných vrstev CeO_x s různou mírou redukce. Aby do spekter nevstupovaly pásy měděného substrátu, byly připraveny tlusté vrstvy. Proběhly dva experimenty, v nichž byly vrstvy oxidu ceru připravovány dvěma odlišnými způsoby. V prvním experimentu byla vrstva oxidu ceru připravována napařováním "kovového" ceru na čistý substrát Cu(110). Její tloušťka byla 4 ML. Po přípravě byla vrstva kombinací kovového ceru a Ce_2O_3 . Difraktogramy jsou difúzní, což ukazuje na neuspořádanost vrstvy. Poté byla vrstva částečně zoxidována, tak, aby byla chemicky ve stavu Ce_2O_3 , a žíhána na 500 °C. Dle LEEDu je vrstva stále neuspořádaná. Poté proběhla oxidace vrstvy až došlo k vytvoření čisté stechiometrie CeO_2 . Ani to ovšem nepomohlo k uspořádání vrstvy. Až následná expozice kyslíkem v kombinaci s ohřevem vrstvy na 500 °C po dobu 30 minut pomohla k částečnému přeuspořádání vrstvy a vytvoření "činkové" difrakce. V každém kroku byla proměřena elektronová struktura systémem UPS a ARUPS. ARUPS spektra změřená v krystalografických směrech Cu[1-10] a Cu [001] jsou uvedena na *Obrázcích 3.34 a 3.35* a UPS spektra na *Obrázku 3.36*. Bohužel se tímto způsobem nepovedlo připravit uspořádané vrstvy Ce_2O_3 , pravděpodobně je to důsledek velké tloušťky a redukce vrstvy, která pak neměla dostatek kyslíku a dostatečně vysokou teplotu k přeuspořádání.

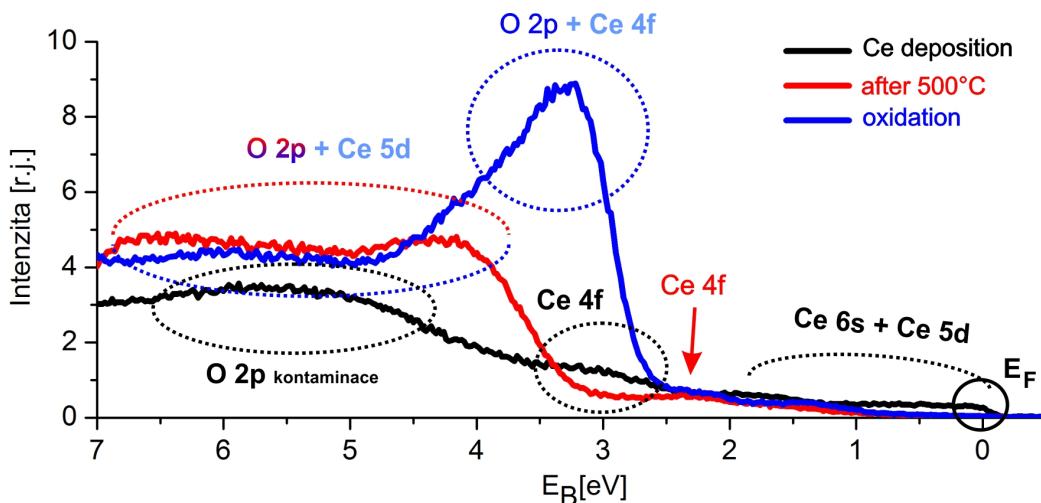


Obrázek 3.34: ARUPS spektra vrstvy CeO_x připravené depozicí ceru na čistý substrát Cu(110) a) po přípravě, b) po ohřevu na 500 °C, c) po oxidaci na CeO_2 a d) po 30-minutovém ohřevu na 500 °C v kyslíkové atmosféře naměřená v krystalografickém směru Cu[1-10]. V obrázku jsou vyznačené význačné body Cu(110).



Obrázek 3.35: ARUPS spektra vrstvy CeO_x připravené depozicí ceru na čistý substrát Cu(110) a) po přípravě, b) po ohřevu na 500 °C, c) po oxidaci na CeO_2 a d) po 30-minutovém ohřevu na 500 °C v kyslíkové atmosféře naměřená v krystalografickém směru Cu[001]. V obrázku jsou vyznačené význačné body Cu(110).

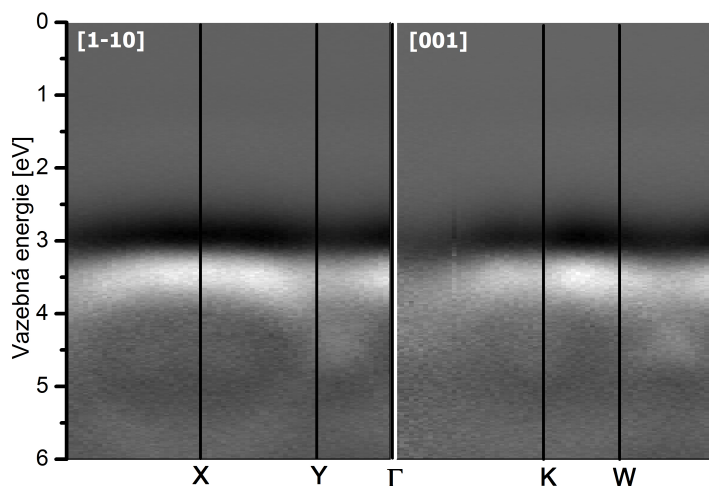
Neuspořádanost vrstvy pozorovaná na difraktogramech se projevuje i na pásové struktuře vrstvy - ačkoli je zde vidět vznik pásů, jsou značně široké (až 0,5 eV) a jejich disperze není patrná. Nicméně je zřejmé, že vrstva je spojitá, neboť nejsou vidět pásy měděného substrátu (ve směru Cu[1-10] v bodě X na energiích 2,5 - 3,0 eV a ve směru Cu[001] v bodě K na 2,5 eV). Na UPS spektru vrstvy oxidu ceru po její přípravě je vidět ostrá Fermiho hrana, jejíž existence ukazuje na kovový charakter vrstvy. Na ARUPS spektrech je při bližším pohledu tato hrana vidět také (část a)). Po ohřevu této vrstvy, kdy dochází k její částečné oxidaci na Ce_2O_3 , tato hrana mizí (část b)). Velmi slabé pásy na energiích 2,0 - 2,5 eV (lépe vidět na UPS než na ARUPS spektrech), které se objevují na spektru vrstvy po přípravě a po jejím ohřevu bez kyslíku (části a) a b)) jsou Ce 4f pásy [115], na energiích kolem 4,0 - 5,0 eV se vyskytují O 2p pásy Ce_2O_3 [116], což odpovídá chemickému stavu vrstvy změřenému metodou XPS. Jakmile dojde ke změně stechiometrie vrstvy na CeO_2 (části c) a d)), začnou se navíc na vazebných energiích 3,5 - 4,0 eV objevovat výrazné O 2p pásy hybridizované s Ce 4f a Ce 5d hladinami [117]. Po ohřevu vrstvy na 500 °C po dobu 30 minut došlo k vytvoření "činkové" difrakce. Ačkoli se na ARUPS spektrech začíná objevovat disperze, stále ještě není tak výrazná, jakou bychom očekávaly u dobře uspořádané vrstvy CeO_2 . Pravděpodobně tedy došlo ke zlepšení struktury vrstvy pouze na jejím povrchu, ale díky tloušťce a typu přípravy vrstvy je tato vrstva v objemu stále nedostatečně uspořádaná.



Obrázek 3.36: UPS spektra vrstvy CeO_x připravené depozicí ceru na čistý substrát $\text{Cu}(110)$ po přípravě (černá), ohřevu na 500°C (červená) a oxidaci na CeO_2 (modrá). Ve spektrech jsou vyznačeny jednotlivé elektronové hladiny (čárkovaně) a Fermiho mez viditelná u vrstvy kovového ceru (černá kružnice).

Ve druhém experimentu byla vrstva oxidu ceru připravena reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře. Vrstva byla 7 ML tlustá, chemicky ve stavu CeO_2 a dávala hexagonální difraktogramy s náznaky "činkové" struktury. Po jejím ohřevu v kyslíkové atmosféře na teplotu 500°C se její chemický stav nezměnil, ale došlo k vytvoření "činkové" difrakce. Vrstva je tedy dobře uspořádaná. Pásová struktura vrstvy oxidu ceru po ohřevu na 500°C změřená v krystalografických směrech $\text{Cu}[1-10]$ a $\text{Cu}[001]$ je ukázána na *Obrázku 3.37*. Zde je na rozdíl od předchozí vrstvy výraznější disperze pásů, nicméně rozlišení není příliš dobré. Pro lepší rozlišení by bylo potřeba použít synchrotronní záření - polarizované, monochromatické a s menší pološířkou čáry. Na energiích 3,5 - 4,5 eV jsou zřetelné hybridizované pásy $\text{Ce } 4f + \text{O } 2p$ a na vyšších vazebných energiích kolem 5 - 6 eV $\text{Ce } 5d + \text{O } 2p$ pásy. Pásová struktura odpovídá vzniku stechiometrie CeO_2 . UPS spektrum této vrstvy vypadá naprosto stejně jako spektrum první vrstvy po její oxidaci a ohřevu, proto není uvedeno.

Protože je u vicinálních (vysokoindexových) povrchů často pozorováno štěpení povrchového stavu [37], byla napařováním "kovového" ceru na $\text{Cu}(110)$ připravena ještě tenká (1,7 ML) vrstva CeO_x , na které jsme se snažili tento jev pozorovat. Na této vrstvě bylo po přípravě a po jejím ohřevu na 500°C proměřeno ARUPS spektrum. Ačkoli na těchto spektrech byly patrné pásy měděného substrátu, povrchový pás $\text{Cu}(110)$ pozorován nebyl. Kromě pásů měděného substrátu vypadá spektrum této vrstvy naprosto identicky jako pro tlustou vrstvu. Bohužel se při měření těchto spekter objevily experimentální výpadky, proto tato spektra v této práci neuvádím. Každopádně nepřítomnost povrchového pásu je možné vysvětlit dvěma způsoby. Buď na rozhraní mědi a oxidu ceru vzniká vrstva oxidu mědi, kde potom, jak už bylo řečeno v části zabývající se oxidací měděného substrátu, dochází k posuvu povrchového pásu nad Fermiho mez. Anebo může docházet k přenosu náboje mezi mědí a oxidem ceru a tím k vyprázdnění povrchového pásu $\text{Cu}(110)$.



Obrázek 3.37: ARUPS spektrum vrstvy CeO_2 připravené reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře na substrát $\text{Cu}(110)$ po jejím ohřevu na $500\text{ }^\circ\text{C}$ naměřené v krystalografickém směru $\text{Cu}[1-10]$ (vlevo) a $\text{Cu}[001]$ (vpravo). V obrázku jsou vyznačené význačné body $\text{Cu}(110)$.

3.3.7 Shrnutí a diskuze

Vrstvy oxidu ceru byly na monokrystalu $\text{Cu}(110)$ připravovány třemi různými způsoby - napařováním kovového ceru na kyslíkem předexponovaný povrch $\text{Cu}(110)$ nebo na čistý povrch $\text{Cu}(110)$ a následnou oxidací anebo reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře.

Reaktivním napařováním ceru vznikají vrstvy, které jsou chemicky ve stavu CeO_2 a mohou mít tloušťku i více než 10 ML. Tyto vrstvy jsou díky přítomnosti dostatečného množství kyslíku během jejich přípravy uspořádané. Pokud chceme vrstvy redukovat, ale zároveň zachovat jejich dobré uspořádání, je možné na ně nadeponovat kovový cer a zahřát celý systém na teplotu $600\text{ }^\circ\text{C}$. Díky difuzi kyslíku z oblasti CeO_2 do kovového ceru dojde k redukci původní vrstvy. Tímto způsobem je možné měnit stechiometrii vrstvy spojitě od CeO_2 přes mezifáze Ce_7O_{12} a Ce_3O_5 až do stavu Ce_2O_3 . Tyto jednotlivé struktury vytvářejí uspořádané kyslíkové vakance a způsobují vznik difrakčních obrazců, které vztaheno k difraktogramu CeO_2 , tvoří rekonstrukce $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19,1$, (3×3) a (4×4) . Dochází tak k přechodu CeO_2 do $c\text{-Ce}_2\text{O}_3$. Postupnou expozicí vrstvy kyslíkem je možné ji znovu oxidovat a reverzibilně projít všechny výše zmíněné fáze CeO_x . Analogické chování vrstev oxidu ceru bylo již pozorováno na substrátech $\text{Cu}(111)$ a $\text{Ru}(0001)$ [28, 30] a také přímo na krystalech CeO_x [49], až do současnosti ovšem nebylo potvrzeno na žádném substrátu, který by nevykazoval 6-četnou symetrii, která by mohla napomáhat stabilizaci těchto vrstev.

Při změně chemického stavu tlustých vrstev bylo potřeba být opatrný a, především při současné oxidaci a ohřevu vrstvy, navyšovat kyslíkovou expozici pomalu, aby nedocházelo vlivem vysokého pnutí ve vrstvě k jejímu trhání.

Při přípravě tenkých redukováných vrstev oxidu ceru je značně obtížné přesně korigovat stechiometrii těchto vrstev. Cer je značně reaktivní prvek, který se velmi snadno oxiduje. Ačkoli bylo cerové pařídlo odplyňováno, nebylo možné získat čistý

kovový cer. K získání kovového ceru by muselo být pařidlo odplyňováno po dobu několika dní a během té doby by mohlo dojít k jeho vyčerpání. Dalším problémem je napouštění komory, ve které se nachází cerové pařidlo, kyslíkem během oxidací vrstev. Tak potom dochází k opětovné oxidaci ceru v pařidle. Napařováním "kovového" ceru byla tedy připravována vrstva, která byla kombinací kovového ceru a redukováného oxidu ceru Ce_2O_3 , přičemž poměr těchto složek se lišil podle historie cerového pařidla a experimentů probíhajících v aparatuře. Pokud byl cer napařován na čistý substrát, vznikaly neuspořádané vrstvy $Ce_2O_3 + Ce$. Vrstvy připravené na povrchu Cu(110) pokrytém kyslíkem byly po své přípravě již lépe uspořádané díky vlivu kyslíku na mobilitu cerových atomů a v chemickém stavu Ce_2O_3 . Chemický stav těchto tenkých vrstev je možné spojitě měnit až do stavu CeO_2 kyslíkovou expozicí.

Na vzorcích, kde byly připraveny tenké nespojitě vrstvy oxidu ceru je po expozici kyslíkem pozorována oxidace měděného substrátu. Bylo zjištěno, že přítomnost vrstev oxidu ceru na měděném substrátu způsobuje větší oxidaci tohoto substrátu a při expozicích a tlaku kyslíku, kdy na čistém substrátu Cu(110), vzniká kyslíková rekonstrukce $O(2 \times 1)$ je pozorována $Oc(6 \times 2)$. V aparatuře LEEM byl tento jev pozorován po expozici ostrůvkové vrstvy připravené depozicí ceru na předoxidovaný substrát Cu(110) kyslíkem při teplotě vzorku $625^\circ C$. V aparatuře LEED byla zase stejně připravená vrstva oxidu ceru exponována 1000 L kyslíku při teplotě $600^\circ C$. V aparatuře LEEM byla tvorba kyslíkové rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$ pozorována v reálném čase, v aparatuře LEED po zchlazení vzorku na teplotu $100^\circ C$. Jev, kdy přítomnost oxidu ceru na vzorku pomáhá oxidaci substrátu se nazývá spill-over a do této chvíle nebyl nikdy pozorován v reálném čase. Není přesně jasné, jakým způsobem pomáhá oxid ceru mědi ve svém okolí se oxidovat. Je možné, že na substrátu Cu(110) dochází ke stejnému chování jako bylo vypočítáno DFT teorií pro Cu(111) [45], tedy k přenosu náboje na rozhraní CeO_2 -Cu z mědi do vrstvy oxidu ceru a tím ke vzniku iontů Ce^{3+} , které disociují molekuly O_2 . Vzniklý atomární kyslík difunduje na měděný substrát v okolí ostrůvků oxidu ceru a tak dochází k oxidaci mědi. Další možností je, že na rozhraní měď-oxid ceru dochází k vzájemné interakci, která vede ke vzniku silnější vazby kyslíku s měděným substrátem a rekonstrukce $Oc(6 \times 2)$ je tak stabilnější do vyšších teplot. Je také možné, že se uplatňují oba zmíněné jevy.

Ať už byla stechiometrie vrstev oxidu ceru jakákoli od CeO_2 do Ce_2O_3 , po ohřevu na teploty vyšší než $500^\circ C$ dospěl vždy systém do stavu termodynamické rovnováhy a vrstvy na povrchu substrátu rostly tzv. Carpet-like růstem. Znamená to, že se chovají jako "koberec" na schodovité struktuře substrátu. Vrstvy tenké 1 ML se ohýbají a na schodech se vlní, zatímco na terasách přilínají k substrátu. Tlustší vrstvy (2 ML a více) už se substrátu nepřizpůsobují. Vrstva CeO_x je rovná (nezvlněná), a aby mohla růst na schodovitěm substrátu, je naklopená o úhel $3,3^\circ$ vzhledem k substrátu Cu(110). Tento jev ukazuje na silnou interakci mezi atomy vrstvy oxidu ceru, mnohem silnější než mezi atomy ceru a mědi. Dalším jevem, který jsme pozorovali, bylo přeuspořádávání měděného substrátu na rozhraní měď-oxid ceru, kde docházelo ke vzniku fazet Cu (13 13 1) s pravidelnou délkou teras $23,5 \text{ \AA}$. Dochází tak ke vzniku vysokoindexové (tzv. vicinální) roviny. Rovina Cu(110) je díky své "otevřené" struktuře vysoce reaktivní. Existují studie zkoumající tvorbu fazet na tomto substrátu vlivem adsorbce plynů a složitých biomolekul [31] - [33], do této chvíle však nebyl podobný jev popsán

pro depozici oxidů kovů. Periodicita schodů substrátu je dána koincencí objemové mřížové konstanty mědi (3,61 Å) a lehce perturbované mřížové konstanty oxidu ceru (3,87 Å). Parametr koincidence je 1,5 ve směru Cu[1-10] a 1,9 ve směru Cu[001]. Mřížový parametr oxidu ceru byl určen z LEEDu jako $3,87 \pm 0,05$ Å.

Aby mohlo dojít k přeuspořádání systému, tak, jak je pozorován, musí dojít k velkému transportu atomů, který je kineticky limitovaný a je třeba ho teplotně aktivovat. V našem případě to bylo ohřevem na teploty vyšší než 500 °C. Nicméně vznik fazet na substrátu Cu(110) se nedá vysvětlit pouze tepelně-aktivovaným hrubnutím povrchu a spontánním vytvářením schodů, neboť k tomu je potřeba mnohem vyšší teplota - řádově kolem 730 °C [118–120]. Tato teplota se dá ovšem snížit přítomností vhodného adsorbátu skrz interakci adsorbát-substrát, případně i interakcí adsorbát-adsorbát [121]. V našem případě se jako takový adsorbát chová vrsta oxidu ceru. Proto pozorujeme při teplotě 500 °C přeuspořádání mědi pouze v oblastech pokrytých touto vrstvou, zatímco v místech, kde je substrát odkrytý, toto hrubnutí pozorováno není. To, že jsou ostrůvky oxidu ceru prodloužené ve směru Cu[1-10] je dáno anizotropií měděného substrátu. Dle literatury je při odpovídající teplotě pravděpodobnost vytvoření schodu ve směru Cu[1-10] poloviční než ve směru Cu[001] [122].

To, že je Carpet-like růst vrstvy oxidu ceru v kombinaci s vytvářením fazet Cu(13 13 1) ustáleným stavem systému, ke kterému dochází v termodynamické rovnováze, bylo ověřeno ohřevem celého systému na teplotu 700 °C, kdy nebyly pozorovány žádné kvalitativní změny. Navíc zde není žádná závislost na způsobu přípravy vrstev, kyslíkové expozici a stechiometrii vrstvy. Bylo také potvrzeno, že připárováním oxidu ceru k 1 ML tenké vrstvě, která kopíruje schodovitý měděný substrát, dojde ke vzniku tlusté rovné vrstvy CeO₂, která se naklápí o úhel 3,3 °. Pravděpodobně je tedy pozorované uspořádání celého systému energeticky nejvýhodnější. Růst Carpet-like je charakteristický slabou interakcí mezi adsorbátem a substrátem, což způsobuje, že na měděných schodech dochází pouze k malé distorzi mříže oxidu ceru. Podobné chování vrstvy oxidu ceru bylo pozorováno na Ru(0001) [123].

Vznik Carpet-like růstu vrstev oxidu ceru pomáhá vysvětlit obrazce pozorované metodou LEED, kde dochází k rozštěpu stop na "činky", někdy se středovou stopou a někdy bez ní. Středové stopy tvořící hexagonální difraktogram odpovídající kubickému CeO_x(111) se objevují u tenkých vrstev oxidu ceru. Jsou tvořené oblastmi, kde deponovaná vrstva těsně přilíná k terasám substrátu. Rozštěpené body jsou tvořené naklopenými tlustými vrstvami CeO_x. Náklon těchto vrstev je daný úhlem mezi rovinami Cu(110) a Cu(13 13 1), což je 3,3 °. Protože vznikají na povrchu 2 domény (náklon $\pm 3,3$ °), pozorujeme rozštěp difrakčních bodů ve směru Cu[001] na obě strany.

Na LEED obrazcích vrstev oxidu ceru před ohřevem nebo po ohřevu na teploty nižší než je třeba k tomu, aby vrstva dospěla do termodynamické rovnováhy, můžeme v některých případech pozorovat vznik čar ve směru Cu[001]. To je pravděpodobně dáno náhodným rozložením malých ostrůvků na substrátu v tomto směru, kdy jsou některé ostrůvky vůči sobě ve fázi a jiné v protifázi vzhledem k difrakci. S rostoucí tloušťkou vrstvy a jejím ohřevem se zvětšuje velikost ostrůvků a oblast vzorku, ve které jsou ostrůvky navzájem ve fázi, je větší než koherenční délka svazku.

Specifická struktura CeO_x/Cu(110) by dle teorie vicinálních povrchů [37] měla

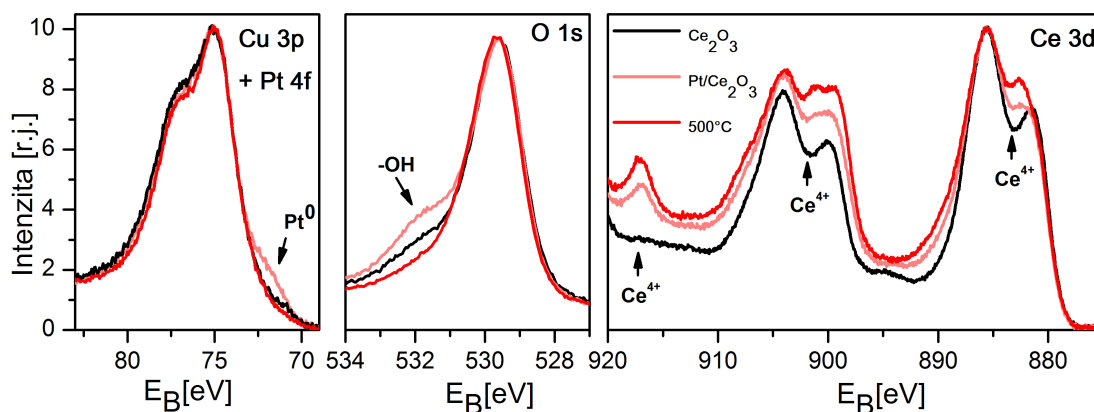
způsobit modifikaci elektronové struktury na rozhraní měď-oxid ceru. Díky odlišné vazebné energii oxidu ceru v místech, kde se na substrátu pod vrstvou vyskytuje schod, by mělo dojít k vytvoření specifických adsorpčních pozic. Z tohoto pohledu jsou zajímavé především vrstvy tenké 1 ML, u kterých je výskyt perturbovaných oblastí periodický. Dalším elektronickým efektem, který byl na tomto systému očekáván byla změna elektronové struktury měděného substrátu vlivem efektu supermříže dané periodicitou měděných schodů. Např. bylo očekáváno stěpení povrchového stavu Cu(110). Bohužel žádný z těchto jevů nebyl pozorován. Především to bylo dáno špatnou experimentální dosažitelností vhodného systému. K pozorování výše uvedených jevů by bylo ideální získat vrstvu oxidu ceru, která by byla přesně 1 ML tlustá a plně pokrývala substrát Cu(110). Když je vrstva oxidu ceru tenká, není spojitá a signály z nepokryté mědi jsou vůči těm z mědi perturbované příliš velké a změny elektronové struktury nejsou pozorovatelné. Tenké vrstvy oxidu ceru jsou také často neuspořádané vlivem malého množství kyslíku přítomného v aparatuře během jejich přípravy. Když jsou připraveny tlustší vrstvy CeO_x, je naopak signál z mědi příliš malý a ztrácí se v signálu oxidu ceru. To, že po depozici oxidu ceru nebyl pozorován povrchový pás Cu(110) je nicméně možné také vysvětlit existencí měděného oxidu na rozhraní měď-oxid ceru vedoucí k posuvu pásu nad Fermiho mez nebo přenosem náboje mezi těmito dvěma materiály, který vede k vyprázdnění tohoto pásu. Závěrem je tedy možné říct, že použité experimentální metody jsou nedostatečné k pozorování drobných změn v pásové struktuře CeO_x/Cu(110). Jako ideální metoda se jeví např. nano-ARPES, kterou by bylo možné změřit pásovou strukturu přeuspořádaného substrátu Cu(110) přímo z oblasti pod jednotlivými 1ML tlustými ostrůvky CeO_x.

Každopádně je ale struktura systému CeO_x/Cu(110) jedinečná a její predikované elektronické vlastnosti mohou být zajímavé ke studiu adsorpcí plynů a jejich chemických reakcí, případně ke studiu interakce tohoto systému s atomy katalyticky zajímavých kovů.

3.4 Interakce vrstev CeO_x/Cu (110) s platinou

Vrstvy popsané v předchozí kapitole jsou dobře charakterizované a mohou tedy fungovat jako modelový systém ke studiu depozice kovových atomů. V této kapitole jsou popsány experimenty zkoumající interakci platinových atomů se substrátem $\text{CeO}_x/\text{Cu}(110)$. Platina byla na vzorek deponována in-situ ve zbytkové atmosféře vakuovým napařováním ze zdroje MEBES s platinovým drátem od firmy Alfa Aesar o průměru 1 mm a deklarovanou čistotou 99,997 %.

Nejdříve proběhl experiment, kdy byly platinové atomy deponovány na vrstvu oxidu ceru s tloušťkou 2,5 ML připravovanou napařováním ceru na kyslíkem předexponovaný povrch a vyžíhanou na 500 °C, tak, aby došlo k jejímu přeuspořádání a vytvoření "činkové" difrakce. Vrstva je chemicky ve stavu Ce_2O_3 . Jak se ukázalo, u této vrstvy je značně složitá analýza chemického stavu platiny neboť v oblasti, kde se vyskytují Pt 4f píky (pro kov 71,0 a 74,0 eV), se nachází také Cu 3p píky (75,0 a 77,0 eV) [68] a vrstva oxidu ceru připravovaná tímto způsobem není dostatečně tlustá, aby nebyly píky mědi na XPS spektrech vidět. Tloušťka následně deponované platinové vrstvy byla spočítána na 0,9 ML. Na *Obrázku 3.38* je uveden vývoj Cu 3p + Pt 4f, O 1s a Ce 3d spekter systému $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Cu}(110)$ po depozici platinových atomů na povrch Cu(110) a po ohřevu na teplotu 500 °C. Jak je na spektru vidět, po depozici je platina v kovovém stavu. To je nejspíš dáno vytvářením kovových platinových klastrů, což je na povrchu CeO_x běžně pozorovaný jev [124]. Ohřev vrstvy na 500 °C způsobí výrazný úbytek píky odpovídajícího Pt^0 . Pravděpodobně dochází k difuzi platiny do měděného substrátu.

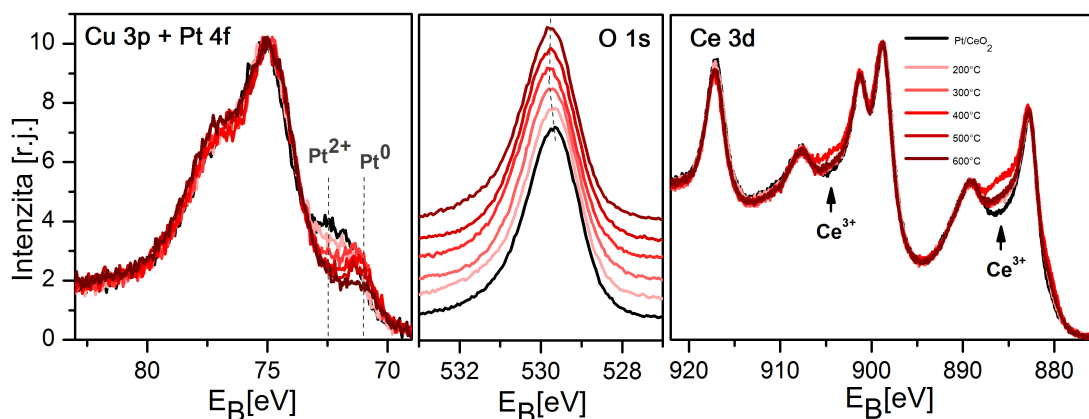


Obrázek 3.38: XPS spektra hladin Cu 3p a Pt 4f (vlevo), O 1s (uprostřed) a Ce 3d (vpravo) 2,5 ML tlusté vrstvy Ce_2O_3 připravené napařováním ceru na kyslíkem předexponovaný substrát Cu(110) před depozicí platiny (černá), po depozici 0,9 ML platiny (růžová) a po ohřevu tohoto systému na 500 °C (červená). Spektra jsou normována na maximum.

Na O 2p spektru byly po depozici platiny přítomny -OH skupiny [113], které po ohřevu vrstvy mizí. Pravděpodobně došlo k jejich adsorpci na povrch během odplynění platinového pařidla, případně nebylo toto pařidlo dostatečně odplyněno. Žádné další změny na kyslíkových spektrech pozorovány nejsou. Není tedy pozorován vznik oxidů platiny. Na Ce 3d spektrech je vidět postupná oxidace vrstvy ceru. To nejspíš souvisí s adsorpcí -OH skupin, které následně způsobují oxidaci

vrstvy. Ohřev poté pomáhá migraci kyslíku vrstvou a ta se dále oxiduje. Bylo tedy zjištěno, že depozice téměř 1 ML platiny na povrch modelového systému $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Cu}(110)$ způsobuje vznik kovových platinových klastrů, které s vrstvou oxidu ceru nijak výrazně neinteragují. To je nejspíš dáno tím, že vrstva oxidu je příliš tenká a naopak množství deponované platiny příliš velké. Také vzhledem k tomu, že byla vrstva CeO_x redukována již před depozicí platiny, nemohla platina způsobit další redukci této vrstvy. Po ohřevu vrstvy na $500\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k difuzi platinových atomů do měděného substrátu, což je na systémech Pt-Cu často pozorovaný jev [125].

Jako další modelový systém byla připravena reaktivním napařováním v kyslíkové atmosféře 9 ML tlustá vrstva CeO_2 . Tato vrstva byla po přípravě žhána na $500\text{ }^\circ\text{C}$, až došlo k vytvoření "činkové" difrakce. Na tento systém byla poté deponována platina. Tloušťka platinové vrstvy je 0,2 ML. Taková malá koncentrace platiny byla připravena záměrně, neboť jsme usilovali o co největší disperzi platinových atomů ve vrstvě. Tloušťka vrstvy CeO_2 byla v tomto případě natolik velká, že vrstva byla spojitá a ani ohřev na $600\text{ }^\circ\text{C}$ nezpůsobil difuzi platiny do substrátu.

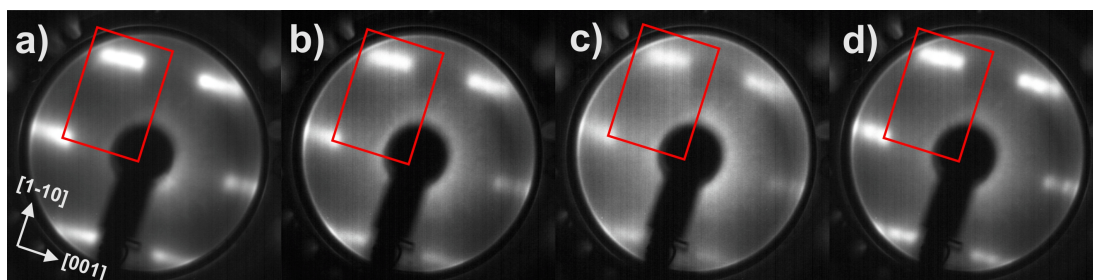


Obrázek 3.39: XPS spektra hladin Cu 3p a Pt 4f (vlevo), O 1s (uprostřed) a Ce 3d (vpravo) 9 ML tlusté vrstvy CeO_2 připravené reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře na substrát Cu(110) po depozici 0,2 ML platiny (černá) a po ohřevu systému na teploty 200 až $600\text{ }^\circ\text{C}$ (od růžové po tmavě červenou). Spektra hladin Cu 3p + Pt 4f a Ce 3d jsou normována na maximum.

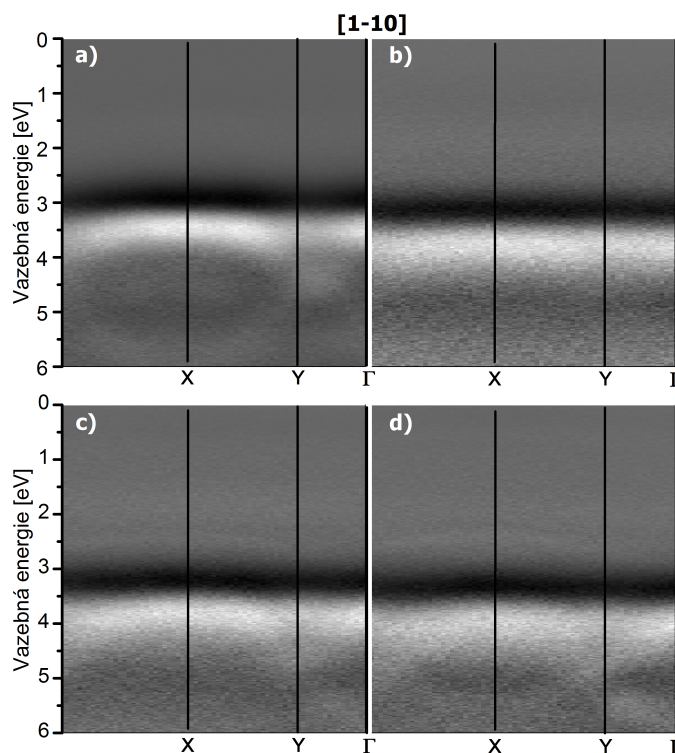
Chování systému z hlediska chemického složení je ukázáno na *Obrázku 3.39*. Po depozici platiny byla cerová vrstva stále ve stavu CeO_2 . Platina byla po depozici v iontovém stavu Pt^{2+} [47], to ukazuje na její disperzi v cerové vrstvě. S rostoucí teplotou substrátu byla platině umožněna migrace a začalo docházet k jejímu shlukování a nárůstu kovového stavu. Již ohřev na $200\text{ }^\circ\text{C}$ způsobil změnu chemického stavu vrstvy oxidu ceru - redukci vlivem přítomnosti platinových atomů. S rostoucím ohřevem vrstvy se zvyšuje její redukce. Při ohřevu na teploty vyšší než $500\text{ }^\circ\text{C}$ je ovšem pozorována zpětná oxidace vrstvy. Pravděpodobně dochází za nižších teplot k shlukování atomů platiny v menší klastry. Do té doby jsou atomy ve vrstvě dispergované, zůstávají v okolí schodů a nečistot na povrchu a tak neinteragují výrazně s atomy ceru na terasách [126]. Ve chvíli, kdy se začnou atomy shlukovat, začne probíhat interakce s atomy ceru a dochází k přenosu náboje mezi platinou a cerem a vrstva oxidu ceru je pak elektronicky ve stavu Ce^{3+} .

Při vyšších teplotách se potom vytvářejí velké klastry platiny, dochází ke snížení plochy, kterou tento kov pokrývá, a tím ke snížení množství atomů ceru, které s platinou interagují, což je pozorováno jako částečná oxidace vrstvy.

Difraktogramy vrstvy oxidu ceru po depozici platiny (viz. *Obrázek 3.40*) se nijak výrazně neliší od těch získaných před její depozicí. Po ohřevu systému na teploty 200 - 400 °C došlo k mírnému zhoršení kontrastu difrakčních bodů, což ukazuje na náhodné rozložení platinových klastrů na povrchu. Po ohřevu nad teplotou 500 °C se difrakční body vylepšují, což si vysvětlujeme shlukováním platiny ve větší klastry a tím k odkrývání stále větších oblastí uspořádané vrstvy CeO_x .



Obrázek 3.40: LEED obrazce 9 ML tlusté vrstvy CeO_2 a) před depozicí Pt, b) po depozici 0,2 ML Pt, po ohřevu na c) 400 a d) 600 °C. Energie primárních elektronů je 33 eV. Červeně je vyznačena mříž $\text{Cu}(110)$.

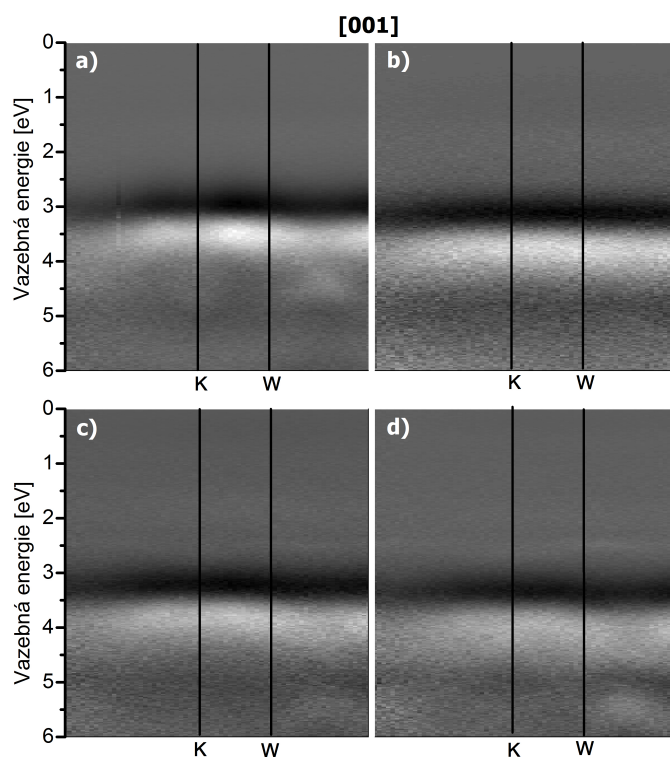


Obrázek 3.41: ARUPS spektra vrstvy CeO_x připravené reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře na $\text{Cu}(110)$ a) před depozicí Pt, b) po depozici 0,2 ML Pt, po ohřevu na c) 450 a d) 600 °C naměřená v krystalografickém směru $\text{Cu}[1-10]$. V obrázku jsou vyznačeny význačné body $\text{Cu}(110)$.

Na *Obrázcích 3.41 a 3.42* jsou uvedena ARUPS spektra vrstvy CeO_2 před a po depozici platiny a po ohřevu tohoto systému na 450 a 600 °C naměřená v krystalografických směrech $\text{Cu}[1-10]$ a $\text{Cu}[001]$.

Na spektrech je vidět, že po depozici platiny dochází ke ztrátě disperze elektronových pásů oxidu ceru. Je to pravděpodobně dáno tím, že rozložení platiny ve vrstvě je homogenní, ale ne symetrické, a ničí tak uspořádání vrstvy CeO_x . S ohřevem systému, která, jak již víme, způsobuje vznik klastrů kovové platiny, se disperze pásů oxidu ceru zase vrací. Je to pravděpodobně zlepšením uspořádanosti celého systému. Již po depozici platiny je znatelný posuv celé pásové struktury CeO_x směrem od Fermiho meze. S ohřevem vrstvy se tento posuv ještě zvětšuje, až je po ohřevu vrstvy na 600 °C téměř 0,5 eV oproti čistému CeO_2 . Tento jev je možné vysvětlit tím, že platinové atomy přináší do vrstvy elektrony navíc, které potom způsobují změnu výstupní práce vzorku. Přítomnost platinových atomů ve vrstvě oxidu ceru tedy ovlivňuje elektronovou strukturu této vrstvy.

Pásky, které se objevují po ohřevu vrstvy na energii 2,5 eV jsou satelity UV lampy.

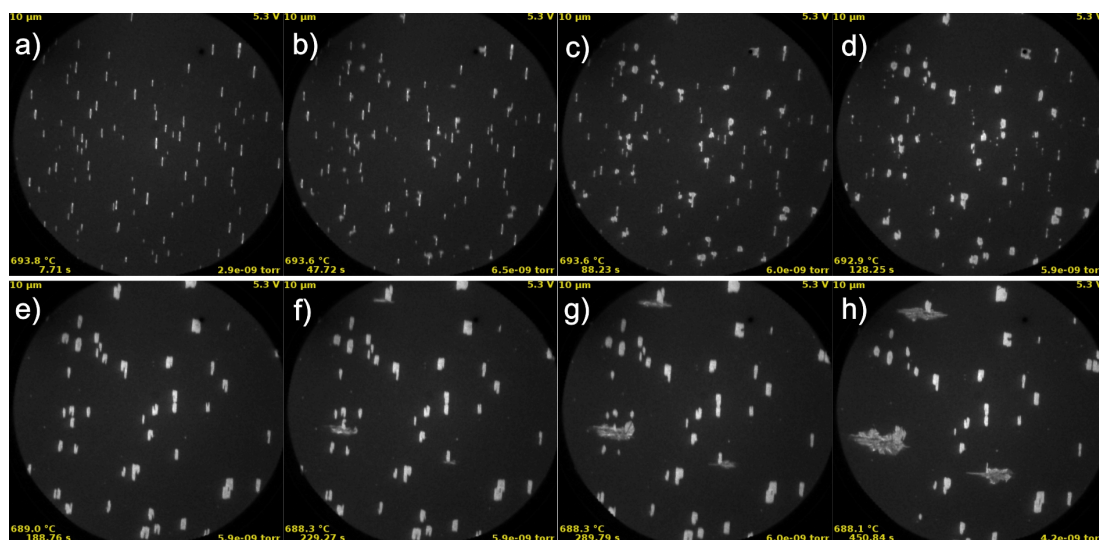


Obrázek 3.42: ARUPS spektra vrstvy CeO_x připravené reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře na $\text{Cu}(110)$ a) před depozicí Pt, b) po depozici 0,2 ML Pt, po ohřevu na c) 450 a d) 600 °C naměřená v krystalografickém směru $\text{Cu}[001]$. V obrázku jsou vyznačené význačné body $\text{Cu}(110)$.

3.5 Vysokoteplotní růst vrstev CeO_x/Cu (110)

Vzhledem k tomu, že metoda LEEM umožňuje pozorování struktury vrstev v reálném čase během ohřevu vzorku, je možné tuto metodu použít k bezpečné přípravě vrstev za teplot substrátu blízkých se jeho teplotě tání. Tání substrátu totiž předchází pohyb a rozpíjení schodů pozorovatelné touto metodou. Bod tání pro měď je $1083\text{ }^\circ\text{C}$ [127].

V této kapitole je popsána příprava vrstev oxidu ceru na povrchu $\text{Cu}(110)$ za teploty substrátu $700\text{ }^\circ\text{C}$. Nejdříve byl substrát v kyslíkové atmosféře $7 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$ zahřán na teplotu $660\text{ }^\circ\text{C}$. Dle LEEDu došlo k vytvoření čisté kyslíkové rekonstrukce $\text{O}(2 \times 1)$, což jsme očekávali. Poté byl vzorek již ve zbytkové atmosféře zahřán na teplotu $700\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě je pozorován tak výrazný pohyb měděných schodů, až nakonec dochází k úplné ztrátě kontrastu. Jediné, co je na vzorku možné pozorovat jsou tenké protáhlé bílé ostrůvky (viz. *Obrázek 3.39* - část a)), které se na povrchu vzorku začaly objevovat již po jeho ohřevu na teploty vyšší než $500\text{ }^\circ\text{C}$. Dle kontrastu se jedná o ostrůvky oxidu ceru. Pravděpodobně cer, který difundoval do měděného substrátu během některého z předchozích experimentů provedených na tomto monokrystalu $\text{Cu}(110)$, segregoval na povrchu substrátu zvýšením jeho teploty a přítomností kyslíkových atomů, což je jev, který byl popsán již v kapitole zabývající se čištěním substrátu $\text{Cu}(110)$. Z nedostatku experimentálního času bohužel nebylo možné provést další čištění substrátu a tak byl tento systém brán jako výchozí pozice pro další depozici cerových atomů.

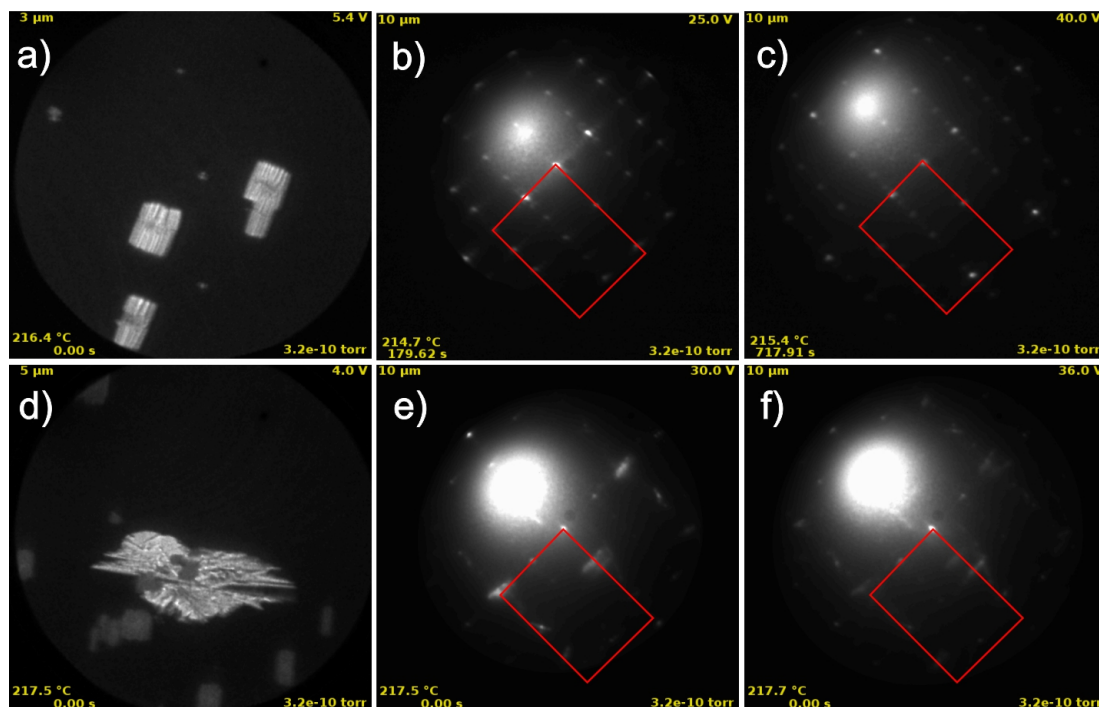


Obrázek 3.43: LEEM obrázky a) povrchu monokrystalu $\text{Cu}(110)$ pokrytého kyslíkovou rekonstrukcí $\text{O}(2 \times 1)$ b-h) během depozice ceru ve zbytkové atmosféře při teplotě substrátu $700\text{ }^\circ\text{C}$. Průměr zorného pole LEEM obrázků je $10\text{ }\mu\text{m}$. Energie primárních elektronů v LEEMu byla $5,3\text{ eV}$.

Na tento systém byl ve zbytkové atmosféře ($4 - 9 \cdot 10^{-7}\text{ Pa}$) deponován při teplotě substrátu $700\text{ }^\circ\text{C}$ cer. Celý průběh depozice byl pozorován v reálném čase metodou LEEM (viz. *Obrázek 3.39* - části b - h)). Během počáteční fáze depozice fungují podlouhlé ostrůvky CeO_x jako nukleační centra a nově deponovaný cer se k nim připojuje (část b) a c)). Poté se začnou některé ostrůvky zvětšovat a vytvářet obdélníkový tvar, jiné, menší ostrůvky, mizí a připojují se k větším

ostrůvkům (d)) až je celý povrch pokryt obdélníkovými ostrůvkami (e)). Další de-
 pozicí ceru dochází k výraznému rozšiřování některých, původně obdélníkových,
 ostrůvků a vytváření velkých ostrůvků s nepravidelnou, dendritickou strukturou
 (f - h)). Ostatní ostrůvky v okolí jsou těmito dendrity pohlcovány.

Poté vzorek chladl ve zbytkové atmosféře na teplotu 200 °C. Dle metody LE-
 EM nedošlo k žádným strukturálním změnám. Abychom zjistili atomární strukturu
 ostrůvků CeO_x vznikajících na povrchu Cu(110), změřili jsme metodou microLE-
 ED difraktogramy z obdélníkových a dendritických oblastí. Detailní obrázky jed-
 notlivých obdélníkových a dendritických ostrůvků spolu s odpovídajícími difrak-
 togramy, jsou uvedeny na *Obrázku 3.44*.

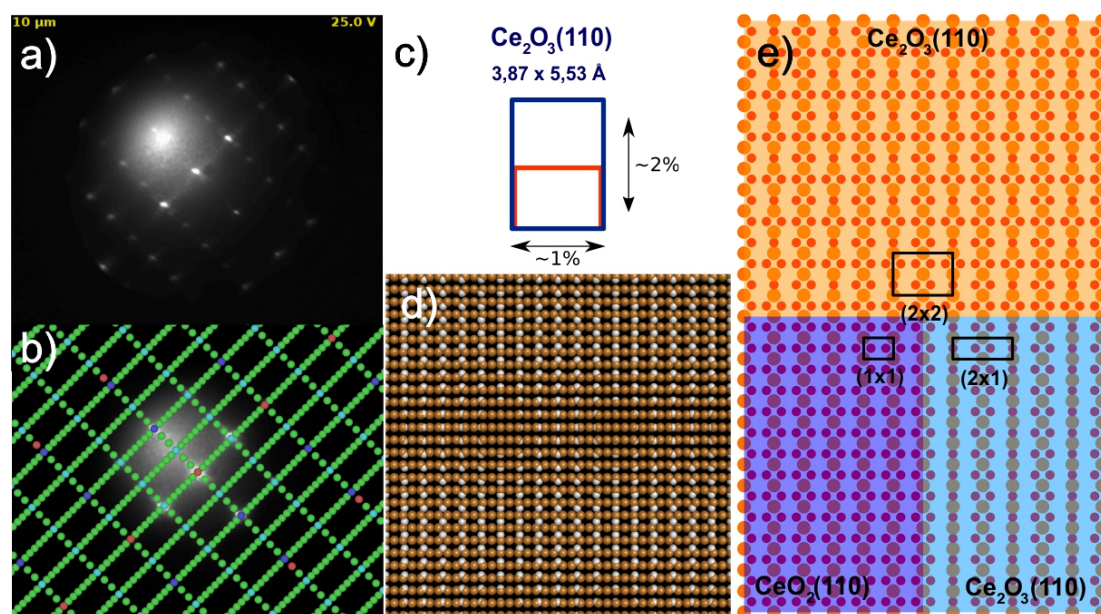


Obrázek 3.44: LEEM obrázky a) obdélníkových a d) dendritických ostrůvků CeO_x
 vznikajících na povrchu Cu(110) de-
 pozicí ceru ve zbytkové atmosféře na substrát
 ohřátý na teplotu 700 °C. LEED difraktogramy b-c) obdélníkových a e-f) dendri-
 tických ostrůvků CeO_x uvedených v a) a d). Základní mříž Cu(110) vyznačena
 červeně. Průměr zorného pole LEEM obrázků je v a) 3 a d) 5 μm . Energie
 primárních elektronů v LEEMu byla v a) 5,4 a d) 4,0 eV. Energie primárních
 elektronů v LEEDu byla v b) 25, c) 40, e) 30 a f) 36 eV.

Na difraktogramu dendritické struktury je zřetelný pohyb bodů a čar s ener-
 gií primárních elektronů, což odpovídá vzniku velkého množství různých fazet.
 Dendritické struktury si vysvětlujeme jako seskupení fazet kovového ceru a sli-
 tiny ceru s mědí, které vzniká v místě defektů substrátu. Přesná analýza těchto
 struktur pouze na základě difrakčních obrazců není kvůli jejich komplikovanosti
 možná.

Zajímavější jsou obdélníkové struktury CeO_x , které vznikají na povrchu Cu(110)
 v počátečních fázích růstu vrstev oxidu ceru. Rozborem difraktogramů jsme na-
 vrhli model této struktury - viz. *Obrázek 3.45*. Strukturálně se jedná o (110) rovinu
 CeO_2 s takovou koncentrací uspořádaných kyslíkových vakancí, že vrstva chemicky
 odpovídá Ce_2O_3 . Naměřené mřížové konstanty jsou 3,87 x 5,53 Å, což sku-

tečně odpovídá rovině (110) ($3,83 \times 5,41 \text{ \AA}$) expandované o 1% ve směru Cu[001] a o 2% ve směru Cu[1-10] vztaženo k objemové hodnotě. Na difraktogramech je vidět vznik tzv. moiré struktury, která vzniká, když jsou hodnoty mřížových parametrů substrátu a deponované vrstvy blízké, ale přesto je mezi nimi určitý rozdíl. V tomto případě je periodičita vrstvy oxidu ceru vůči mědi téměř (1x2) s rozdílem 7% ve směru Cu[001] a 8% ve směru Cu[1-10]. Můžeme tak pozorovat vznik moiré v obou význačných krystalografických směrech mědi. Model moiré struktury je uveden v *Obrázku 3.45* v části d). Pro rovinu $\text{CeO}_x(110)$ je obvyklé relaxovat vytvořením rekonstrukce (2x1) [128–130], kterou na difraktogramech pozorujeme také. Kromě silné rekonstrukce (2x1) se zde vyskytuje slabší rekonstrukce (2x2). Model rekonstrukce (2x1) roviny $\text{Ce}_2\text{O}_3(110)$ a návrh struktury rekonstrukce (2x2) jsou uvedeny v *Obrázku 3.45* v části e). Vzhledem k informační hloubce metody LEED, poukazuje pozorování moiré obrazce na rozhraní měď–oxid ceru na vznik ostrůvků s tloušťkou 1 ML. To, že se jedná o moiré tvořené vrstvou CeO_x a nerekonstruovaným substrátem ukazuje na kovový stav mědi na rozhraní těchto vrstev. Vznik roviny $\text{CeO}_x(110)$ je významným výsledkem, neboť do této doby se na tomto substrátu dařilo připravit pouze rovinu $\text{CeO}_x(111)$ s různou mírou redukce. Schopnost připravit nový typ povrchu CeO_x přináší nové možnosti studia modelových katalyzátorů na bázi vrstev oxidu ceru.



Obrázek 3.45: a) LEED obrázek vrstvy $\text{Ce}_2\text{O}_3(110)$ nadeponované na povrchu Cu(110). Energie primárních elektronů byla 25 eV. b) Rozbor difrakčních stop LEEDu v a) - červeně jsou vyznačeny difrakční body Cu(110), tmavě modře body roviny $\text{Ce}_2\text{O}_3(110)$, světle modře body její rekonstrukce (2x2) a zeleně moiré struktura. c) Naměřené mřížové parametry vrstvy $\text{Ce}_2\text{O}_3(110)$ (modře) spolu s jejich periodicitou vůči substrátu Cu(110) (červeně). d) Atomární model moiré struktury - bíle jsou vyznačeny atomy oxidu ceru a šedě atomy Cu. e) Atomární model vrstvy $\text{CeO}_2(110)$ (fialová), $\text{Ce}_2\text{O}_3(110)$ po její relaxaci vznikem rekonstrukcí (2x1) (modrá) a (2x2) (oranžová).

Okolí ostrůvků, obdélníkových i dendritických, tvoří podle očekávání kyslíková rekonstrukce $\text{O}(2x1)$.

Závěr

V této práci jsme se zabývali přípravou a studiem chemických a elektronických vlastností tenkých vrstev oxidu ceru na povrchu monokrystalu Cu(110). Vrstvy byly připravovány in-situ napařováním a jejich vlastnosti zkoumány metodami fyziky povrchů - fotoelektronovými spektroskopii (XPS, UPS, ARUPS), elektronovou difrakcí (LEED), elektronovou mikroskopií (LEEM) a řádkovacím tunelovým mikroskopem (STM). Kombinace všech těchto metod umožnila získat komplexní informaci o fyzikálně-chemických vlastnostech zkoumaného systému.

V samém úvodu práce byla diskutována čistota použitého substrátu Cu(110). Byl vyvinut a popsán ideální postup na čištění tohoto monokrystalu. Byla proměřena pásová struktura monokrystalu Cu(110). Podařilo se detailně proměřit povrchový stav Cu(110).

V další části práce jsme se zabývali studiem interakce monokrystalu Cu(110) s kyslíkem. Nejprve byla popsána kyslíková expozice substrátu v aparatuře XPS-/LEED/UPS/ARUPS. Souvislou expozicí monokrystalu Cu(110) 1 000 a 50 000 L kyslíku (při tlaku $5 \cdot 10^{-4}$ Pa) byly za pokojové teploty substrátu připraveny kyslíkové rekonstrukce O(2x1) a Oc(6x2). Byla proměřena pásová struktura těchto dvou rekonstrukcí. U obou rekonstrukcí byl pozorován posuv povrchového pásu Cu(110) nad Fermiho mez. V aparatuře LEEM/LEED byla studována vysokoteplotní oxidace substrátu Cu(110). Byl zkoumán vliv teploty a chemického potenciálu kyslíku na vznik jednotlivých kyslíkových rekonstrukcí. Bylo zjištěno, že v tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa vzniká kyslíková rekonstrukce Oc(6x2) pouze v intervalu teplot 500 - 550 °C. Všechny ostatní teploty dávají při tomto tlaku za vznik kyslíkové rekonstrukci O(2x1). Přechody O(2x1) \leftrightarrow Oc(6x2) způsobené změnou teploty vzorku jsou reverzibilní. Prudké zchlazení vzorku na teploty nižší než 250 °C způsobí "zamrznutí" aktuální kyslíkové rekonstrukce. Kyslíková rekonstrukce Oc(6x2) vznikající v tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa přechází při teplotě substrátu 550 °C po zčerpání kyslíku z aparatury na rekonstrukci O(2x1). Tento přechod je také reverzibilní. Byla pozorována "vysokoteplotní" rekonstrukce Oc(6x2) vyznačující se vznikem LEED obrazce s některými difrakčními stopami rozmazanými v krystalografickém směru Cu[001].

Vrstvy oxidu ceru byly na monokrystalu Cu(110) připravovány třemi různými způsoby - depozicí kovového ceru na kyslíkem předexponovaný substrát, depozicí kovového ceru na čistý substrát s následnou oxidací a reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře. Byly popsány rozdíly mezi těmito metodami přípravy.

Stechiometrii vrstev oxidu ceru je možné měnit připařováním kovového ceru s následným ohřevem systému na 600 °C. Byl pozorován souvislý přechod od CeO₂ přes mezifáze Ce₇O₁₂ a Ce₃O₅ až do stavu Ce₂O₃ a zpět postupnou oxidací vzorku. Tyto chemické fáze oxidu ceru se od sebe liší pouze koncentrací kyslíkových vakancí, které, jak se ukazuje, jsou uspořádané a vztaženo k difraktogramu CeO₂ vytvářejí rekonstrukce ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19,1, (3x3) a (4x4). Dochází tak k plynulému přechodu od CeO₂ do c-Ce₂O₃.

Byl pozorován tzv. spill-over, tedy jev, kdy ostrůvky oxidu ceru lokálně zvyšují chemický potenciál kyslíku na povrchu vzorku. V aparatuře LEEM/LEED byl pozorován při teplotě vzorku 625 °C a tlaku kyslíku $7 \cdot 10^{-5}$ Pa vznik kyslíkové rekonstrukce Oc(6x2), která není za daných podmínek na čistém substrátu sta-

bilní.

Pozorovali jsme, že po depozici oxidu ceru na povrch monokrystalu Cu(110) dochází na rozhraní měď-oxid ceru k přeuspořádání substrátu a ke vzniku fazet Cu(13 13 1) vyznačujících se pravidelnou délkou teras 23,5 Å. Periodicita schodů substrátu je dána koincencí mřížových konstant mědi a oxidu ceru.

Nezávisle na stechiometrii vrstev oxidu ceru, po ohřevu na teploty vyšší než 500 °C dospěje systém do stavu termodynamické rovnováhy. Struktura vrstev oxidu ceru se vyznačuje tzv. Carpet-like růstem. Vrstvy oxidu ceru tenké 1 ML na terasách přilínají k substrátu a na schodech se vlní a přizpůsobují se fazetovanému substrátu svým tvarem. Vrstvy tlusté 2 ML a více se už substrátu nepřizpůsobují, zůstávají nezvlněné a, aby mohly růst na fazetovaném povrchu, jsou naklopeny o úhel 3,3 ° vzhledem k Cu(110). Teplotní stabilita tohoto systému byla ověřena ohřevem na teplotu 700 °C. Vznik Carpet-like růstu vrstev vysvětluje neobvyklé symetrické rozštěpení difrakčních bodů (činky). Středová stopa je tvořena nenaklopenými 1 ML tenkými vrstvami oxidu ceru a krajní body vznikají vlivem naklápění vrstev o úhel $\pm 3,3^\circ$ vzhledem k rovině Cu(110).

Byla proměřena pásová struktura vrstev oxidu ceru s různou mírou redukce a uspořádanosti.

Dále jsme se zabývali interakcí vrstev oxidu ceru s atomy platiny. Byly provedeny dva experimenty - depozice 0,9 ML platiny na 2,5 ML tlustou vrstvu Ce₂O₃ a depozice 0,2 ML platiny na vrstvu CeO₂ tlustou 9 ML. V prvním případě došlo na povrchu oxidu ceru k vytvoření klastrů platiny, která po ohřevu vzorku difunduje skrz nespojitou vrstvu oxidu ceru do objemu měděného monokrystalu. Ve druhém případě jsou platinové atomy po depozici dispergované na cerové vrstvě. Při postupném ohřevu vzorku až do teplot 600 °C dochází ke shlukování platinových atomů v klastry. Je pozorován přenos náboje mezi vrstvou oxidu ceru a platinovými atomy a změna výstupní práce vzorku vlivem přítomnosti platinových atomů ve vrstvě oxidu ceru.

Na závěr byl popsán vysokoteplotní růst vrstev oxidu ceru na monokrystalu Cu(110). Kovový cer byl deponován ve zbytkové atmosféře na kyslíkem předexponovaný substrát při teplotě 700 °C. Celý průběh růstu vrstev byl pozorován v reálném čase v aparatuře LEEM. Dochází ke vzniku ostrůvků oxidu ceru vykazujících obdélníkový tvar. Dle analýzy difraktogramů se jedná o rovinu (110) oxidu ceru, která relaxuje vytvoření rekonstrukce (2x1) a slabší (2x2). V pozdějších fázích depozice se na povrchu objevují dendritické útvary se složitou strukturou.

Všechny cíle práce byly úspěšně splněny.

Seznam použité literatury

- [1] Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. *The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis*, Catalysis Today, 1999, **50** 353-367
- [2] Rosen J., Hutchings G. S., Jiao F. *Ordered Mesoporous Cobalt Oxide as Highly Efficient Oxygen Evolution Catalyst*, Journal of the American Chemical Society, 2013, **135** 4516-4521
- [3] Wachs I. E. *Catalysis Science of Supported Vanadium Oxide Catalysts*, Dalton Transactions, 2013, **42** 11762-11769
- [4] Borchert Y., Sonström P., Wilhelm M., Borchert H., Bäumer M. *Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure and Catalytic Properties*, The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112** 3054-3063
- [5] Diebold U. *The Surface Science of Titanium Dioxide*, Surface Science Reports, 2003, **48** 53-229
- [6] Carabineiro S. A. C., Bogdanchikova N., Tavares P. B., Figueiredo J. L. *Nanostructured Iron Oxide Catalyst with Gold for the Oxidation of Carbon Monoxide*, RSC Advances, 2012, **2** 2957-2965
- [7] Schubert M. *CO Oxidation over Supported Gold Catalysts - "Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction*, Journal of Catalysis, 2001, **197** 113-122
- [8] Skorodumova N., Simak S., Lundqvist B., Abrikosov I., Johansson B. *Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria*, Physical Review Letters, 2002, **89** 166601
- [9] Sonström P., Birkenstock J., Borchert Y., Schilinsky L., Behrend P., Gries K., Müller K., Rosenauer A., Bäumer M. *Nanostructured Praseodymium Oxide: Correlation Between Phase Transitions and Catalytic Activity*, Chem-CatChem, 2010, **2** 694-704
- [10] Franchini C., Podloucky R., Allegretti F., Li F., Parteder G., Sumev S., Neizer F. *Structural and Vibrational Properties of Two-Dimensional Mn_xO_y Layers on Pd(110): Experiments and Density Functional Theory Calculations*, Physical Review B, 2009, **79** 035420
- [11] Ketteler G., Ranke W. *Heteroepitaxial Growth and Nucleation of Iron Oxide Films on Ru(0001)*, The Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107** 4320-4333
- [12] Biedermann K., Gubo M., Hammer L., Heinz K. *Phases and Phase Transitions of Hexagonal Cobalt Oxide Films on Ir(100)-(1x1)*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, **21** 185003
- [13] Esch F., Fabris S., Zhou L., Montini T., Africh C., Fornasiero P., Comelli G., Rosei R. *Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates*, Science, 2005, **309** 752-755

- [14] Ganduglia-Pirovano M. V., Hofmann A., Sauer J. *Oxygen Vacancies in Transition Metal and Rare Earth Oxides: Current State of Understanding and Remaining Challenges*, Surface Science Reports, 2007, **62** 219-270
- [15] Fabris S., de Gironcoli S., Baroni S., Vicario G., Balducci G., *Taming Multiple Vacancy with Density Functionals: A Case Study of Defective Ceria*, Physical Review B, 2005, **71** 041102(R)
- [16] Da Silva J. L. F. *Stability of the Ce₂O₃ Phases: A DFT+U Investigation*, Physical Review B, 2007, **76** 193108
- [17] Lawrence N. J., Brewer J. R., Wang L., Wu T.-S., Wells-Kingsbury J., Ihrig M. M., Wang G., Soo Y.-L., Mei W.-N. Cheung C. L. *Defect Engineering in Cubic Cerium Oxide Nanostructures for Catalytic Oxidation*, Nano Letters, 2011, **11** 2666-2671
- [18] Sananayake S., Stacchiola D., Evans J., Estrella M., Barrio L., Pérez M., Hrbek J., Rodriguez J. A. *Probing the Reaction Intermediates for the Water-gas Shift over Inverse CeO_x/Au(111) catalysts*, Journal of Catalysis, 2010, **271** 392-400
- [19] Zhou Y., Perket J. M., Zhou J. *Growth of Pt Nanoparticles on Reducible CeO₂(111) Thin Films: Effect of Nanostructures and Redox Properties of Ceria*, The Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114** 11853-11860
- [20] Gordon W. O., Xu Y., Mullins D. R., Overbury S. H. *Temperature Evolution of Structure and Bonding of Formic Acid and Formate on Fully Oxidized and Highly Reduced CeO₂(111)*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, **11** 11171-11183
- [21] Mullins D. R., Radulovic P. V., Overbury S. H. *Ordered Cerium Oxide Thin Films Grown on Ru(0001) and Ni(111)*, Surface Science, 1999, **429** 186-198
- [22] Matolín V., Libra J., Matolínová I., Nehasil V., Sedláček L., Šutara F. *Growth of Ultra-Thin Cerium Oxide Layers on Cu(111)*, Applied Surface Science, 2007, **254** 153-155
- [23] Berner U., Schierbaum K.-D. *Cerium Oxides and Cerium-Platinum Surface Alloys on Pt(111) Single-Crystal Surfaces Studied by Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review B, 2002, **65** 235404
- [24] Dvořák F., Stetsovych O., Steger M., Cherradi E., Matolínová I., Tsud N., Škoda M., Skála T., Mysliveček J., Matolín V. *Adjusting Morphology and Surface Reduction of CeO₂(111) Thin Films on Cu(111)*, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115** 7496-7503
- [25] Matolín V., Libra J., Škoda M., Tsud N., Prince K. C., Skála T. *Methanol Adsorption on a CeO₂(111)/Cu(111) Thin Film Model Catalysts*, Surface Science, 2009, **603** 1087-1092
- [26] Matolín V., Matolínová I., dvořák F., Johánek V., Mysliveček J., Prince K. C., Skála T., Stetsovych O., Tsud N., Václavů M., Šmíd B. *Water Interaction*

with $CeO_2(111)/Cu(111)$ Model Catalyst Surface, *Catalysis Today*, 2012, **191** 124-132

- [27] Wang G. D., Kong D. D., Pan Y. H., Pan H. B., Zhu J. F. *Low Energy Ar-Ion Bombardment Effects on the CeO_2 Surface*, *Applied Surface Science*, 2012, **258** 2057-2061
- [28] Duchoň T., Dvořák F., Aulická M., Stetsovych V., Vorokhta M., Mazur D., Veltruská K., Skála T., Mysliveček J., Matolínová I., Matolín V. *Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films On $Cu(111)$* , *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118** 357-365
- [29] Stetsovych V., Pagliuca F., Dvořák F., Duchoň T., Vorokhta M., Aulická M., Lachnitt J., Schernich S., Matolínová I., Veltruská K., Skála T., Mazur D., Mysliveček J., Libuda J., Matolín V. *Epitaxial Cubic Ce_2O_3 Films via Ce- CeO_2 Interfacial Reaction*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4** 866-871
- [30] Duchoň T., Dvořák F., Aulická M., Stetsovych V., Vorokhta M., Mazur D., Veltruská K., Skála T., Mysliveček J., Matolínová I., Matolín V. *Comment on "Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films On $Cu(111)$ "*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118** (1) 357-365
- [31] Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Pavlova T. V., Zhidomirov G. M., Eltsov K. N. *Structural Transformations of $Cu(110)$ Surface Induced by Adsorption of Molecular Chlorine*, *Surface Science*, 2013, **608** 135-145
- [32] Leibsle F. M., Haq S., Frederick B. G., Bowker M., Richardson N. V. *Molecularly Induced Step Faceting on $Cu(110)$ Surfaces*, *Surface Science*, 1995, **343** L1175-L1181
- [33] Obliers B., Anastasescu M., Broekmann P., Wandelt K. *Atomic Structure and Tip-Induced Reconstruction of Bromide Covered $Cu(110)$ Electrodes*, *Surface Science*, 2004, **573** 47-56
- [34] Hansen P. L., Wagner J. B., Helveg S., Rostrup-Nielsen J. R., Clausen B. S., Topsøe H. *Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals*, *Surface Science*, 2002, **295** 2053-2055
- [35] Williams E. D. *Surface Steps and Surface-Morphology - Understanding Macroscopic Phenomena From Atomic Observations*, *Surface Science*, 1994, **299(1-3)** 502-524
- [36] Swamy K., Bertel E., Vilfan I. *Step Interaction and Relaxation at Steps: $Pt(110)$* , *Surface Science*, 1999, **425(1)** L369-L375
- [37] Mugarza A., Ortega J. E. *Electronic states at vicinal surfaces*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, **15** S3281-S3310
- [38] Hornés A., Hungría A. B., Bera P., López Cámara A., Fernández-García M., Martínez-Arias A., Barrio L., Estrella M., Zhou G., Fonseca J. J., a kol.

Inverse CeO₂/CuO Catalyst as an Alternative to Classical Direct Configurations for Preferential Oxidation of CO in Hydragen-Rich Stream, Journal of the American Chemical Society, 2010, **132** 34-35

- [39] Graciani J., Mudiyansele K., Xu F., Baber A. E., Evans J., Sananayake S. D., Stacchiola D. J., Liu P., Hrbek J., Sanz J. F., a kol. *Highly Active Copper-Ceria and Copper-Ceria-Titania Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂*, Science, 2014, **345** 546-550
- [40] Szabová L., Stetsovych O., Dvořák F., Camellone M. F., Fabris S., Mysliveček J., Matolín V. *Distinct Physicochemical Properties of the First Ceria Monolayer on Cu(111)*, The Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116** 6677-6684
- [41] Szabová L., Skála T., Matolínová I., Fabris S., Camellone M. F., Matolín V. *Copper-Ceria Interaction: A Combined Photoemission and DFT Study*, Applied Surface Science, 2013, **267** 12-16
- [42] Wang X., Rodriguez J. A., Hanson J. C., Gamarra D., Martínez-Arias A., Fernández-García M. *In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction Over Cu-CeO₂ Catalysts: Complex Interaction Between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria*, The Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110** 428-434
- [43] Castellarin-Cudia C., Surnev S., Schneider G., Podlucky R., Ramsey M. G., Netzer F. P. *Strain-Induced Formation of Arrays of Catalytically Active Sites at the Metal-Oxide Interface*, Surface Science, 2004, **554** L120-L126
- [44] Wu Z., Li M., Howe J., Meyer H. M., Overbury S. H. *Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O₂ Adsorption*, Langmuir, 2010, **26** 16595-16606
- [45] Yang F., Graciani J., Evans J., Liu P., Hrbek J., Sanz J. F., Rodriguez J. A. *CO Oxidation on Inverse CeO_x/Cu(111) Catalysts: High Catalytic Activity and Ceria-Promoted Dissociation of O₂*, The Journal of The American Chemical Society, 2011, **133** 3444-3451
- [46] Thomas J. M. *Heterogeneous Catalysis: Enigmas, Illusions, Challenges, Realities, and Emergent Strategies of Design*, The Journal of Chemical Physics, 2008, **128** 182502
- [47] Bruix A., Lykhach Y., Matolínová I., Neitzer A., Skála T., Tsud N., Vorokhta M., Stetsovych V., Ševčíková K., Mysliveček J., Fiala R., Václavů M., Prince K. C., Bruyère S., Potin V., Illas F., Matolín V., Libuda J., Neyman K. M. *Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum*, Angewandte International Edition Chemie, 2014, **53** 10525-10530
- [48] Crist B. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra - The Elements and Native Oxides*, 2000, Wiley

- [49] Kümmerle E. A., Heger G. *The Structures of C-Ce₂O_{3+δ}, Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀*, Journal of Solid State Chemistry, 1999, **147** 485-500
- [50] Xiao W., Guo Q., Wang E. G. *Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) Films*, Chemical Physics Letters, 2003, **368** 527-531
- [51] Trovarelli A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 1. vydání, London: Imperial College Press, 2002, ISBN 978-1-86094-299-0
- [52] Da Silva J. L. F., Ganduglia-Pirovano M. V., Sauer J., Bayer V., Kresse G. *Hybrid Functionals Applied to Rare-Earth Oxides: The Example of Ceria*, Physical Review B, 2007, **75** 045121
- [53] Škoda M., Libra J., Šutara F., Tsud N., Skála T., Sedláček L., Cháb V., Prince K. C., Matolín V. *A Resonant Photoemission Study of the Ce and Ce-Oxide/Pd(111) Interfaces*, Surface Science, 2007, **601** 4958-4965
- [54] Fujimori A. *Mixed-Valent Ground State of CeO₂*, Physical Review B, 1983, **28** (4) 2281-2283
- [55] Mullins D. R., Overbury S. H., Huntley D. R. *Electron Spectroscopy of Single Crystal and Polycrystalline Cerium Oxide Surfaces*, Surface Science, 1998, **409** 307-319
- [56] Nelin C. J., Bagus P. S., Ilton E. S., Chambers S. A., Kuhlenbeck H., Freund H.-J. *Relationships Between Complex Core Level Spectra and Materials Properties*, International Journal of Quantum Chemistry, 2010, **110** (15) 2752-2764
- [57] Thromat N., Gautier-Soyer M., Bordier G. *Formation of the Ce/Y₂O₃ Interface: an in Situ XPS Study*, Surface Science, 1996, **345** 290-302
- [58] Gruzalski G. R., Zehner D. M., Wendelken J. F., Hathcock R. S. *LEED Observations of Oxygen Ordering on Cu(110)*, Surface Science, 1985, **151**(2-3) 430-446
- [59] Dorenbos G., Breeman M., Boerma D. O. *Atomic Positions on Oxygen-Covered Cu(110) Surfaces*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1992, **64** 88-92
- [60] Grønlund F., Nielsen P. E. H. *Surface Structures Formed Upon Oxidation of The (111), (100) And (110) Faces of Copper*, Surface Science, 1972, **30** 388-418
- [61] Baddorf A. P., Wendelken J. F. *High Coverages of Oxygen on Cu(110) Investigated with XPS, LEED and HREELS*, Surface Science, 1991, **256** 264-271
- [62] Dorenbos G., Breeman M., Boerma D. O. *Low-Energy Ion-Scattering Study of the Oxygen-Induced Reconstructed p(2x1) and c(6x2) Surfaces of Cu(110)*, Physical Review B, 1993, **47**(3) 1580-1588
- [63] Feidenhaus R., Grey F., Johnson R. L., Nielsen M. *Determination of the Cu(110)-c(6x2)-O Structure by x-ray Diffraction*, Physical Review B, 1991, **44**(4) 1875-1879

- [64] Kishimoto S., Kageshima M., Naitoh Y., Li Y. J., Sugawara Y. *Study of Oxidized Cu(110) Surface Using Noncontact Atomic Force Microscopy*, Surface Science, 2008, **602(13)** 2175-2182
- [65] Aulická M., Diplomová práce: *Fyzikálně-chemické vlastnosti epitaxních vrstev CeO₂/Cu(110)*, 2012, MFF UK, Praha
- [66] Aulická M., Bakalářská práce: *Příprava a charakterizace epitaxních vrstev CeO₂*, 2010, MFF UK, Praha
- [67] <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/horton/research.html> [cit. 2016-01-26]
- [68] Crist B. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra - The Elements and Native Oxide*, 2000, Wiley
- [69] Koopmans T. S. *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms*, Physica, 1934, **1** 104-113
- [70] <http://sites.cardiff.ac.uk/xpsaccess/> [cit. 2016-01-26]
- [71] Vickerman J. C., Gilmore I. S. *Surface Analysis - The Principal Techniques*, 2009, Wiley
- [72] Van Hove M. A., Weinberg W. H., Chan C.-M. *Low-Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, 1986, Springer-Verlag
- [73] Seah M. P., Dench W. A. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surface and Interface Analysis, 1979, **1** 2-11
- [74] Eckertová L. *Metody analýzy povrchů - elektronová spektroskopie*, 1990, Academia
- [75] Held G. *Low-Energy Electron Diffraction - Crystallography of Surfaces and Interfaces*, Bunsen-Magazin, 2010, **12** 124-131
- [76] https://www.uni-marburg.de/fb13/researchgroups/molecular-solid-state-physics/methods/methods_leed [cit. 2016-02-01]
- [77] https://en.wikipedia.org/wiki/Low-energy_electron_diffraction [cit. 2016-02-02]
- [78] <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/> [cit. 2016-02-03]
- [79] Kanaji T., Nakatsuka H., Urano T., Taki Y. *A Simple Method of Automatic LEED Spot Tracing*, Surface Science, 1979, **86** 587-590
- [80] Rabalais J. W. *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, 1977, Wiley
- [81] SPECS - Surface Analysis and Computer Technology. *User's Manual: UV Source UVS 10/35*, 2000, **Version 1.1**, č. manuálu: 78 000 128

- [82] http://photonicswiki.org/index.php?title=Photoelectron_Spectrometer_XPS_and_UPS [cit. 2016-02-04]
- [83] <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm> [cit. 2016-02-04]
- [84] Mulliken R. S. *Spectroscopy, Molecular Orbitals and Chemical Bonding*, Nobel Lectures, Chemistry 1963-1970, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 450-469
- [85] Libra J., Disertační práce: *Studium bimetalických systémů metodami úhlově rozlišené fotoelektronové spektroskopie*, 2007, MFF UK, Praha
- [86] Damascelli A. *Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES*, Physica Scripta, 2004, **T109** 61-74
- [87] <http://physics.mff.cuni.cz/kevf/s4r/povrch/upsarups.html> [cit. 2016-02-10]
- [88] <http://research.physics.berkeley.edu/lanzara/research/SCES.html> [cit. 2016-02-10]
- [89] Borisenko S. V., Evtushinsky D. V., Liu Z.-H., Morozov I., Kappenberger R., Wurmehl S., Büchner B., Yaresko A. N., Kim T. K., Hoesch M., Wolf T., Zhigadlo N. D. *Direct Observation of Spin-Orbit Coupling in Iron-Based Superconductors*, Nature Physics, 2015, Publikováno online 21.12.2015
- [90] https://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin_zone [cit. 2016-02-10]
- [91] Gradhand M., Fedorov D. V., Pientka F., Zahn P., Mertig I., Györfly B. L. *First-principle Calculations of the Berry Curvature of Bloch States for Charge and Spin Transport of Electrons*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, **24** 213202
- [92] Teliëps W., Bauer E. *An Analytical Reflection and Emission UHV Surface Electron-Microscope*, Ultramicroscopy, 1985, **17(1)** 57-65
- [93] Teliëps W., Bauer E. *The $(\sqrt{7}\times\sqrt{7}) - (1\times 1)$ Phase-Transition on Si(111)*, Surface Science, 1985, **162(1-3)** 163-168
- [94] https://en.wikipedia.org/wiki/Low-energy_electron_microscopy [cit. 2016-02-16]
- [95] Bauer E. *Surface Electron Microscopy: the First Thirty Years*, Surface Science, 1994, **299/300** 102-115
- [96] Lukyanov A. E., Spivak G. V., Gvozdover R. S. *Mirror Electron Microscopy*, New Instruments and Measurement Methods, 1973, **110** 623-668
- [97] <http://www.elmitec.de/Leem.php?Bereich=Imaging> [cit. 2016-02-18]
- [98] Bauer E., Mundschau M., Swiech W., Teliëps W. *Surface Studies by Low-Energy electron microscopy (LEEM) and conventional UV Photoemission Electron Microscopy (PEEM)*, Ultramicroscopy, 1989, **31** 49-57

- [99] Binnig G., Rohrer H. *Scanning Tunneling Microscopy*, IBM Journal of Research and Development, 1986, **30(4)** 355-369
- [100] https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope [cit. 2016-02-19]
- [101] Ošřádal I., Sobotík P. *Řádkovací tunelová mikroskopie - STM - historie, princip, konstrukce a příbuzné techniky*, Československý časopis pro fyziku, 1998, **48** 170-178
- [102] http://www.nanoscience.com/files/9013/7961/8081/STM_TeachersManual.pdf [cit. 2016-02-22]
- [103] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html [cit. 2016-02-22]
- [104] Duchoň T. Diplomová práce: *Fyzikálně-chemické vlastnosti epitaxních vrstev CeO_x/Cu(111)*, 2013, MFF UK, Praha
- [105] Dvořák F. Disertační práce: *Interaction of Simple Molecules with Reducible Oxides: Model Studies of H₂O/CeO_x and CO/CuO_x*, 2014, MFF UK, Praha
- [106] Stetsovych V. Disertační práce: *Experimental control of Ce³⁺ concentration in ceria based model catalysts*, 2015, MFF UK, Praha
- [107] Cabrera-Sanfelix P., Lin Ch., Arnau A., Sánchez-Portal D. *Hybridization Between Cu-O chain and Cu(110) Surface States in the O(2x1)/Cu(110) Surface From First Principles*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2013, **25** 135003
- [108] Otamiri J. C., Andersson A., Andersson S. L. T., Crow J. E., Ye G. *Effect of Zn Substitution in YBa₂Cu₃O_{6+x} Phases on Reactivity During the Ammoxidation of Toluene*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1991, **87(8)** 1265-1271
- [109] Courths R., Hüfner S., Kemkes P., Wiesen G. *Electronic Structure Investigation of Cu(110), Ag(110) and Ni(110) Surfaces Coved With Chemisorbed Oxygen Up To Half a Monolayer*, Surface Science, 1997, **376** 43-59
- [110] Chen C. T., Smith N. V. *Unoccupied surface states on clean and oxygen-covered Cu(110) and Cu(111)*, Physical Review Br, 1989, **40(11)** 7487-7490
- [111] Tjeng L. H., Meinders M. B. J., Sawatzky G. A. *Relationship Between Atomic and Electronic Structure of Clean and Oxygen Covered Copper (110) Surface*, Surface Science, 1990, **233** 163-183
- [112] Li L., Liu Q., Li J., Saidi W. A., Zhou G. *Kinetic Barriers of the Phase Transition in the Oxygen Chemisorbed Cu(110)-(2 x 1)-O as a Function of Oxygen Coverage*, The Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118** 20858-20866

- [113] Mullins D. R., Albrecht P. M., Chen T.-L., Calaza F. C., Biegalski M. D., Christen H. M., Overbury S. H. *Water Dissociation on CeO₂(100) and CeO₂(111) Thin Films*, The Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116** 19419-19428
- [114] Beran J., Disertační práce: *Studium strukturních vlastností modelových katalyzátorů na bázi oxidu ceru*, 2015, MFF UK, Praha
- [115] Platau A., Karlsson S. E. *Valence Band of γ -Cerium Studied by Ultraviolet and X-ray Photoemission Spectroscopy*, Physical Review B, 1978, **18(8)** 3820-3826
- [116] Hay P. J., Martin R. L., Uddin J., Scuseria G. E. *Theoretical Study of CeO₂ and Ce₂O₃ Using a Screened Hybrid Density Functional*, The Journal of Chemical Physics, 2006, **125** 034712
- [117] Gillen R., Clark S. J., Robertson J. *Nature of The Electronic Band Gap in Lanthanide Oxides*, Physical Review B, 2013, **87** 125116
- [118] Zeppenfeld P., Kern K., David R., Comsa G. *No Thermal Roughening on Cu(110) up to 900 K*, Physical Review Letters, 1989, **62** 63-66
- [119] Martin D. S., Maunder A., Weightman P. *Thermal Behavior of the Cu(110) Surface Studied by Reflection Anisotropy Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review B, 2001, **63** 155403-8
- [120] Hakkinen H., Merikoski J., Manninen M., Timonen J., Kaski K. *Roughening of the Cu(110) Surface*, Physical Review Letters, 1993, **70** 2451-2454
- [121] Zhdanov V. P., Kasemo B. *Effect of Adsorption on Surface Roughening*, Physical Review B, 1997, **56** R10067-R10070
- [122] Trayanov A., Levi A. C., Tosatti E. *Anisotropic Roughening Theory of the (110) Faces of Cu, Ni, Pd and Ag*, Surface Science, 1990, **233** 184-207
- [123] Stetsovych O., Dvořák F., Szabová L., Fabris S., Mysliveček J., Matolín V. *Nanometer-Range Strain Distribution in Layered Incommensurate Systems*, Physical Review Letters, 2012, **109** 266102-5
- [124] Lykhach Y., Kozlov S. M., Skála T., Tovt A., Stetsovych V., Tsud N., Dvořák F., Johánek V., Neitzel A., Mysliveček J., Fabris S., Matolín V., Neyman K. M., Libuda J. *Counting electrons on supported nanoparticles*, Nature Materials, 2016, **15** 284-288
- [125] Belkhou R., Barrett N. T., Guillot C., Fang M., Barbier A., Eugene J., Carriere B., Naumovic D., Osterwalder J. *Formation of a Surface Alloy by Annealing of Pr/Cu(111)*, Surface Science, 1993, **297(1)** 40-56
- [126] Dvořák F., Camellone M. F., Tovt A., Tran N. D., Negreiros F. R., Vorokhta M., Skála T., Matolínová I., Mysliveček J., Matolín V., Fabris S. *Creating Single-Atom Pt-Ceria Catalysts by Surface Step Decoration*, Nature Communications, 2016, **7** 10801

- [127] https://cs.wikipedia.org/wiki/Teplota_tání [cit. 2016-05-11]
- [128] Norenberg H., Briggs C. A. D. *The Surface Structure of CeO₂(110) Single Crystals Studied by STM and RHEED*, Surface Science, 1999, **433** 127-130
- [129] Kullgren J., Hermansson K., Castleton C. *Many Competing Ceria (110) Oxygen Vacancy Structures: From Small to Large Supercells*, Journal of Chemical Physics, 2012, **137**(4) 044705
- [130] Kullgren J., Hermansson K., Broqvist P. *Reactive Oxygen Species in Stoichiometric Ceria: Bulk and Low-Index Surfaces*, Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2014, **8**(6) 600-604

Seznam použitých zkratek

- AES - Auger electron spectroscopy - Augerova fotoelektronová spektroskopie
- ARPES - Angle-resolved photoelectron spectroscopy - Úhlově rozlišená fotoelektronová spektroskopie
 - ARUPS - Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy - Úhlově rozlišená ultrafialová fotoelektronová spektroskopie
 - Bi-2201 - Bismuth strontium calcium copper oxide - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$
 - BZ - Brillouin zone - Brillouinova zóna
 - CCM - Constant current mode - Mód konstantního proudu v STM
 - CHM - Constant Height mode - Mód konstantní výšky v STM
 - DFT - Density functional theory - Teorie hustoty stavů
 - EDC - Energy distribution curves - Křivky energetického rozdělení elektronů
 - ESCA - Electron spectroscopy for chemical analysis - Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu - také XPS
 - FCC - Face-centered cubic structure - Kubická plošně centrovaná struktura
 - HCP - Hexagonal close packing - Nejtěsnější hexagonální struktura
 - I-V-LEED - I-V- Low energy electron diffraction - Analýza profilů difrakčních bodů v metodě LEED
 - KFPP - Katedra fyziky povrchů a plazmatu
 - LEED - Low-energy electron diffraction - Difrakce nízkoenergetických elektronů
 - LEEM - Low-energy electron microscopy - Mikroskopie nízkoenergetických elektronů
 - MEM - Mirror electron microscopy - Zrcadlová elektronová spektroskopie
 - MFF - Matematicko-fyzikální fakulta
 - ML - Monolayer - Monovrstva
 - NIST- National Institute of Standards and Technology - Národní institut standardů a technologií
 - PAD - Photoelectron angular distribution - Úhlové rozdělení fotoelektronů
 - PEEM - Photoemission Electron Microscopy - Fotoemisní elektronová mikroskopie
 - RHEED - Reflection high-energy electron diffraction - Difrakce vysokoenergetických elektronů
 - STM - Scanning tunneling microscope - Řádkovací tunelový mikroskop
 - STS- Scanning tunneling spectroscopy - Řádkovací tunelová spektroskopie
 - TDS - Thermodesorption spectroscopy - Termodesorpční spektroskopie
 - UHV - Ultra-high vacuum - Ultravysoké vakuum
 - UK - Univerzita Karlova
 - UPS - Ultraviolet photoelectron spectroscopy - Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie
 - UV - Ultraviolet - Ultrafialové záření
 - XPS - X-ray photoelectron spectroscopy - Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
 - XRD - X-ray diffraction - Rentgenová difrakce