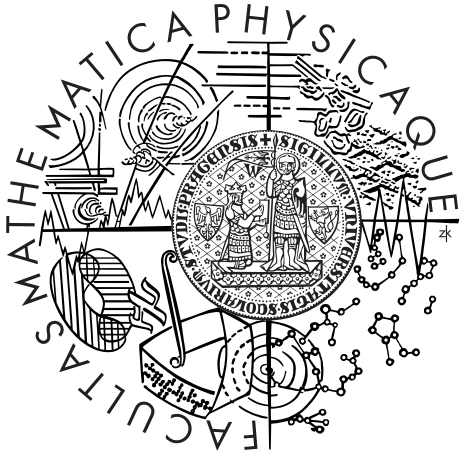
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Kristýna Onderková

Nové nanostrukturní katalyzátory pro palivové články II: mikročlánky na čipu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.
Studijní program: Fyzika
Studijní obor: Aplikovaná fyzika

Praha 2016

Děkuji především doc. Mgr. Ivě Matolínové, Dr. za vstřícné a trpělivé vedení mé práce a odborné konzultace. Velký dík patří také Mgr. Jaroslavě Lavkové za instruktáž a cenné rady při práci s mikroskopem a jeho údržbu.

Dále děkuji Dipl.-Phys. Martinu Dubau za přípravu použitých vzorků, Mgr. Ivanu Khalakhanovi, PhD. za technickou pomoc při získávání výsledků a všem ostatním členům skupiny povrchů na KFPP za příjemné a přátelské prostředí.

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

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

V Praze dne 22. 5. 2016 Kristýna Onderková

Název práce: Nové nanostrukturní katalyzátory pro palivové články II: mikročlánky na čipu

Autor: Kristýna Onderková

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Předložená bakalářská práce zkoumá vrstvy oxidů ceru dopované platinou, připravené magnetronovým naprašováním na různé druhy planárních substrátů. Zabývá se především tím, jak jsou vrstvy ovlivněny dopováním různým množstvím platiny. Vzorky byly studovány především skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Použitím kombinace SEM a fokusovaného iontového svazku (FIB) byly připraveny tenké vzorky (lamely), kterými mohou projít elektrony. Vytvořené lamely byly pozorovány ve skenovacím elektronovém mikroskopu pomocí detektoru prošlých elektronů. Při přípravě lamel byl kladen důraz na studium parametrů přípravy ochranné vrstvy. Chemické složení vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ bylo studováno energiově-disperzní rentgenovou spektroskopií (EDX) a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS).

Klíčová slova: $Pt\text{-}CeO_x$, lamela, SEM-FIB, EDX, XPS

Title: Novel nanocatalysts for fuel cells II: micro-fuel cells on chip

Author: Kristýna Onderková

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Iva Matolínová, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: The thesis examines layers of cerium oxide doped with platinum, prepared by magnetron sputtering on various types of planar substrates. The work focuses primarily on how the layers are affected by doping different amounts of platinum. The samples were studied mainly using Scanning Electron Microscopy (SEM). Using the combination of SEM and Focused Ion Beam (FIB), we have prepared thin samples (lamellae), which allow the passage of electrons. The lamellae were observed using SEM with a detector of transmitted electrons. The lamellae were prepared with the focus on parameters of the protective layer. The chemical composition of $Pt\text{-}CeO_x$ samples was studied by Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Keywords: $Pt\text{-}CeO_x$, lamella, SEM-FIB, EDX, XPS

Obsah

Úvod **2**

1 Současný stav poznání **3**

2 Metody a jejich principy **6**
2.1 Metody přípravy tenkých vrstev 6
2.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) 8
2.2.1 Interakce elektronů s pevnou látkou 8
2.2.2 Konstrukce skenovacího elektronového mikroskopu 10
2.2.3 Detektor prošlých elektronů 12
2.3 Fokusovaný iontový svazek (FIB) 13
2.3.1 Interakce iontů s pevnou látkou 13
2.3.2 Konstrukce fokusovaného iontového svazku 14
2.3.3 Vstřikovací systém plynů (GIS) 15
2.4 Metody chemické analýzy 17
2.4.1 Energiově-disperzní rentgenová spektroskopie (EDX) 17
2.4.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) 18

3 Experimentální provedení **20**
3.1 Příprava vzorků *Pt-CeO$_x$* 20
3.2 Elektronová a iontová mikroskopie 21
3.3 Technika přípravy lamely 23
3.3.1 Depozice ochranných vrstev 24
3.3.2 Příprava lamely ve vzorku 24
3.3.3 Vyzvednutí lamely a přenesení na držáček pro TEM 25
3.3.4 Finální leštění lamely 26
3.4 Spektroskopické metody 27

4 Výsledky a diskuze **28**
4.1 Parametry přípravy ochranné vrstvy 28
4.2 Studium morfologie vrstev *Pt-CeO$_x$* při pohledu shora 31
4.3 Studium morfologie vrstev *Pt-CeO$_x$* v průřezu 34
4.4 Studium morfologie vrstev *Pt-CeO$_x$* pomocí prošlých elektronů 37
4.5 Studium chemického složení vrstev *Pt-CeO$_x$* pomocí EDX 40
4.6 Prvkové mapy vybraných vzorků 44
4.7 Studium chemického složení vrstev *Pt-CeO$_x$* pomocí XPS 45

Závěr **51**

Seznam použité literatury **53**

Seznam použitých zkratek **55**

Úvod

S rozvojem elektronického průmyslu a miniaturizací součástek roste poptávka po zdrojích levné a bezpečné energie. Nyní většina přístrojů využívá jako zdroje baterie. Ty je ale potřeba často nabíjet a vyměňovat. Vhodnou alternativou mohou být palivové články, které produkují stejnosměrný proud přímou přeměnou chemického potenciálu jejich paliva. Vhodným palivem je například vodík či methanol.

Nejslibnějším systémem pro mobilní systémy (notebooky, fotoaparáty, mobilní telefony...) je palivový článek s polymerní membránou (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Aby byly konkurenceschopné, je potřeba významně snížit výrobní náklady a technicky je vylepšit. Nyní probíhá intenzivní studium katalyzátorů [1, 2], palivových článků i jejich konstrukcí [3 - 5].

Jako katalyzátor se v palivových článcích používá platina, která je velmi drahá. Z tohoto hlediska je velmi zajímavý oxid ceru dopovaný platinou ($Pt\text{-}CeO_x$), který zvyšuje účinnost platiny jejím rozptýlením po povrchu katalyzátoru. Platiny je potřeba mnohem méně. Právě tento systém studují a připravují na Katedře fyziky povrchů a plazmatu. Katalyzátor se připravuje průmyslovou technikou magnetronového naprašování, což dovoluje jeho rychlou a relativně levnou výrobu.

Předložená bakalářská práce se zabývá strukturními a chemickými vlastnostmi těchto katalytických vrstev. Pochopení parametrů růstu vstev může pomoci objasnit jejich fyzikálně chemické vlastnosti a aktivitu v PEMFC. Ke studiu byly použity vzorky na různých planárních substrátech s různým obsahem platiny a různou tloušťkou naprášené vrstvy.

Základní studium morfologie proběhlo pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Chemické složení bylo určeno energiově-disperzní spektroskopií (EDX) a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS). Důležité bylo zvládnutí přípravy vzorku do formy lamely metodou „Lift-out“ in situ, se zaměřením na studium ochranné vrstvy, pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB). Morfologie vrstvy byla poté studována pomocí detektrou prošlých elektronů v SEM.

1. Současný stav poznání

Oxidické vrstvy dopované kovovými částicemi se používají v mnoha odvětvích. Konkrétně oxidy ceru dopované platinou jsou důležité například pro automobilové katalyzátory, výrobu vodíku při reakci oxidu uhelnatého s vodními výpary, nebo pro výrobu vodíku zpracováním paliva. Reálné systémy jsou velmi složité, a proto probíhá studium modelových vzorků. Pochopení jednotlivých procesů pak pomáhá optimalizaci katalytických vrstev.

Cer je vnitřně přechodný kovový prvek z šesté periody a patří mezi lanthanoidy. Nabývá oxidačních čísel *+3* a *+4*, což souvisí s obsazením jeho elektronové hladiny *4f*. Ce^{3+} má hladinu *4f* obsazenou jedním elektronem, hladina *4f* je u Ce^{4+} neobsazená. Proto vytváří s kyslíkem buď oxid ceritý Ce_2O_3 nebo oxid ceričitý CeO_2 [6].

Jednou z důležitých vlastností oxidu ceru je funkce rezervoáru kyslíku neboli *oxygen storage capacity* (OSC). Udává množství uvolněného kyslíku při redukční reakci. Při redukci Ce^{4+} na Ce^{3+} se na povrchu oxidu ceru vytváří kyslíkové vakance, jejichž reakce může být vyjádřena rovnicí podle [7]:

$$CeO_2 = CeO_{2-x} + \frac{x}{2}O_2. \tag{1.1}$$

Deponovaná vrstva oxidu ceru se skládá z malých krystalků o velikosti několik nanometrů. Hlavní roli v tom, kolik redukovaného Ce^{3+} krystalky obsahují, hraje jejich velikost. Čím jsou částice menší, tím je oxid ceru redukovanější. Částice s průměrem pod 3 *nm* jsou úplně redukované, částice s průměrem pod 5 *nm* obsahují hlavně Ce^{3+} a částice s průměrem do 10 *nm* mají redukovanou vrstvu na povrchu a zvýšenou koncentraci Ce^{3+} ve svém vnitřku. U větších částic je redukována pouze tenká vrstva na jejich povrchu. Míra redukce závisí také na krystalografické rovině. V případě tenké vrstvy CeO_x deponované na substrátu se Ce^{3+} vyskytuje také u rozhraní vrstvy a substrátu díky jejich vzájemné interakci [8], anglicky *metal support interaction* (MSI), pomocí přenosu elektronů a chemické vazby.

Přidáním vhodného kovu můžeme zvýšit OSC oxidu ceričitého, a zlepšit tím jeho katalytickou funkci. Mezi takovéto kovy patří patří platina. Platina je přechodný kov z desáté skupiny, vyskytuje se v mnoha oxidačních stavech, nejčastější jsou *+2* a *+4*. Abychom dosáhli co nejefektivnějšího využití platiny v katalytické reakci, a tedy se jí použilo co nejméně, musí být její atomy co nejlépe rozptýleny po povrchu. Toho dosáhneme, pokud se částice platiny neslévají ani nedifungují dále do vzorku. V práci [9] bylo ukázáno, že oxid ceričitý velmi silně váže ionty Pt^{2+} v planární čtvercové koordinaci, takzvané kyslíkové nanokapse, viz obrázek 1.1. Takto vázaná platina je atomárně dispergovaná na povrchu a je termodynamicky velmi stabilní vůči slévání a nedifunguje do vzorku. Dále víme, že se ve vzorcích může vyskytovat platina v oxidačním stavu Pt^{4+}, a to v objemu [2].

Redukční proces oxidu ceru je závislý na ploše aktivního materiálu. Objemová redukce začíná až po kompletním dokončení redukce povrchových vrstev. Zvětšení aktivního povrchu je možné tvorbou porézních struktur. Zdrsnění povrchu deponované vrstvy závisí na naprašovacích podmínkách (depoziční rychlosti, depozičním čase, pracovním plynu),

množství deponovaného materiálu a zvoleném substrátu, na který se deponuje. Optimalizací procesu přípravy vrstev $Pt\text{-}CeO_2$ magnetronovým naprašováním lze dosáhnout houbovité struktury na uhlíkovém substrátu. Čistě křemíkový substrát nedovoluje tvorbu porézní vrstvy [2]. Proto se na křemík přidávají různé uhlíkové mezivrstvy jako je amorfní uhlík či nitridovaný amorfní uhlík.

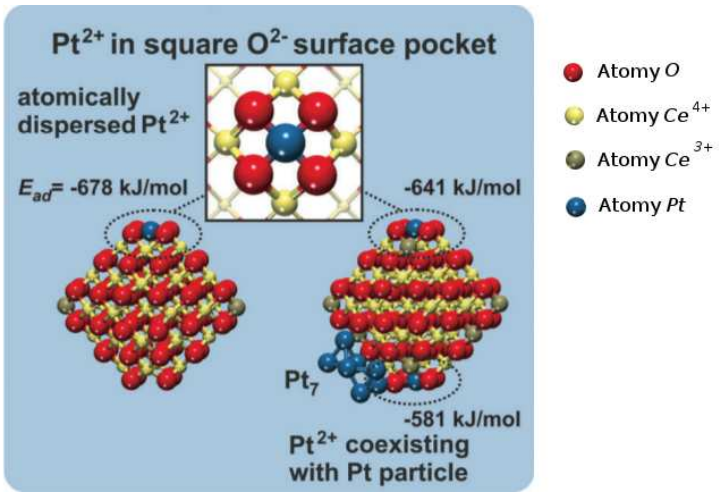
Růst tenkých vrstev zahrnuje prvotní proces nukleace a poté růst deponovaných částic na povrchu substrátu. Nukleační proces je velmi důležitý pro výslednou krystalinitu a mikrostrukturu vrstvy. Velikost a tvar nukleačních jader závisí na změně Gibbsovy volné energie [10]. Velmi důležitá je ale i interakce mezi deponovanou vrstvou a substrátem. Existují tři základní modely nukleace:

- Růst ostrůvků neboli Volmer-Weberův růst, kdy je vazba mezi deponovanými částicemi silnější než vazba mezi částicí a substrátem. Na substrátu rostou ostrůvky deponovaného materiálu, které se zvětšují, až splynou dohromady a vytvoří spojitou vrstvu.
- Při růstu po vrstvách neboli Frank-van der Merweově růstu je silnější vazba mezi částicí a substrátem, než vazba mezi deponovanými částicemi. Tvoří se monovrstva, a když je celá zformovaná, vzniká další vrstva.
- Poslední model Stranski-Krastanovův je přechodnou kombinací obou předchozích, na substrátu se tvoří vrstvy i ostrůvky.

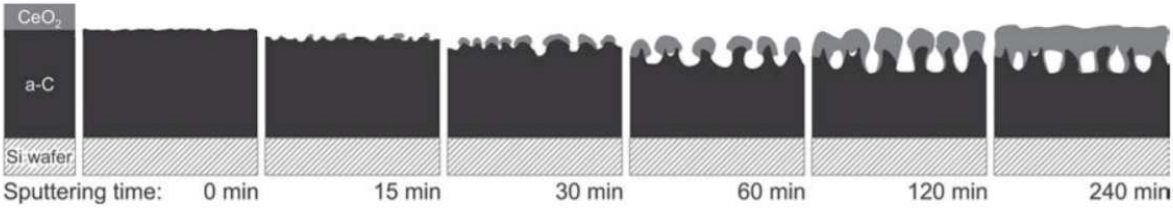
Růst vrstev oxidů ceru na uhlíkovém substrátu magnetronovým naprašováním vykazuje určitá specifika. Lze je popsat dle závislosti na množství deponovaného materiálu [11], schéma vidíme na obrázku 1.2. Model růstu je založený na dynamické rovnováze odleptávání uhlíkové vrstvy pomocí kyslíku v plazmatu a depozice oxidu ceru:

1. Na začátku depozičního procesu, kdy se na uhlíkový podklad deponuje malé množství oxidů ceru, je dominantním procesem leptání uhlíkové vrstvy. Tloušťka vrstvy se tím snižuje.
2. Tvoří se malá jádra, shluky deponovaného oxidu ceru či jiné sloučeniny na bázi ceru (např. karbidy), které jsou odolné vůči leptání.
3. Jádra rostou a tvoří masku proti leptání uhlíkového substrátu pod nimi. Zároveň jsou vyleptávány hluboké dutiny na nechráněných částech povrchu a tvoří se houbovitá struktura.
4. Depozice i leptání pokračují. Díky depozici se vršky struktur propojují a zaštiťují větší část vzorku. Dutiny se postupně mění v póry. Tloušťka vrstvy oxidu ceru při depozici narůstá.
5. Nejsou rozeznatelné jednotlivé struktury, vršky struktur se homogenně spojily.

Intenzita leptání, doba růstu či porozita povrchu se pro různé uhlíkové substráty liší, ale proces růstu zůstává stejný. Například nitridovaný amorfní uhlík je méně odolný vůči leptání než samotný amorfní uhlík [4].



Obrázek 1.1: Navázání platiny v oxidu ceričitém [9]



Obrázek 1.2: Růst vrstvy oxidu ceru na uhlíkovém podkladu při depozici magnetronovým naprašováním [11]

2. Metody a jejich principy

2.1 Metody přípravy tenkých vrstev

Depozice tenkých vrstev je velmi důležitá pro polovodičový průmysl, ale také pro pochopení fyziky a chemie tenkých vrstev, povrchů, rozhraní a mikrostruktur. Depoziční techniky se dělí do dvou hlavních skupin podle principu na metody chemické přípravy – CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a fyzikální metody přípravy – PVD (*Physical Vapor Deposition*) [12].

U chemické depozice z plynné fáze se deponované sloučeniny dostávají ke vzorku, se kterým chemicky reagují a vytvářejí na něm stálou pevnou vrstvu. Chemické reakce zahrnují širokou škálu procesů například pyrolýzu, oxidaci, redukci, hydrolýzu atd. Tyto metody probíhají za vysokých teplot (až stovky stupňů).

Při fyzikální depozici se také přenáší částice od zdroje k povrchu vzorku, avšak k růstu vrstvy nejsou potřeba chemické reakce mezi deponovanými částicemi a vzorkem. Některé z metod fyzikální depozice jsou popsané níže.

Vakuové napařování je nejjednodušší metodou pro depozici kovů a kovových slitin. Zdrojem par je pevná fáze či tavenina, která je pomocí ohřevu přivedena do plynné fáze. Páry deponovaného materiálu jsou transportovány ke vzorku, při dopadu na něj desublimují a vytvářejí vrstvu. Napařování má široké spektrum využití, a proto se vyskytují různá uspořádání aparatur. V komoře, kde depozice probíhá, je typicky vysoké vakuum.

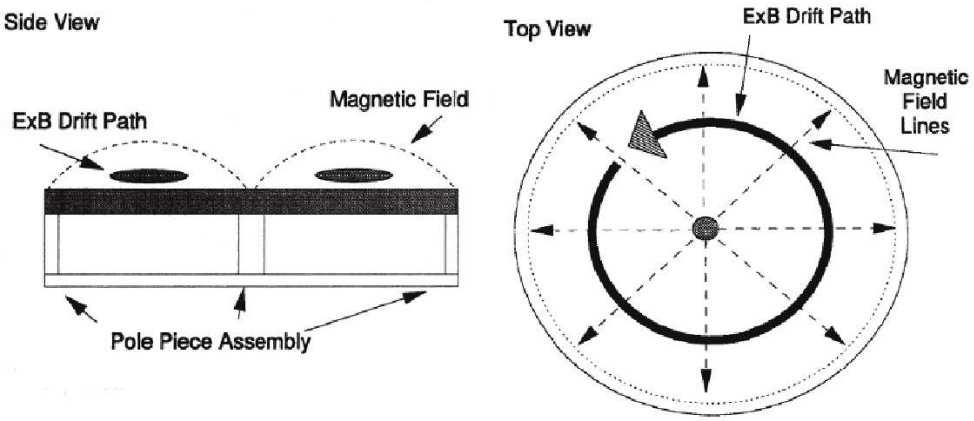
Naprašování využívá substrát a zdroj deponovaného materiálu jako elektrody. V komoře je udržován tlak inertního pracovního plynu. Nejčastěji se používá argon (Ar). Při průchodu elektrického proudu elektrodami se pracovní plyn ionizuje. Ionty Ar^+ narážejí na terč (katodu) a předávají mu moment hybnosti, čímž z něj uvolní částice, které jsou transportovány na vzorek (anodu). Na vzorku se částice deponují, a vytvářejí požadovanou vrstvu. Pokud se deponují kovy a jejich slitiny, přivádí se na elektrody stejnosměrný proud. Mluvíme o DC (*Direct Current*) naprašování. Když chceme deponovat nevodivé vrstvy, hromadil by se nám náboj. Použijeme proto střídavý proud a naprašování označujeme jako RF (*RadioFrequency*).

Magnetronové naprašování je vylepšením naprašování. U terče se vytvoří magnetické pole rovnoběžné s katodou, které udržuje argonové ionty v jeho blízkosti pomocí Lorentzovy síly F_L:

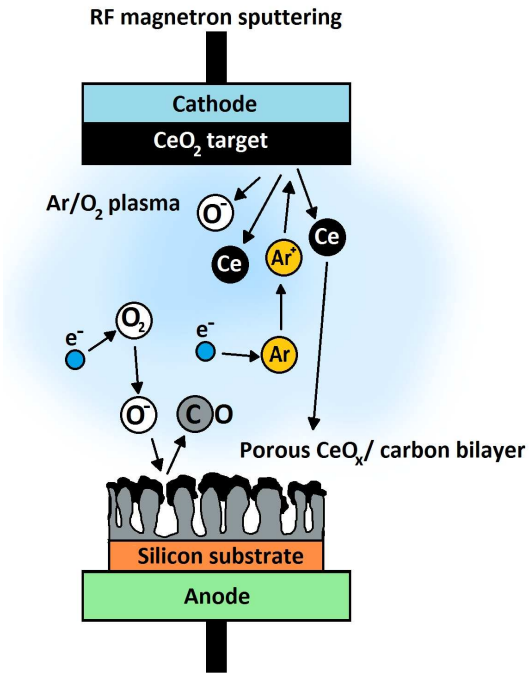
$$\mathbf{F_L} = q \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \tag{2.1}$$

kde q je elektrický náboj, v rychlost náboje a B značí magnetickou indukci [12]. Výhodou je vyšší pravděpodobnost ionizace pracovního plynu, díky čemuž je možné snížit tlak v komoře a přiváděné napětí. Také magnetické pole zabraňuje sekundárním elektronům v bombardu vzorku, což minimalizuje jeho poškození a ohřívání. U aparatur na magnetronové naprašování se používají různé geometrie, na obrázku 2.1 je vidět uspořádání s kruhovou planární geometrií.

Magnetronovým naprašováním se dají deponovat i dielektrické materiály či více vrstev z různých materiálů. Přidáním reaktivního plynu do komory (například kyslíku či dusíku) získáme reaktivní naprašování, které může ovlivnit rychlost depozice či změní morfologii nebo složení deponované vrstvy [13], obrázek 2.2.



Obrázek 2.1: Geometrie kruhového planárního magnetronu [12]



Obrázek 2.2: Reaktivní naprašování v kyslíkové atmosféře [13]

2.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM je velmi rozšířená metoda zobrazování povrchů ve vysokém rozlišení. Označuje se také jako rastrovací nebo řádkovací elektronová mikroskopie. Princip metody je založen na skenování povrchu primárním svazkem a detekci elektronů vyletujících ze vzorku. Skenovací elektronový mikroskop se používá v mnoha odvětvích: materiálovém a medicínském výzkumu, biologii, metalurgii a dalších. Jeho výhodou je velká hloubka ostrosti a nenáročná příprava vzorků.

2.2.1 Interakce elektronů s pevnou látkou

Po dopadu urychleného primárního elektronu na povrch pevné látky ve vakuu nastává jeho elastický rozptyl, neelastický rozptyl, nebo jeho pohlcení. Elektrony urychlené na určitou energii (obvykle desítky keV) mohou proniknout pouze do určitého objemu vzorku, nazývaný excitační objem (obrázek 2.3). Hruškovitý tvar plyne z toho, že směr elektronu se mění více při jeho menší energii, kdy už část své energie odevzdal vzorku. Největší vzdálenost od povrchu, kam jsou elektrony schopny se dostat, se nazývá penetrační hloubka R, pro kterou platí:

$$\rho \cdot R \approx a \cdot E_0^b, \tag{2.2}$$

kde a, b jsou konstanty, ρ je hustota látky, která narůstá se vzrůstajícím atomovým číslem Z, a E_0 energie primárních elektronů [14].

Při interakci primárních elektronů se vzorkem mohou nastat následující jevy:

Emise sekundárních elektronů (SE) nastává po neelastické srážce s elektrony vzorku. Primární elektron předá část své energie elektronu ve vnější slupce atomu vzorku. Část předané energie se využije na uvolnění elektronu z vazby, zbytek se přemění na kinetickou energii. Tato energie je malá (jednotky eV), proto mohou SE uniknout pouze z malé hloubky, nazývané úniková hloubka (max. 2 nm). Díky tomu detekce SE poskytuje povrchovou informaci. Zobrazení morfologie povrchu funguje na principu hranového jevu (obrázek 2.4).

Hrany, které produkují více SE než rovná plocha, se jeví světlejší. Prohlubně naopak pohltí část elektronů, jeví se tedy tmavší. Počet uvolněných sekundárních elektronů na jeden primární se nazývá výtěžek δ a můžeme vyjádřit jeho úhlovou závislost:

$$\delta(\varphi) = \frac{\delta(0)}{\cos(\varphi)}, \tag{2.3}$$

kde φ je úhel dopadu primárního elektronu a $\delta(0)$ kolmý dopad elektronu na vzorek. Typické hodnoty výtěžku jsou 0,1-10 SE.

Detektor SE je obvykle v komoře mikroskopu umístěn asymetricky u jedné strany vzorku. Je větší pravděpodobnost, že elektrony blíže k detektoru budou zachyceny. Díky tomu získáme vystínovaný obraz a povrch se nám jeví trojrozměrný.

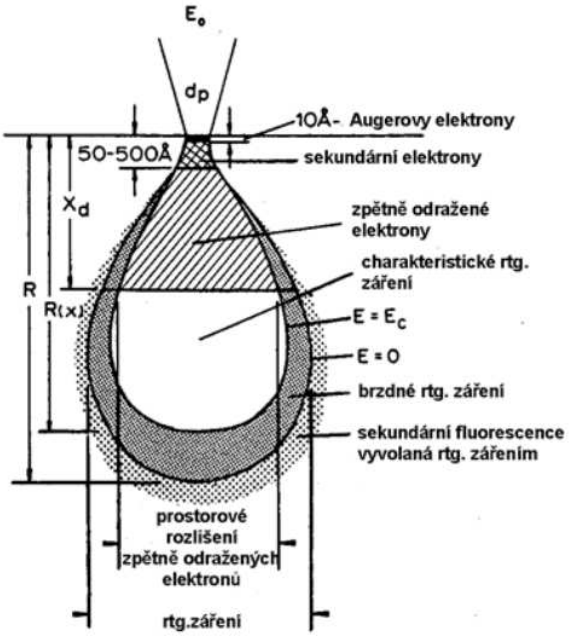
Emise zpětně odražených elektronů (BSE) vzniká po elastické srážce primárních elektronů s atomy vzorku. Elektrony jsou odraženy pod úhlem větším než 90°. Jelikož ztratí pouze malou část energie, jejich úniková hloubka je větší. Účinný průřez je pro velké úhly úměrný Z^2, kde Z je atomové číslo. Detekované BSE nám tedy díky interakci s jádry poskytují materiálový kontrast. Detektor se umisťuje přímo pod primární svazek. Musí se použít jiný detektor než při detekci SE, protože detektor BSE detekuje elektrony o vysoké energii, kdežto detektor SE detekuje elektrony o nízké energii (jednotky eV).

Emise charakteristického rentgenového záření nastává při přechodu atomu z vybuzeného stavu do základního. Na tomto jevu je založena analýza materiálového složení pomocí spektroskopie EDX, která je popsána níže, v sekci 2.4.1.

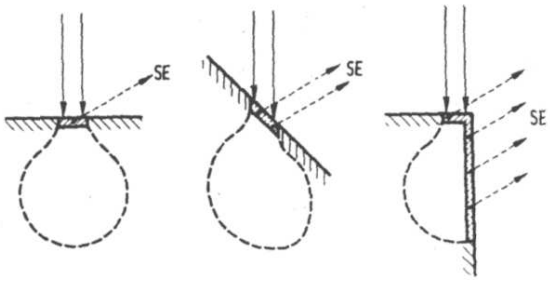
Emise Augerova elektronu je založena na přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší za současného předání přebytečné energie valenčnímu elektronu, který se uvolní. Místo Augerova elektronu se také může vyzářit foton například fluorescenčním zářením.

Pohlcení primárního elektronu vzorkem.

Nevodivé vzorky se mohou začít nabíjet, což zapříčiní defokusaci svazku.



Obrázek 2.3: Excitační objem [15]



Obrázek 2.4: Hranový jev [15]

2.2.2 Konstrukce skenovacího elektronového mikroskopu

Mikroskop můžeme rozdělit na dvě základní části:

Tubus mikroskopu obsahuje zdroj - elektronové dělo, čočky na fokusování a formování svazku a rastrovací cívky k tvorbě obrazu (obrázek 2.5).

Komora mikroskopu je vybavena držákem vzorků k jejich manipulaci, detektory a případně různými nanomanipulátory [16].

Elektronové dělo je zdrojem urychlených elektronů. Je složeno z katody, která je na vysokém napětí a emituje elektrony, a uzeměné anody. Elektrony jsou urychlovány prostřednictvím rozdílného potenciálu katody a anody.

K emisi elektronů z katody se používají různé principy [14]. Dříve byla nejpoužívanější termoemise, kdy se ohřívala pevná látka, obvykle wolframový drát. Proudem se rozžhavil na vysokou teplotu (cca 2700 K), při které elektrony překonají potenciálovou bariéru, která je drží v materiálu zdroje. Místo wolframu se dá použít borid lantanový *(LaB_6)*, který se žhaví na nižší teplotu (cca 1850 K) a má delší životnost (stovky hodin).

Schotkyho katoda využívá ke snížení potenciálové bariéry a uvolnění elektronů ze zdroje silné elektrostatické pole umístěné na katodě. Jako katoda se používá wolfram pokrytý tenkou vrstvou oxidu zirkonu. Tím se emise elektronů sníží na teplotu 1800 K. Funguje za ultravysokého vakua.

Polní emise je založena na působení elektrostatického potenciálu tak, že se potenciálová bariéra zmenší natolik, že se elektrony uvolní jevem kvantově mechanického tunelování. Emise probíhá za pokojové teploty, nazývá se proto také studená emise. Díky tomu má katoda dlouhou životnost (roky). Stejně jako Schotkyho katoda vyžaduje ultravysoké vakuum.

Vysoké elektrické pole na hrotu zajišťuje extraktor, zařazený hned za katodou. Je na něm nastavitelné vysoké kladné napětí, nazývané extrakční, kterým ovlivňujeme emisní proud. Ten je daný rozdílem potenciálu katody a anody. U termoemise udržuje emisní proud Wehneltův válec, který obklopuje katodu a je na nižším potenciálu.

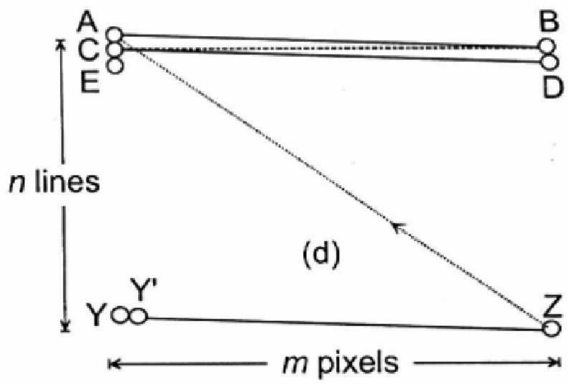
Soustava elektromagnetických čoček funguje analogicky jako skleněné čočky v optickém mikroskopu. Čočky jsou složeny z pólových nástavců z magneticky měkkého železa a elektromagnetických cívek. Jejich zvětšení se nastavuje proudem protékajícím cívkami.

První čočka se nazývá kondenzorová a je velmi silná. Na jejím buzení nepřímoúměrně závisí ohnisková vzálenost, na které zase (přímoúměrně) závisí velikost stopy svazku elektronů. Čím je stopa menší, tím má mikroskop větší rozlišení.

Následují slabší čočky, které centrují svazek do optické osy tubusu. Výsledný svazek je ořezán aperturní clonou, která se volí v závislosti na optimálním úhlu a požadovaném rozlišení svazku. Světelnost svazku je ovládána mezičočkou IML, ta ale posouvá svazek z optické osy, což je kompenzováno centrovacími cívkami IML. U mikroskopu se projevují různé optické vady – sférická, chromatická (způsobená nestabilitou urychlovacího napětí) či astigmatická, kterou regulují stigmátory. Poslední čočkou v mikroskopu je čočka objektivová, která formuje výsledný svazek. Ovlivňuje pracovní vzdálenost, na kterou je svazek fokusován.

Před objektivovou čočkou jsou zařazeny rastrovací cívky, které vychylují elektronový svazek a skenují povrch vzorku. Skenují ve dvou kolmých směrech x a y, jak je ukázáno na obrázku 2.6. Svazek skenuje z bodu A do bodu B, rychle se vrátí do bodu C a pokračuje ve skenování, dokud se nenasnímá celý povrch. Svazek a detektrory jsou synchronizovány, takže je určena přesná pozice každého pixelu, a v počítači je sestaven celý snímek.

Obrázek 2.5: Schéma tubusu SEM [17]



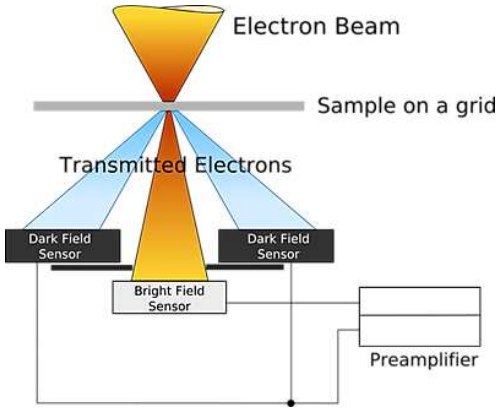
Obrázek 2.6: Schéma skenování povrchu vzorku [14]

2.2.3 Detektor prošlých elektronů

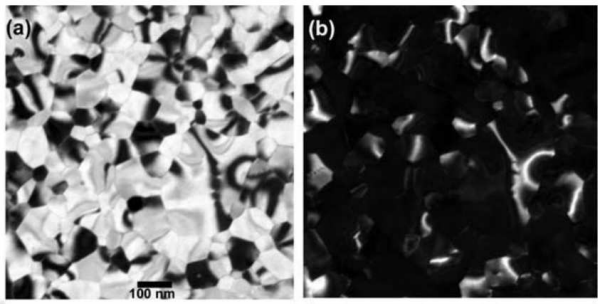
Do skenovacího elektronového mikroskopu, který obvykle bývá vybaven detektory SE, BSE a rentgenového záření, se dá vložit detektor prošlých elektronů, díky kterému vidíme skrz vzorek podobně jako v transmisním elektronovém mikroskopu. Nemá ale tak dobré rozlišení a používá se hlavně na inspekci vzorků před studiem transmisní elektronovou mikroskopií (TEM). Abychom mohli pozorovat prošlé elektrony, potřebujeme velmi tenkou lamelu vzorku o tloušťce 50 - 200 *nm*. Příprava takového vzorku je náročná a používají se různé postupy, popsané v kapitole 3.3.

TEM je analogie světelné mikroskopie. Jelikož elektrony mají menší vlnovou délku než viditelné světlo, získáme větší rozlišení. Elektrony prochází soustavou elektromagnetických čoček a pozorujeme zvětšený obraz či difrakci na stínítku. Občas se upravuje přidáním skenovacích cívek na skenovací transmisní elektronový mikroskop [14].

Stejně jako u TEM můžeme obraz z detektoru prošlých elektronů u SEM pozorovat ve světlém či tmavém poli. Schéma detektoru je na obrázku 2.7. Při detekci ve světlém poli zaznamenáváme nedifraktovaný svazek, vzorek je tedy tmavší než jeho okolí. Vidíme materiálový kontrast (těžší atomy rozptylují svazek do větších úhlů) a hloubkový kontrast (tenčí části se jeví světlejší). V tmavém poli detekujeme difraktované elektrony, obraz je tedy k komplementární k obrazu ve světlém poli (obrázek 2.8). Silně difraktované plochy se jeví světlé a okolí vzorku tmavé. K pozorování difraktovaných elektronů musíme odklonit objektivovou aperturu. Obraz v tmavém poli se často používá k identifikaci krystalů.



Obrázek 2.7: Schéma detektrou prošlých elektronů [17]



Obrázek 2.8: Příklad zobrazení ve světlém (a) a tmavém (b) poli [14]

2.3 Fokusovaný iontový svazek (FIB)

Mikroskopie využívající FIB pracuje na stejném principu jako SEM, ale zobrazuje povrch pomocí těžších částic, iontů. Díky jejich hmotnosti a využití vyšších energií můžeme pomocí FIB nejen zobrazovat povrch, ale i implantovat částice, odprašovat či deponovat materiál na vzorek a tvořit na něm struktury, což rozšiřuje možnosti jeho využití.

Zobrazení pomocí iontů poskytuje lepší materiálový kontrast než při použití SEM. Díky interakci atomů s krystalovou mřížkou vzorku můžeme pozorovat kontrast krystalových zrn. Nevýhodou při zobrazování vzorku je destruktivní vliv svazku, proto se používá co nejmenší proud, šířka svazku a energie.

FIB se uplatňuje zejména v polovodičovém průmyslu a materiálových vědách například při tvorbě vzorků (lamela pro TEM, příprava hrotů pro AFM), litografii, analýze poruch, prvkové analýze a 3D zobrazení, podrobnější popis v [18], [19].

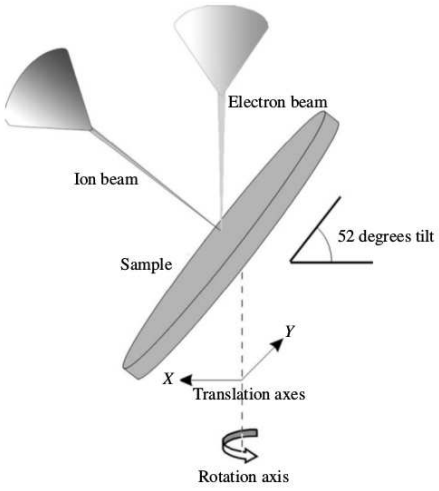
Velmi výhodné je zkombinovat výhody SEM a FIB do jednoho dvousvazkového přístroje, který se označuje jako DualBeam, CrossBeam či systém SEM-FIB. Elektronovým svazkem zobrazujeme vzorek (bez znečištění ionty), kontrolujeme průběh úprav vzorku iontovým svazkem a můžeme vytvořit ochranou vrstvu, která vzorek chrání před iontovým svazkem. Často používané uspořádání SEM-FIB je na obrázku 2.9.

2.3.1 Interakce iontů s pevnou látkou

Při dopadu iontu na povrch vzorku se iont může buď odrazit, či předává svou energii částicím vzorku při srážkách, dokud se neusadí v určité hloubce R_p – implantační hloubka. Tento jev se nazývá implantace, amorfizuje povrchovou vrstvu a olivňuje chemické složení vzorku. Implantační hloubka závisí na druhu iontů, jejich energii a druhu částic ve vzorku.

Srážky můžeme rozdělit na dva typy: elastickou interakci iontu s jádrem a neelastickou interakci s elektronovým obalem [18]. Při interakci s elektronovým obalem vznikají podobné jevy jako při interakci elektronů s povrchem například emise sekundárních elektronů a vyzáření rentgenového záření, ale navíc i emise sekundárních iontů.

Při interakci s jádrem může povrchový atom získat dostatečnou energii na překonání povrchové vazebné energie, a unikne z povrchu vzorku, takzvaně se odpráší. Výtěžek odprašování Y je definovaný jako průměrný počet odprášených atomů na jeden dopadající iont. Je závislý na parametrech dopadajícího iontu: jeho hmotnosti, energii, úhlu dopadu...; a materiálu vzorku: hmotnosti atomů, krystalizaci, orientaci krystalů, energii potřebné k odprášení částice z povrchu vzorku, vodivosti vzorku a nerovnostech na jeho povrchu. Odprášený materiál se může redeponovat zpět na plochy vzorku v blízkosti místa, ze kterého byl odprášen. Redepozice zpomaluje proces odprašování a vytváří na povrchu vzorku amorfní vrstvu.



Obrázek 2.9: Příklad geometrie systému SEM-FIB [18]

2.3.2 Konstrukce fokusovaného iontového svazku

Tubus FIB se skládá z iontového děla, které je zdrojem urychlených iontů, optiky a apertur, fokusujících a upravujících svazek, elektrod, vychylujících svazek do Faradayovy klece, anglicky nazývaných „*blanking electrodes*“, případně Wienova filtru a apertury pro hmotnostní selekci iontů (obrázek 2.10).

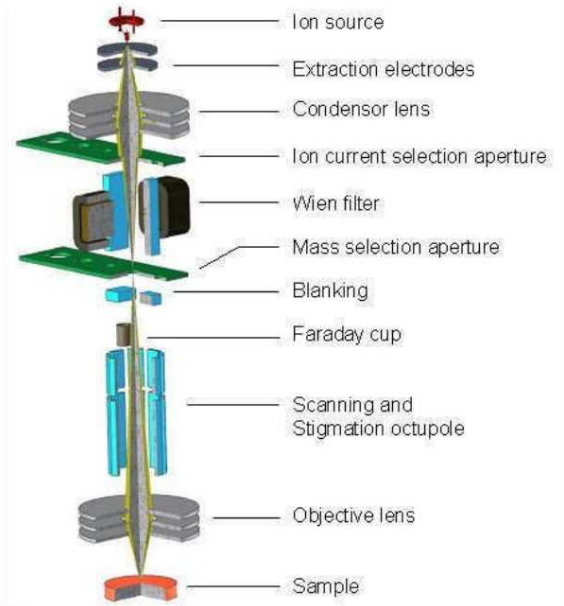
Iontové dělo, neboli LMIS (liquid metal ion source), se skládá ze zásobníku iontů, wolframového hrotu, supresoru a extraktoru (obrázek 2.11). Jako zdroj iontů můžeme použít různé čisté prvky či sloučeniny. Nejčastěji se používá galium, jehož použití má spoustu výhod. Galium je tekuté blízko pokojové teploty ($29,8°\ C$), díky tomu se také málo mísí s wolframovým hrotem a může zůstat tekuté až týdny. Je dostatečně těžké, aby odstranilo ze vzorku těžší prvky, ale ne příliš těžké, aby vzorek hned zničilo. Málo se vypařuje a má tedy dlouhou životnost. Můžeme ho použít v čisté formě, což zjednodušuje stavbu tubusu. Také se dobře rozlišuje při chemické analýze [18].

Materiál, který slouží jako zdroj iontů, se rozehřeje do kapalného stavu a steče na hrot o průměru 2 - 5 μm. Na hrot je připojen kladný potenciál, pod hrotem je extraktor na záporném potenciálu. Při vyrovnání elektrostatické síly a povrchového napětí vytváří galium na konci hrotu Taylorův kužel s průměrem okolo 5 nm. Silné elektrické pole mezi hrotem a extraktorem vytrhne galiové ionty ze špičky Taylorova kužele. Ionty jsou následně urychleny dále podél tubusu.

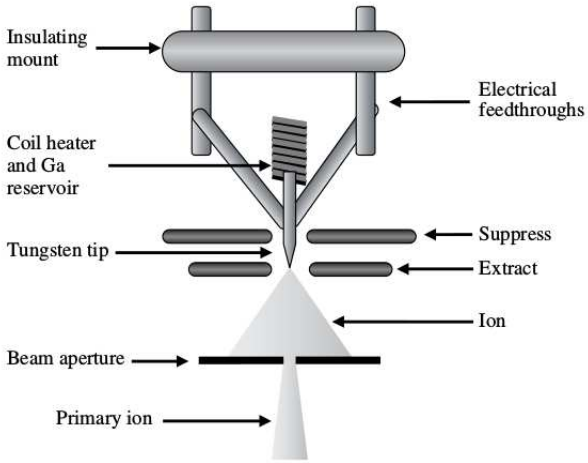
Nad extraktorem se nachází supresorová elektroda, která spolu s extraktorem stabilizuje extrakční proud změnou svého potenciálu. Extrakčním proudem označujeme proudovou hustotu iontů. Ionty jsou urychlovány urychlovacím napětím obvykle 5 - 30 keV, což je napětí mezi potenciálem hrotu a zemí.

Za extraktorem jsou kondenzátorové čočky a apertura, které určují proud iontů a velikost stopy svazku. FIB může obsahovat Wienův filtr a aperturu pro hmotnostní selekci iontů, pokud používáme sloučeninový zdroj iontů. Zacloňovací elektrody (*blanking electrodes*) odkloní svazek od vzorku do Faradayovy klece, ty mohou zamezit nechtěnému

dopadu iontů na vzorek. Skenovací a oktupólové čočky skenují povrch vzorku a potlačují astigmatismus. Jako poslední je zařazena objektivová čočka, která fokusuje výsledný svazek na vzorek.



Obrázek 2.10: Schéma tubusu FIB [17]



Obrázek 2.11: Schéma iontového děla [18]

2.3.3 Vstřikovací systém plynů (GIS)

V kombinaci s iontovým svazkem umožňuje deponování struktur na povrch vzorku nebo jeho leptání [18]. Dají se použít různé materiály, vodiče i izolátory například wolfram, platina, křemík, vodní páry či fluor. Jako plynný prekurzor se většinou nepoužívají čisté prvky, ale jejich sloučeniny. Zásobník plynu je napojen na kapiláry v komoře mikroskopu, přes které plyny proudí ke vzorku. Kapiláry jsou umístěny na držáku se třemi stupni volnosti, abychom mohli ovládat jejich umístění nad vzorkem (obrázek 2.12).

Při leptání reaguje přivedený plyn s povrchem vzorku a rozkládá ho, což může pomoci urychlit odstraňování materiálu nebo ho naopak zpomalit.

Depozice materiálu je založena na adsorbci prekurzoru na povrchu vzorku. Po dopadu svazku iontů jsou molekuly plynu rozloženy na prchavé a stálé produkty. Stálé produkty se usadí na povrchu a vytváří vrstvu, prchavé vzorek opustí (obrázek 2.13). Zároveň s depozicí stále probíhá odprašování. Depozice materiálu tak závisí na složení prekurzoru, toku a teplotě plynu, poloze trysek a velikosti proudu iontového svazku, době setrvání svazku na jednom místě, hodnotě stopy překryvu svazku a deponované ploše.

Pro studium depozice si definujeme celkový výtěžek depozice Y_{dep}, počet částic deponovaných na jeden iont, podle [18]:

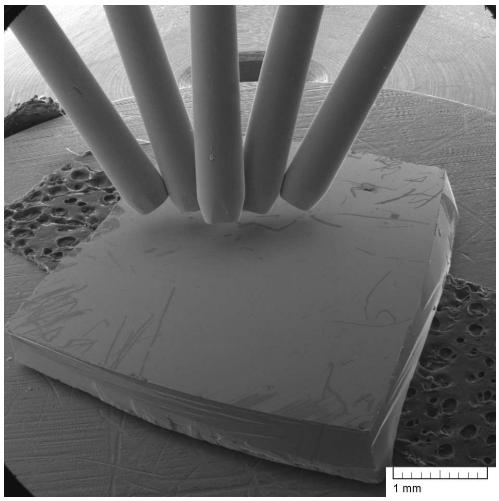
$$Y_{dep} = \frac{Y_{decomp}}{Y_{sputt}}, \tag{2.4}$$

kde Y_{decomp} je výtěžek dekompozice prekurzoru a Y_{sputt} počet odprášených částic. Průměr stopy svazku si označíme jako D a čas, po který zůstává svazek na jednom pixelu, jako *dwell time*. Po uplynutí této doby je svazek vychýlen tak, aby nedopadal na vzorek, a poté umístěn na jiné místo vzorku. Velikost tohoto kroku označíme S a definujeme překryv stopy svazku: *overlap* – *OL*:

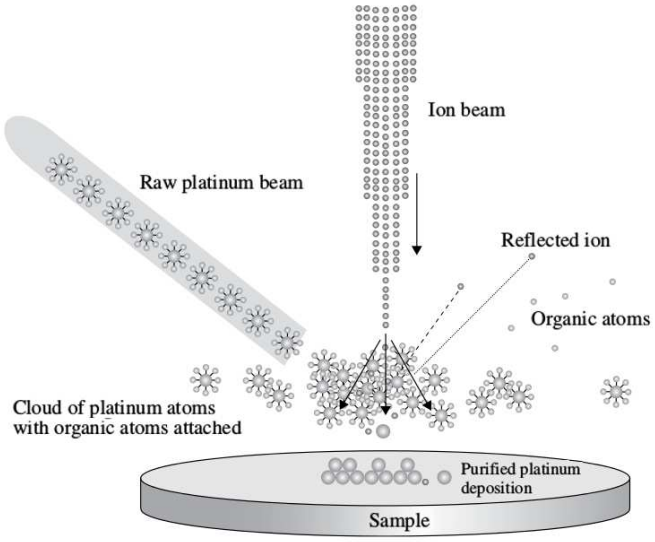
$$OL = \frac{D - S}{D}. \tag{2.5}$$

Poloviční překrytí svazku se tedy označuje jako 0,5, při *overlapu* 0 se stopy svazku dotýkají okraji, při *overlapu* -0,5 jsou stopy vzdáleny o polovinu průměru svazku. Kladný overlap se používá k odprašování a záporný k depozici. Při příliš velké vzdálenosti stopy už může být depozice nedostatečná.

Depozici olivňuje také proudová hustota iontů. Pokud je nízká, nerozloží se všechen plyn a rychlost depozice je pomalá. Při střední narůstá výtěžek depozice i odprašování, při vysoké proudové hustotě už převažuje odprašování materiálu.



Obrázek 2.12: Kapiláry GIS nad vzorkem



Obrázek 2.13: Depozice plynů na vzorek [18]

2.4 Metody chemické analýzy

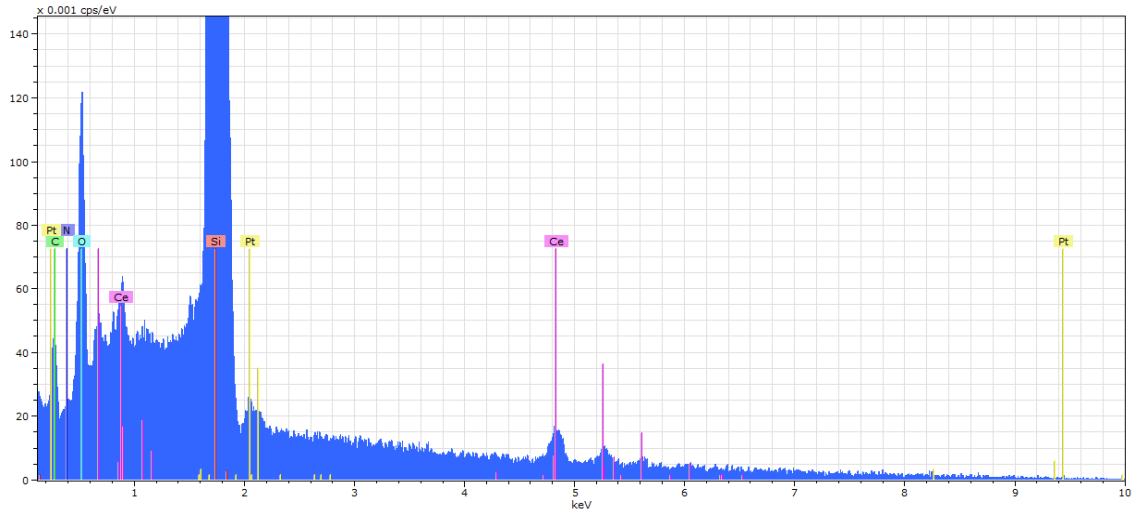
Pomocí sekundárních a zpětně odražených elektronů získáváme hlavně informaci o morfologii povrchu a pouze orientační prvkové rozlišení podle relativního kontrastu světlých a tmavých ploch. Ke zjištění přesnějšího kvalitativního i kvantitativního zastoupení prvků musíme použít jiné metody. V následující kapitole jsou popsány metody EDX a XPS. Dají se použít i další spektroskopické metody například WDX (Wawelength-Dispersive X-ray sp.), AES (Auger Electron Sp.), UPS (Ultraviolet Photoelectron Sp.) či EELS (Electron Energy-Loss Sp.) viz [20].

2.4.1 Energiově-disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)

Výhodou EDX je její zabudování přímo do skenovacího elektronového mikroskopu. Chemické složení daného místa na vzorku získáváme z rentgenového záření generovaného dopadem primárního svazku elektronů na vzorek [14]. Tato metoda je spíše objemová, neboť hloubka, ze které je možné detekovat rentgenové záření ze vzorku, je mnohem větší než je tomu u sekundárních elektronů (obrázek 2.3).

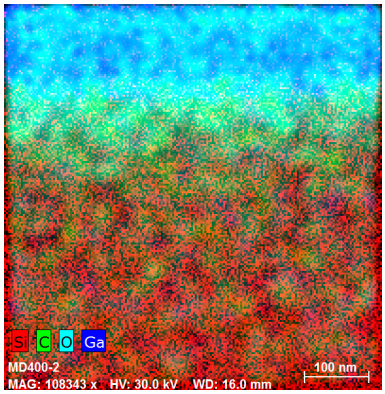
Po dopadu elektronů na vzorek nastávají elastické a neelastické srážky. Při neelastických srážkách ztrácí primární elektron energii, kterou předává atomům vzorku. Při dostatečné energii se uvolní elektron a v atomovém obalu vznikne vakance, atom přejde do vybuzeného stavu. Vakance se zaplní elektronem z vyšší energetické hladiny za současného uvolnění energie prostřednictím charakteristického brzdného rentgenového záření. Atom přejde zpět do základního stavu.

Detekcí intenzity záření v závislosti na jeho energii naměříme spektrum, jak je prezentováno na obrázku 2.14. Každému prvku odpovídá charakteristické rentgenové záření, jehož energie závisí na atomovém čísle Z a kvantových číslech energetických hladin označovaných K (n_1), L (n_2), M (n_3)... Analýzou charakteristických píků, které značí přechody elektronů mezi hladinami v elektronovém obalu, získáme informaci o prvkovém složení vzorku.



Obrázek 2.14: Příklad spektra EDX vzorku s vrstvou $Pt\text{-}CeO_x$ na křemíkové podložce

Při detekci intenzit konkrétních čar charakteristického rentgenového záření, synchronizovaného se skenováním povrchu primárním vzorkem, získáme rozložení prvků na povrchu vzorku – prvkovou mapu (obrázek 2.15).



Obrázek 2.15: Příklad prvkové mapy příčného řezu vrstvou nanoporézního uhlíku na křemíkové podložce s ochrannou vrstvou

2.4.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

XPS je jednou z nejčastějších technik charakterizace pevných látek. Přináší nám kvantitativní informaci o prvkovém složení povrchové vrstvy vzorku. Díky chemickému posuvu je možné touto metodou určit v jaké chemické vazbě se prvek ve vzorku vyskytuje. Povrchová citlivost závisí na použité energii, obvykle je v řádu několika nanometrů (2 - 5 nm) [20].

Metoda je založena na vnějším fotoelektrickém jevu. Na vzorek posvítíme měkkým rentgenovým zářením. Atom vzorku absorbuje dopadající záření a pokud je energie fotonu vyšší než vazebná energie elektronu na některé jeho atomové hladině, uvolní se elektron z atomového obalu. Kinetická energie E_k tohoto fotoelektronu závisí na energii použitého záření, elektronové vazebné energii E_b a výstupní práci vzorku ϕ:

$$h\nu = E_k + E_b + \phi, \tag{2.6}$$

kde h je Planckova konstanta a ν frekvence dopadajícího záření. Vzniklá díra v elektronovém obalu je poté zaplněna elektronem z vyšší hladiny a vyzáří se foton či Augerův elektron.

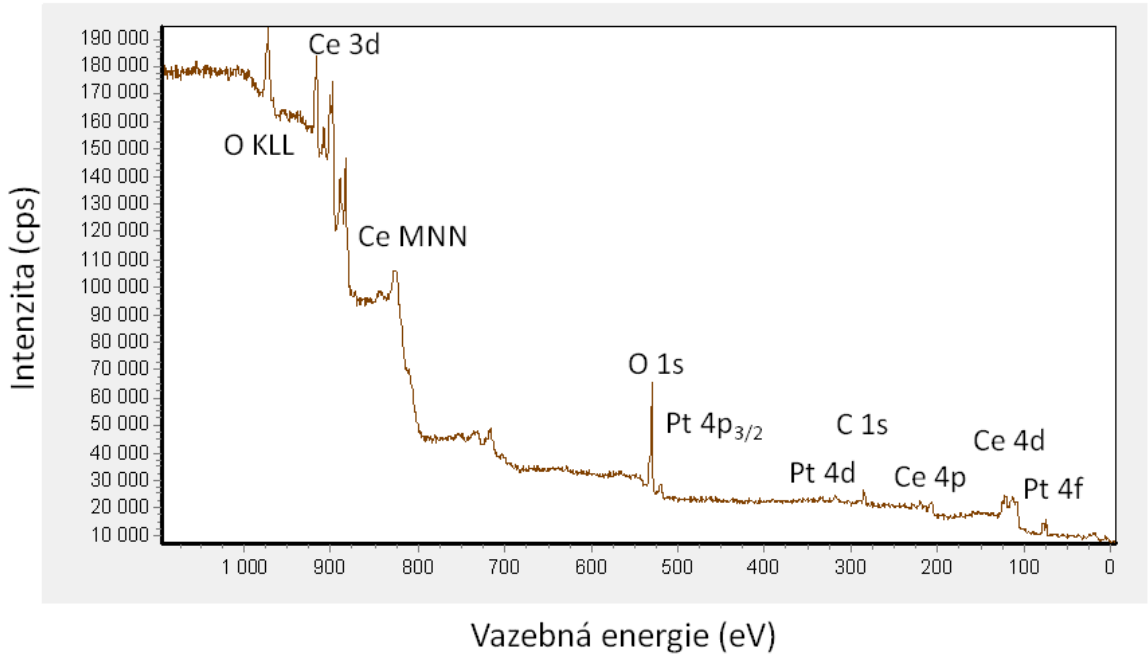
Detektor zaznamenává závislost intenzity toku elektronů na jejich energii. Hodnoty vazebných energií se u různých prvků liší a můžeme je podle nich identifikovat. Příklad naměřeného XPS spektra je na obrázku 2.16.

Kromě identifikace prvků, která je založena na správné identifikaci fotoelektronové čáry (spektra), je možné z naměřených spekter určit chemický stav prvků. Identifikace chemického stavu primárně závisí na přesném určení vazebné energie píku. Změnu chemického stavu prvku je možné zjistit z chemických posunů, tj. posunu píku ve vazebných energiích. Pro řadu materiálů jsou chemické posuny shrnuty do tabulek a spolu se spektry jsou součástí např. [21].

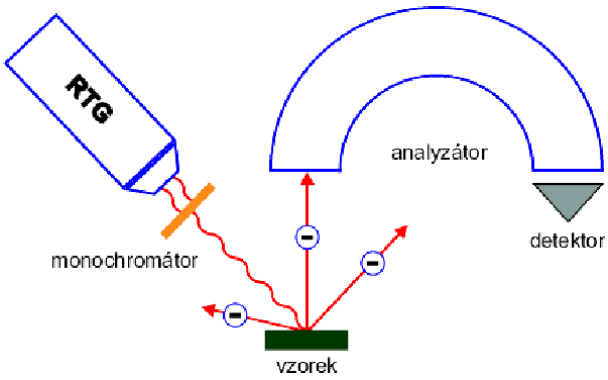
Pro mnoho studií je důležité stanovit relativní koncentrace prvků obsažených ve vzorku. Ke kvantitativní analýze se pak z naměřených spekter určuje plocha píků (A_i) a je třeba znát atomové citlivostní faktory (S_i) pro dané prvky, které jsou tabulizovány. Zastoupení prvku X v homogenním vzorku pak lze vyjádřit rovnicí

$$C_x = \frac{\frac{A_x}{S_x}}{\sum \frac{A_i}{S_i}}. \tag{2.7}$$

Na obrázku 2.17 vidíme schématické uspořádání experimentu XPS. Jako zdroj záření se obvykle používá rentgenová lampa se zdroji Mg a Al K_α o energii 1253,6 eV a 1486,6 eV. Před lampou může být zařazen monochromátor, který zúží šířku čáry použitého zdoje. Proti vzorku je umístěn hemisférický analyzátor, který k detektoru propustí pouze elektrony s kinetickou energií, na kterou je nastaven. Celá aparatura funguje za ultravysokého vakua.



Obrázek 2.16: Příklad širokého spektra XPS



Obrázek 2.17: Schématické uspořádání experimentu XPS [22]

3. Experimentální provedení

3.1 Příprava vzorků *Pt-CeO_x*

Ke studiu vrstev *Pt-CeO_x* byly magnetronovým naprašováním připraveny 4 typy vzorků. Na křemíkové destičky o tloušťce 500 μm byly naprášeny mezivrstvy z amorfního uhlíku (*a-C*) a nitridovaného uhlíku (*CN_x*). Tloušťka všech připravených mezivrstev byla 200 μm. Na tyto mezivrstvy a na referenční křemíkovou destičku bez mezivrstvy byly naprášeny studované vrstvy *Pt-CeO_x*, které byly dopovány třemi různými koncentracemi platiny. Pro všechny typy vzorků a koncentrace platiny byly naprášeny vrstvy o tloušťkách 10 a 20 *nm*.

Mezivrstvy z amorfního a nitridovaného uhlíku byly připraveny *DC* magnetronovým naprašováním pomocí komerčního modulárního vysoko-vakuového naprašovacího systému (Modular High Vacuum Coating system) *MED020* od firmy *Baltec*. Na vzorky byl naprášen uhlík z uhlíkového terče o průměru 5 *cm* od firmy *Goodfelow*. Čistota terče je 99,997 %. Vzdálenost terče od substrátu byla 50 *mm*.

Mezivrstvy byly deponovány při konstantním stejnosměrném proudu 20 *mA*. Mezivrstva *a-C* byla připravena v pracovním plynu z čistého argonu a mezivrstva dále označovaná jako 50% *CN_x* v atmosféře složené z 50 % argonu a 50 % dusíku. Celkový průtok plynu byl stejný pro oba pracovní plyny - 23 *sccm*, celkový tlak plynu byl přibližně 0,8 *Pa*. Při přípravě mezivrstvy 100% *CN_x* byl jako pracovní plyn použit čistý dusík o tlaku 4 *Pa*. Výsledná tloušťka nadeponovaných mezivrstev byla 200 *nm*.

Vrstva *Pt-CeO_x* byla připravena *RF* magnetronovým naprašováním v aparatuře vyrobené na Katedře fyziky povrchů a plazmatu. K naprašování byl použit terč z CeO_2 o průměru 5 *cm* a čistotě 99,99 % od firmy *Lesker*. Při naprašování byl terč umístěn ve vzdálenosti 90 *mm* od substrátu. Aby byly vrstvy *CeO_x* dopovány platinou, byly na terč umístěny 1 - 3 platinové drátky o průměru 0,404 *mm*. Depozice proběhla za pokojové teploty při zbytkovém tlaku menším než 4.10^{-4} *Pa*. Jako pracovní plyn byla použita směs argonu a kyslíku s celkovým tlakem 4.10^{-1} *Pa*. Depozice vrstev *Pt-CeO_x* pro jednu tloušťku a zvolený počet platinových drátků probíhala pro všechny vzorky s různými mezivrstvami či bez nich najednou.

3.2 Elektronová a iontová mikroskopie

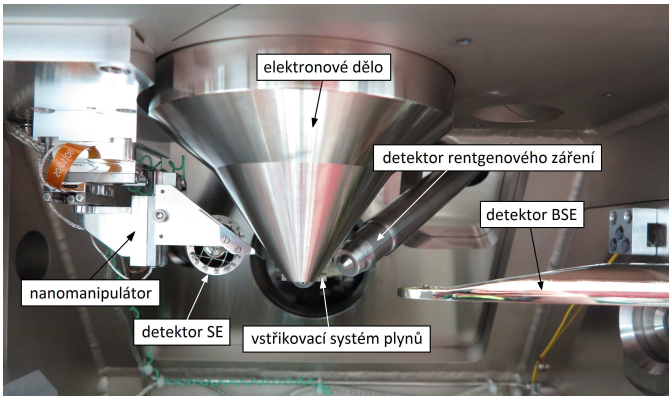
Ke studiu morfologie byl použit skenovací elektronový mikroskop *LYRA3* od firmy *Tescan*. Jedná se o mikroskop typu *„Dual-beam“*, skládá se tedy jak z elektronového děla, tak i z iontového. Dále je vybaven držákem vzorků, systémem vstřikování plynů a nanomanipulátorem, a může být tedy použit k přípravě vzorků pro TEM. K dispozici je detektor sekundárních elektronů, detektor zpětně odražených elektronů a detektor rentgenového záření (více v kapitole 3.4). Uspořádání jednotlivých součástí mikroskopu je zobrazeno na obrázcích 3.1 (zepředu) a 3.2 (ze strany).

Elektronový svazek pracuje při tlaku menším než 10^{-7} *Pa*. Elektrony jsou emitovány z wolframového vlákna, žhaveného na teplotu 1800 *K*. Využito je Shotkyho efektu v elektrickém poli 10^8 *V/m*. Energii dopadajícího svazku lze nastavit v rozmezí 200 *eV* - 30 *keV* a proud až na 300 μA [17]. Při energii 30 *keV* a pracovní vzdálenosti 9 *mm* je průměr svazku 3, 3 *nm*. K zobrazení byl použit mód RESOLUTION, který má vysoké rozlišení a malou hloubku ostrosti, a mód WIDE FIELD s extrémně širokým obrazovým polem pro manipulaci.

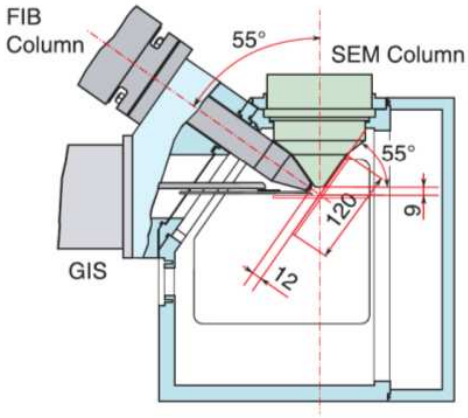
Iontový svazek pracuje při tlaku pod 5.10^{-6} *Pa*, průměr svazku je 50 *nm* a není možné ho měnit. Energii iontového svazku můžeme nastavit na 1 *eV* – 30 *keV*, použita byla pouze energie 30 *keV*. Proud svazku lze nastavit pomocí apertur, použité apertury jsou popsané v tabulce 3.1:

Tabulka 3.1: Parametry použitých apertur

Apertura	průměr	napětí na kondenzoru	proud iontů	použití
A5	100 μm	25 kV	150 - 250 pA	zobrazování, depozice, jemné leštění, odřezávání
A6	200 μm	25 kV	800 - 900 pA	hrubé leštění
A7	400 μm	25,59 kV	1000 - 1200 pA	odprašování



Obrázek 3.1: Pohled do komory mikroskopu *LYRA3*

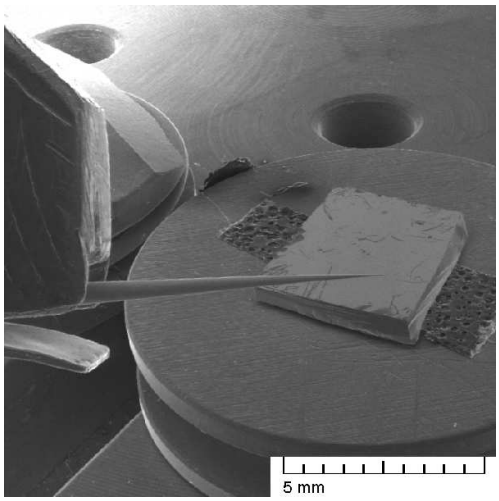


Obrázek 3.2: Geometrické schéma kontrukce mikroskopu *LYRA3* [17]

V systému vstřikování plynů je k dispozici pět prekurzorů: platina, wolfram, fluor, oxid křemičitý a vodní páry (obrázek 2.12). Vstřikované plyny se musí nejdříve zahřát na pracovní teplotu a při jejich použití musí být vzorek nakloněn na 55° (viz obrázek 3.2).

Zajímavým doplňkem komory mikroskopu jsou nanomanipulátory. Jsou to nástroje k manipulaci s objekty, jejich charakterizaci a budování struktur. V závislosti na způsobu využití se používá mnoho různých zakončení. Ovládají se mechanicky zvenku mikroskopu. Použitý nanomanipulátor *SmartAct* má 3 stupně volnosti a byl do něj zasazen wolframový hrot od firmy *Omniprobe* (obrázek 3.3). Díky malému průměru špičky hrotu a malému vrcholovému úhlu je hrot možné použít při přípravě vzorků pro TEM vícekrát. Pohyb je zajištěn piezoelektrickými prvky. Jeho rychlost je odstupňovaná na kroky, jejichž velikost můžeme volit. Při kroku do 5 *nm* se používá skokový mód, pod 5 *nm* skenovací [16]. Držáček pro TEM je také od firmy *Omniprobe* a je na něj možno umístit více vzorků (obrázek 3.5).

K zobrazení vzorku pomocí prošlých elektronů byl použit mikroskop *MIRA3* a detektor prošlých elektronů, oba od firmy *Tescan*. Do detektoru se vloží držáček pro TEM a poté se detektor umístí do držáku vzorků v komoře mikroskopu. Detektor je zobrazený na obrázku 3.4. Elektronové dělo *MIRA3* je stejné jako u mikroskopu *LYRA3*. Snímky byly pořízeny z pracovní vzdálenosti 2 *mm* při energii 30 keV.



Obrázek 3.3: Příklad nanomanipulátoru - hrot

Obrázek 3.4: Rozložený detektor prošlých elektronů

Obrázek 3.5: Držáček pro TEM

3.3 Technika přípravy lamely

Abychom mohli pozorovat morfologii pomocí prošlých elektronů, potřebujeme dostatečně tenký vzorek. Ten se dá vyrobit různými postupy [14]. Mechanicky, postupným odřezáváním plátků a následným broušením vyrobíme vzorek s tloušťkou 10 - 50 μm uprostřed a 100 - 400 μm u kraje. Mechanické metody bohužel poškozují povrchovou vrstvu a vytváří v ní defekty. Dále můžeme použít chemické metody, kdy se vzorek za pomoci chemikálií rozpouští.

Tenký vzorek – lamela – se dá připravit také pomocí odprašování materiálu iontovým svazkem. Výhodou FIB je příprava vzorku i z malého množství materiálu a jeho rychlejší příprava. K tvorbě lamely se používají tři postupy [18], [19]:

- U techniky **„H-bar“** nejprve konvenčními metodami připravíme vzorek o tloušťce několik desítek μm, který upevníme na držáček pro TEM a umístíme pod FIB. Následně vybereme místo přípravy vzorku a pomocí vysokoenergetických iontů odprašujeme materiál až na požadovanou tloušťku.

- Metodou **„Lift-out“** ***ex-situ*** vytváříme lamelu přímo ze vzorku bez jeho předchozích úprav. Optickým mikroskopem vybereme místo, ze kterého chceme vytvořit vzorek. Pomocí FIB vyřízneme lamelu ze vzorku a pod optickým mikroskopem ji pomocí elektrostatických sil vyzdvihneme nanomanipulátorem a připevníme na držáček pro TEM.

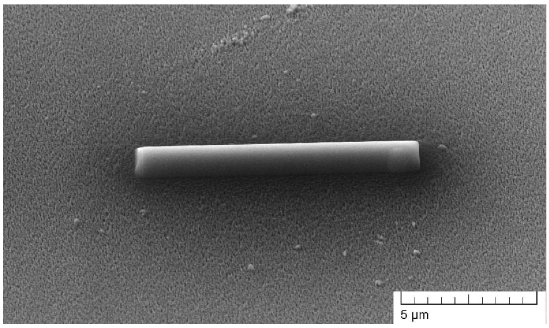
- V této práci byla použita technika **„Lift-out“** ***in-situ***, která kombinuje výhody obou předešlých technik a používá kombinaci SEM-FIB. Příprava vzorku je podobná metodě *ex-situ*, ale vyzdvihnutí lamely a její přidělání na držáček probíhá uvnitř komory mikroskopu. Využívá se systému vstřikování plynů (GIS) a depozice iontovým svazkem.

Tvorba lamely proběhla v pracovní vzdálenosti 9 mm od objektivu SEM. Vzorek byl většinou nakloněn pod úhlem 55°, aby na něj iontový svazek dopadal kolmo. Pod tímto úhlem je výtěžek odprašování největší. Pro zobrazování elektronovým svazkem byla použita největší energie 30 keV, aby bylo dosaženo co nejlepšího rozlišení. Pro zobrazení povrchu ionty byla také použita energie 30 keV. Proud se dá omezit zařazením apertur, aby bylo minimalizováno odprašování vzorku. Elektronový i iontový svazek musely být zaostřeny a sesynchronizovány, aby ukazovaly stejné místo na povrchu vzorku. Poté bylo vybráno místo, ze kterého se vytvoří vzorek, a místo na držáčku pro TEM, kam se vzorek umístí. Tyto pozice je výhodné uložit, abychom se k nim mohli jednoduše vrátit.

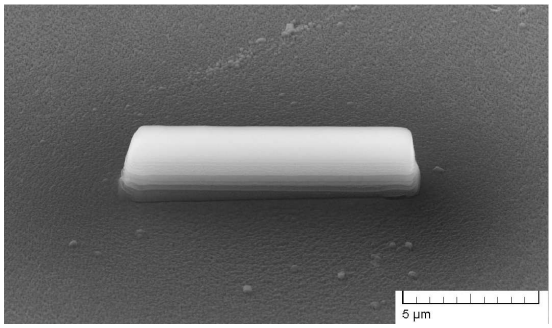
3.3.1 Depozice ochranných vrstev

Protože chceme zobrazit tenkou vrstvu na povrchu vzorku, je důležité, aby byla co nejméně poškozena iontovým svazkem. Proto byla nejdříve na vybraném místě na povrchu vzorku vytvořena ochranná vrstva křemíku pomocí systému vstřikování plynů a elektronového svazku o energii 5 keV. Pozice trysek plynu je předem nastavená. Studovaná povrchová vrstva obsahuje platinu, a proto depozice křemíku zajistila dobrý materiálový kontrast. Pro požadovanou strukturu byly zvoleny předdefinované parametry skenování svazkem. Byl zvolen *dwell time* 0,2 μs, *overlap* -1 a proud 300 pA. Deponovaná struktura má rozměry zhruba 10x1x1 μm, depozice trvala okolo 15 minut (obrázek 3.6).

Následně byla na vytvořenou ochrannou vrstvu deponována ochranná vrstva pomocí iontového svazku. K depozici vrstvy na obrázku 3.7 byla použita energie svazku 30 keV, apertura *A5*, proud 150 pA, *dwell time* 0,2 μs a *overlap* -1, depozice trvala přibližně 3 minuty. Parametry ochranných vrstev jsou podrobněji zkoumány v kapitole 4.1.



Obrázek 3.6: Křemíková ochranná vrstva deponovaná pomocí elektronového svazku



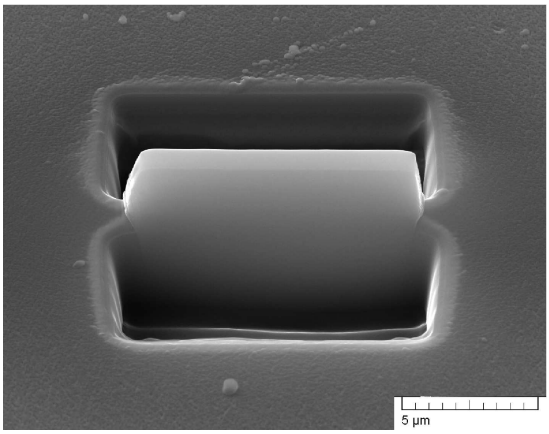
Obrázek 3.7: Křemíková ochranná vrstva deponovaná pomocí iontového svazku

3.3.2 Příprava lamely ve vzorku

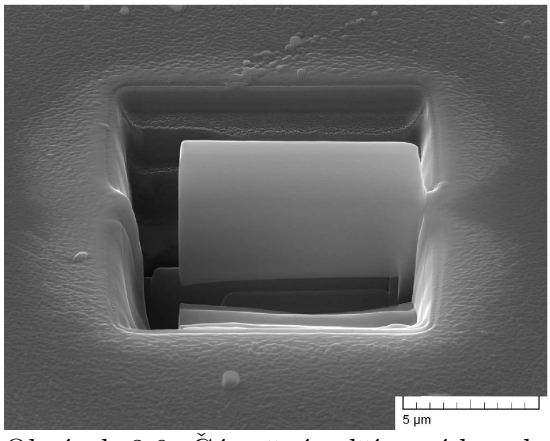
Okolo obou delších stran ochranné vrstvy byl iontovým svazkem odstraněn materiál, čímž vznikl základ lamely (obrázek 3.8). Odprašování proběhlo po obou stranách současně, aby se minimalizovala redepozice částic. Vyhloubená struktura má tvar schodů, aby byl snížen čas potřebný k její tvorbě. Byly použity ionty o energii 30 keV a apertura *A7* s proudem přibližně 11 nA, *dwell time* 6 μs a *overlap* -1. Doba odprašování byla zhruba 2 minuty, tato doba se pro různé materiály liší. Zde konkrétně je použit vzorek s mezivrstvou z nitridovaného uhlíku na křemíkové destičce s vrstvou oxidu ceru dopovaného platinou na povrchu.

V dalším kroku byla iontovým svazkem ztenčena tloušťka základu lamely pod 1 μm, procesem nazývaným leštění. Hrubé leštění proběhlo opět zároveň po obou delších stranách ochranné vrstvy. Použita byla apertura *A6*, proud 800 pA, *dwell time* a *overlap* zůstaly stejné jako u předchozího odprašování. Při vytváření struktur se dá zvolit i směr pohybu svazku, nemusí skenovat tam a zpět, ale třeba jen jedním směrem. Díky tomu je odstraňování materiálu šetrnější a odprášené částice se méně redeponují.

Aby mohla být lamela vyzdvihnuta ze vzorku, je potřeba ji odříznout. Vzorek proto nastavíme na úhel 0° kolmo k elektronovému svazku. Takto odřízneme lamelu iontovým svazkem zároveň zespoda a ze strany (obrázek 3.9). Parametry ionového svazku zůstaly zachovány. Následně lamelu vrátíme zpět do pozice na 55°, tedy kolmo k ionovému svazku. Průběh jednotlivých kroků bylo nutné občas kontrolovat pomocí elektronového svazku, hlavně při odřezávání spodní strany lamely.



Obrázek 3.8: Odstranění materiálu v okolí budoucí lamely pomocí iontového svazku

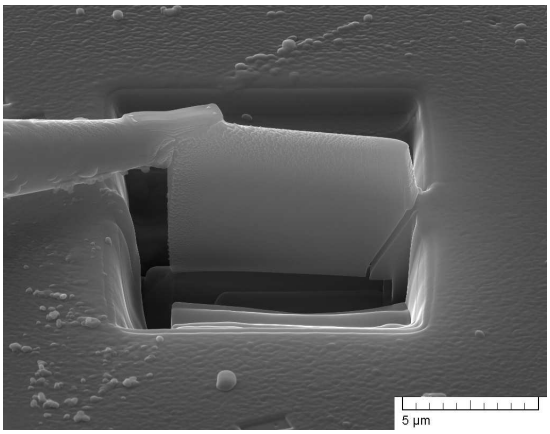


Obrázek 3.9: Částečné odříznutí lamely pomocí iontového svazku

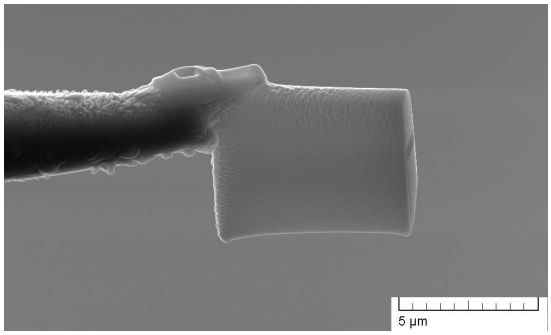
3.3.3 Vyzvednutí lamely a přenesení na držáček pro TEM

Vzorek byl oddálen z pracovní vzdálenosti, aby nedošlo k jeho srážce s hrotem. Poté byl hrot přiblížen nad určené místo na vzorku do pracovní vzdálenosti 9 *mm* a následně posunut blíže k objektivu tak, aby jeho obraz v mikroskopu byl rozostřený. Vzorek byl vrácen do původní polohy a hrot pomocí obrazu ze SEM i FIB posunut těsně nad vytvořenou lamelu. Pomocí depozice platiny byla lamela připevněna k hrotu (obrázek 3.10), při použití apertury *A5*, proudu 250 *pA* a parametrů *dwell time* $0,8\ \mu s$, *overlap* -1. Následně byla odprášena i poslední strana lamely, a to beze změny apertury a proudu, s parametry *dwell time* 6 μs a *overlap* -1.

Uvolněná lamela byla vyzdvihnuta ze vzorku posunutím vzorku z pracovní vzálenosti dolů (obrázek 3.11). Díky otočnému držáku vzorků a uložené pozici držáčku pro TEM jsme jednoduše přemístili držáček do blízkosti hrotu s lamelou a pomocí nanomanipulátoru přiblížli lamelu až na místo, kde jsme ji chtěli přichytit. Lamela byla připevněna pomocí depozice platiny při stejných parametrech jako při připevnění hrotu k lamele (obrázek 3.12). Poté byl iontovým svazkem odřezán hrot od lamely při zachování apertury i proudu a parametrů *dwell time* a *overlap*, používaných k odprašování. Nanomanipulátor byl vrácen do své původní pozice zase až při oddálení vzorku z pracovní vzdálenosti.



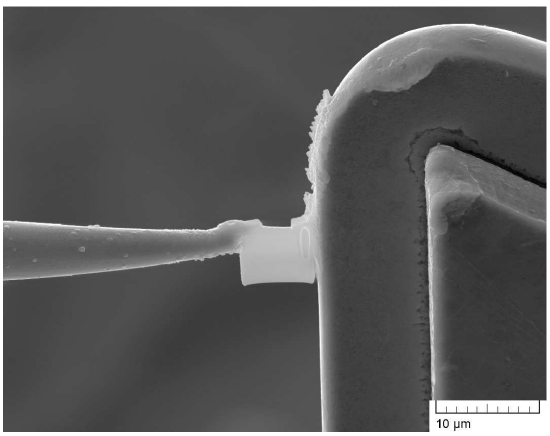
Obrázek 3.10: Lamela připevněná k nanomanipulátoru pomocí depozice platiny



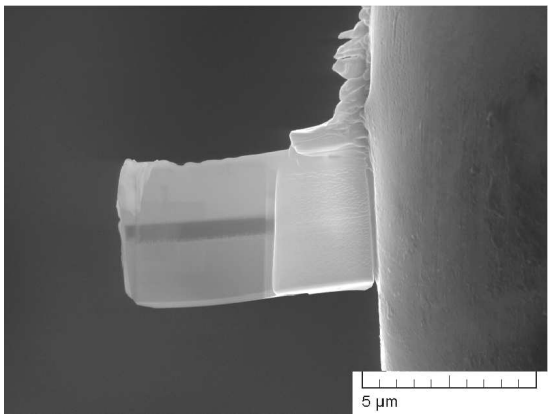
Obrázek 3.11: Lamela vyzvednutá na nanomanipulátoru ze vzorku

3.3.4 Finální leštění lamely

Lamela připevněná k držáku měla tloušťku zhruba 1 μm a elektrony by skrz ni neprošly, proto bylo potřeba ji ještě ztenčit. Lamela byla leštěna zezadu i zepředu z každé strany zvlášť. Jemné leštění je velmi citlivé na dobrou fokusaci. Kvůli malé hloubce ostrosti by se horní a spodní část lamely neodlešťovaly stejně a strany lamely by byly zešikmené. Aby se tento efekt vykompenzoval a strany lamely byly rovnoběžné, byla lamela při leštění zezadu nakloněna pod úhlem 53° a při leštění zepředu pod úhlem 57°. Směr odprašování byl zvolen tak, aby se částice co nejméně redeponovaly. Průběh odlešťování bylo potřeba velmi často kontrolovat, aby se neodstranila vrstva, kterou jsme chtěli pozorovat. U lamely na obrázku 3.13 byl k leštění použit svazek iontů o energii 30 *keV*, apetrura *A5*, proud 150 *pA* a parametry *dwell time* 6 μs, *overlap* -1. Výsledná tloušťka lamely na obrázku 3.13 je zhruba 80 *nm*.



Obrázek 3.12: Lamela připevněná k držáčku pro TEM pomocí depozice platiny



Obrázek 3.13: Vyleštěná lamela připravená k pozorování

3.4 Spektroskopické metody

K chemické analýze metodou EDX byl použit detektor od firmy *Bruker AXS*, zabudovaný v elektronovém mikroskopu *LYRA3*. Energie použitých primárních elektronů byla 30 keV a pracovní vzdálenost 16 mm. Vzorky byly měřeny pod úhlem 0°, tedy kolmo k elektronovému svazku. Naměřená data byla vyhodnocena softwarem *Esprit 1.8*. U kvantitativní analýzy se vybraly studované prvky a odečetlo se pozadí. Software vypočítal z intenzit jednotlivých píků jejich procentuální zastoupení včetně chyb.

Chemická analýza metodou XPS byla realizována pomocí aparatury v laboratoři Katedry fyziky povrchů a plazmatu (obrázek 3.14). Základem aparatury je nerezová kulová komora vyčerpaná do ultravysokého vakua (zhruba 10^{-8} Pa). K hlavní komoře je připojena přípravná komora, která umožňuje rychlou výměnu vzorků. Vzorky byly měřeny při úhlu 0°, neboli kolmo k analyzátoru. Na hlavní komoře je nainstalována rentgenová lampa s dvojitou Al/Mg antikatodou *VG Microtech XR3E2*. Jako zdroj záření byla použita hliníková antikatoda o energii 1486,6 eV. Spektra byla zaznamenávána pomocí pětikanálového hemisférického analyzátoru elektronů *Omicron EA 125* [22].

Ke zpracování spekter byl použit software *KolXPD*. Nejdříve byly v grafech převedeny kinetické energie na vazebné a poté bylo potřeba kompenzovat posun píků, který vznikl nabíjením vzorku. Od naměřených spekter bylo odečteno Shirleyho pozadí a u spekter *Ce 3d* navíc lineární pozadí, protože toto spektrum má široký energetický rozsah. Prvky, které mají hladiny s vedlejším kvantovým číslem větším l větší než 0 (p, d, f,..) mají pík ve spektru rozštěpen na dublet. Proto se platina i cer fitovaly na Lorenztovy dublety. Ke kvantitativní analýze byly odečteny počítačem spočítané plochy pod nafitovanými píky a poděleny atomovým citlivostním faktorem podle [21], který má hodnotu 4,674 pro hladinu Pt $4f$ a 7,399 pro hladinu Ce $3d$.

Obrázek 3.14: Použitá aparatura na XPS [22]

4. Výsledky a diskuze

4.1 Parametry přípravy ochranné vrstvy

Jak bylo popsáno v kapitole 3.3.1, důležitým krokem při tvorbě lamely je tvorba ochranné vrstvy na povrchu vzorku. Proto byly zkoumány různé parametry přípravy ochranných vrstev. Při tvorbě struktury se v programu zvolí tvar a rozměry deponované struktury, typ depozice (elektronová či iontová), stopa svazku, proud, překryv svazku – *overlap*, čas, po který svazek setrvává na jednom místě – *dwell time* a požadovaný deponovaný materiál. Program poté změří jak dlouho bude depozice trvat.

Studované ochranné vrstvy byly primárně vytvořeny pomocí depozice křemíku elektronovým svazkem, protože křemík poskytuje dobrý materiálový kontrast studované vrstvy *Pt-*CeO_x, při proudu 300 pA.

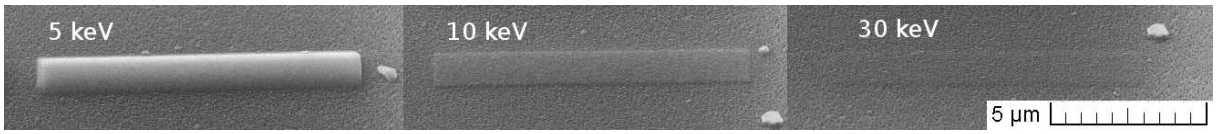
Nejdříve jsme se zaměřili na přípravu ochranných vrstev elektronovým svazkem při různých depozičních parametrech. Byly deponovány ochranné vrstvy z křemíku elektronovým svazkem při energiích 5, 10 a 30 keV a parametrech *dwell time* 0,2 μs a *overla*p -1. Na obrázku 4.1 je vidět, že ochranné vrstvy vytvořené za kratší dobu energetičtějším elektronovým svazkem jsou tenčí. Taková vrstva by neochránila vzorek před implantací atomů iontovým svazkem a je tedy lepší použít k depozici svazek o energii 5 keV. Použité energie svazku, velikost stopy svazku a vypočítaný čas depozice jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Parametry depozice křemíkové ochranné vrstvy různě energetickým elektronovým svazkem

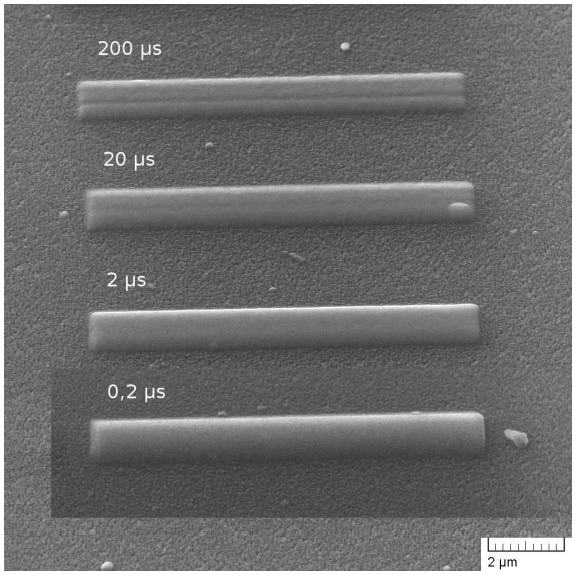
energie svazku (keV)	stopa svazku (nm)	doba trvání depozice (min)
5	8,3	15:25
10	5,2	7:20
30	3,4	2:26

Dále byl zkoumán parametr *dwell time*, při energii svazku 5 keV a překryvu svazku -1. Na obrázku 4.2 je vidět, že při kratším *dwell time* jsou vrstvy tlustší, méně se odprašují. Efekt u depozice elektronovým svazkem ale není tak výrazný.

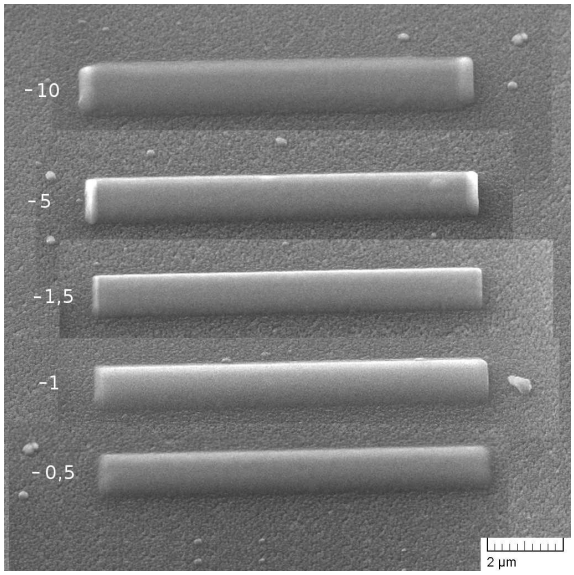
Ochranné vrstvy s různým parametrem *overlap* na obrázku 4.3 byly deponovány při energii svazku 5 keV a parametru *dwell time* 0,2 μs. *Overlap* nezpůsobuje patrné změny tloušťky deponované vrstvy, ale je vidět změna na zakončení kratších stran vrstvy. Bohužel z obrázku není zřejmé, co přesně se s okraji děje.



Obrázek 4.1: Ochranné křemíkové vrstvy vytvořené elektronovým svazkem o různých energiích při parametrech *dwell time* 0,2 μs a *overlap* -1



Obrázek 4.2: Ochranné křemíkové vrstvy vytvořené elektronovým svazkem s různým parametrem *dwell time* při energii svazku 5 keV a překryvu svazku -1

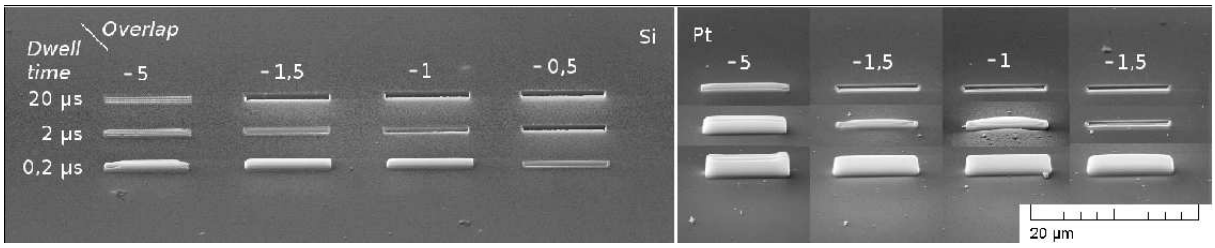


Obrázek 4.3: Ochranné křemíkové vrstvy vytvořené elektronovým svazkem s různým parametrem *overlap*, při energii svazku 5 keV a parametru dwell time 0,2 μs

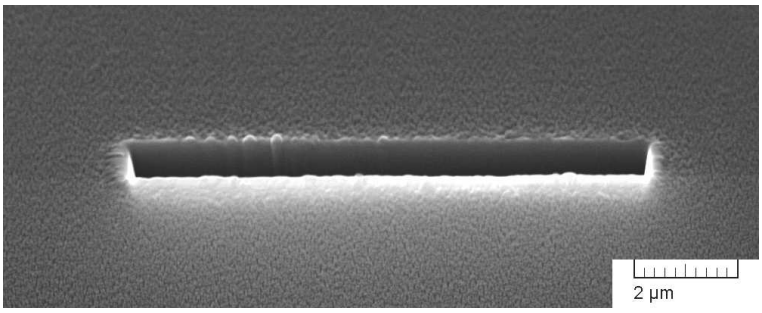
Proces depozice ochranné vrstvy pomocí iontového svazku byl studován jak pro depozici křemíku, tak i platiny, protože depozice platiny byla použita při připevňování lamely na hrot a na držáček pro TEM. Ochranné vrstvy byly deponovány pro různé parametry *dwell time* a *overlap* (obrázek 4.4) při energii iontového svazku 30 keV a stopě svazku 50 *nm*. Depozice trvala zhruba 2,5 minuty, což je mnohem rychlejší než depozice elektronovým svazkem. Výrazně vyšší ochranná vrstva při depozici platiny je způsobena tím, že prekurzor křemíku už docházel a musel být doplněn.

Na obrázku 4.4 je vidět, že iontový svazek odprašuje materiál mnohem více než svazek elektronový, a to tím více, čím déle setrvává svazek na jednom místě. Proto je potřeba použít co nejmenší *dwell time*. Naopak u parametru *overlap* se deponovaná vrstva odprašuje tím více, čím menší je překryv svazku. Na obrázku 4.5 je zobrazen detail vrstvy s nejdelším použitým *dwell time* 20 μs a nejmenším *overlapem* -0,5.

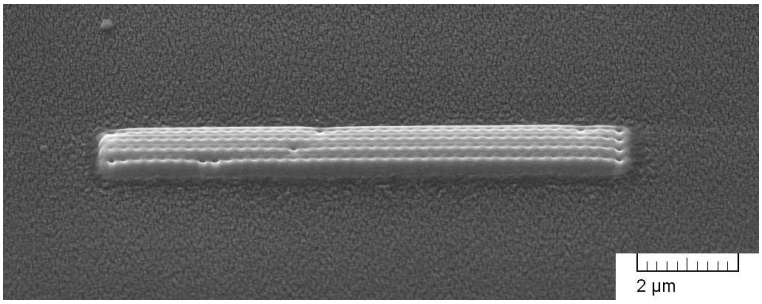
Při příliš velkém *overlapu* vytváří iontový svazek v deponované vrstvě dírky (*overlap* -5, *dwell time* 20 a 2 μs) či žlábky (*overlap* -5, *dwell time* 0,2 μs). Detail takové vrstvy je na obrázku 4.6. Proto je potřeba zvolit *overlap* ani ne moc malý a ani ne moc velký. Pro deponování ochranných vrstev na povrch studovaných vzorků byl tedy zvolen *overlap* -1 a *dwell time* 0,2 μs (obrázek 4.7). Stejné parametry byly zvoleny i pro depozici platiny.



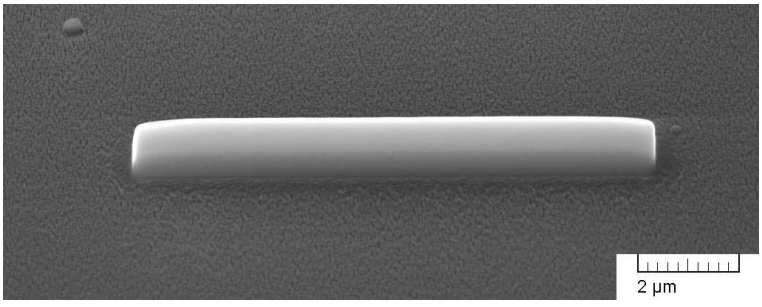
Obrázek 4.4: Křemíkové a platinové ochranné vrstvy vytvořené iontovým svazkem s různými parametry *dwell time* a *overlap* při energii svazku 30 *keV*



Obrázek 4.5: Ochranná vrstva z křemíku vytvořená iontovým svazkem při parametrech *dwell time* 20 μs a *overlap* -0,5 při energii svazku 30 *keV*



Obrázek 4.6: Ochranná vrstva z křemíku vytvořená iontovým svazkem při parametrech *dwell time* 2 μs a *overlap* -5 při energii svazku 30 *keV*



Obrázek 4.7: Ochranná vrstva z křemíku vytvořená ionovým svazkem při parametrech *dwell time* 0,2 μs a *overlap* -1 při energii svazku 30 *keV*

4.2 Studium morfologie vrstev *Pt-CeO$_x$* při pohledu shora

Byly studovány 4 typy vzorků s naprášenu vrstvou *Pt-CeO$_x$* na mezivrstvách s nitridovaným uhlíkem 50% *CN$_x$*, 100% *CN$_x$*, amorfním uhlíkem (*a-C*) a bez mezivrstvy na čisté křemíkové destičce. Na všechny tyto typy vzorků byla naprášena vrstva *Pt-CeO$_x$* o tloušťce 10 a 20 *nm* dopovaná platinou o třech různých koncentracích. Různé koncentrace platiny jsou u vzorků označeny počtem drátků použitých k přípravě vrstev *Pt-CeO$_x$*, tedy *Pt* 1, *Pt* 2 nebo *Pt* 3. Snímky povrchu vzorků byly pořízeny detektorem SE, který lépe zobrazuje morfologii, a detektorem BSE, který poskytuje lepší materiálový kontrast.

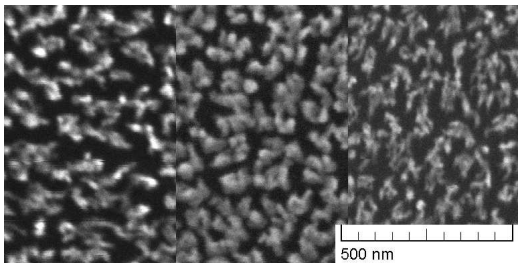
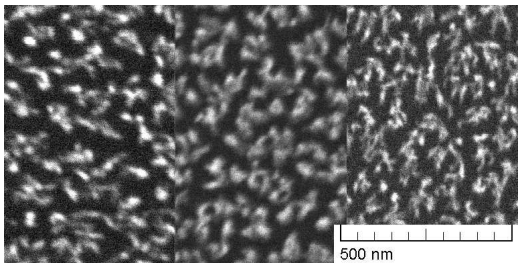
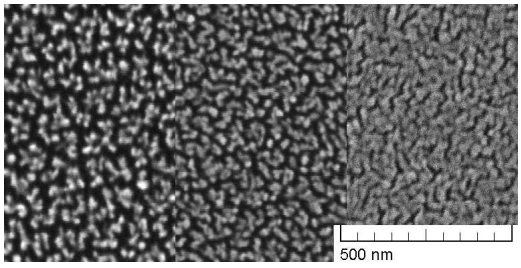
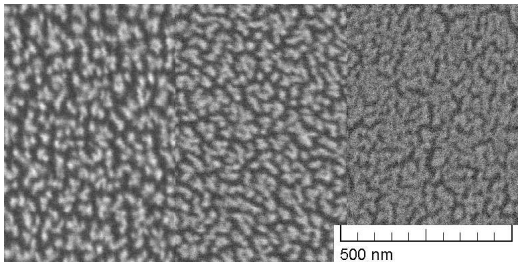
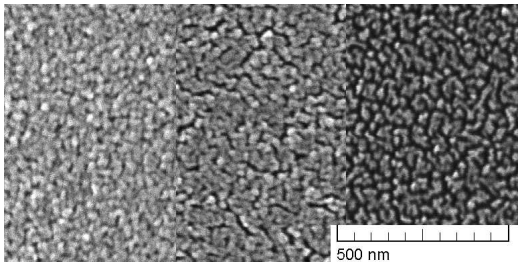
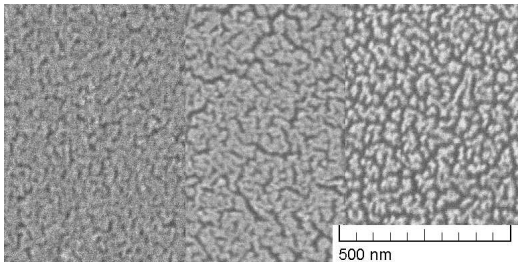
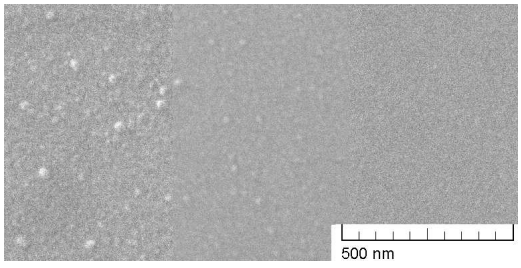
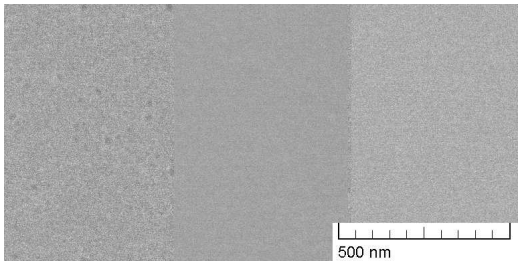
Z obrázků uspořádaných do tabulky 4.2 pro vrstvy *Pt-CeO$_x$* o tloušťce 10 *nm* vidíme u vzorku s mezivrstvou 100% *CN$_x$* velké oddělené struktury s velkými dutinami mezi nimi. Při zvýšení koncentrace platiny se struktury i dutiny mezi nimi zmenšují. V tabulce 4.3 pro vrstvy o tloušťce 20 *nm* není tato změna morfologie tak výrazná.

Struktury zformované na mezivrstvě 50% *CN$_x$* jsou výrazně jemnější než na vzorcích nesených vrstvami 100% *CN$_x$*. Na vzorku s 10 *nm Pt-CeO$_x$* jsou drobné zřetelně oddělené struktury při dopování jedním drátkem *Pt*, při vyšších koncentracích se struktury uzavírají. Ze snímků vrstev tloušťky 20 *nm* je patrný jejich růst. Struktury se propojují a dutiny se mění v póry, jak bylo popsáno v [11].

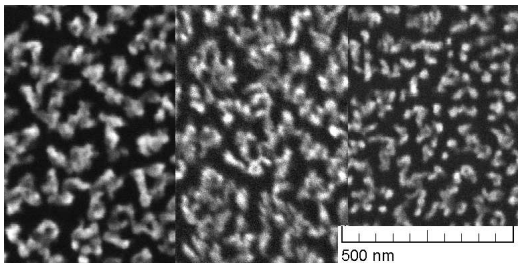
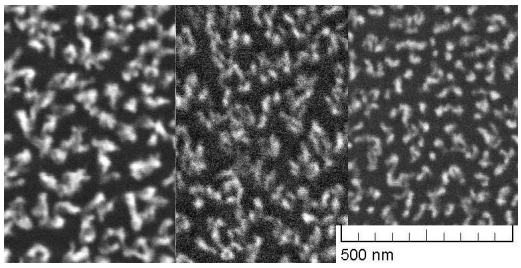
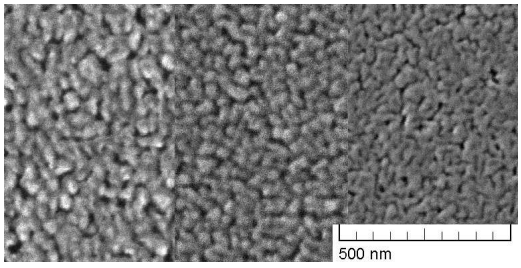
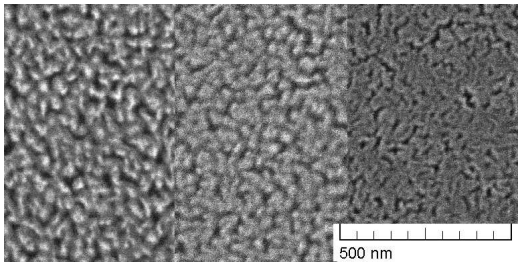
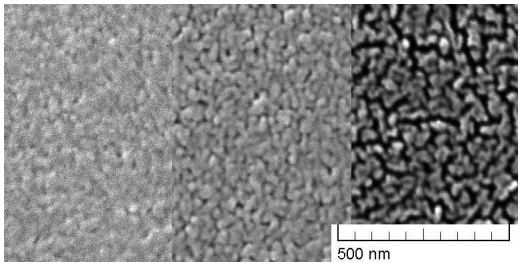
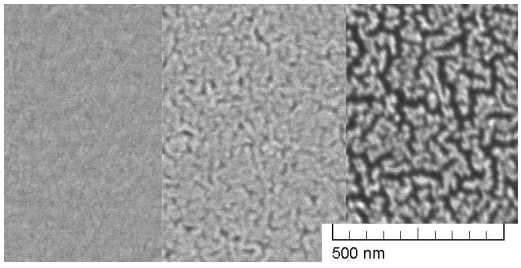
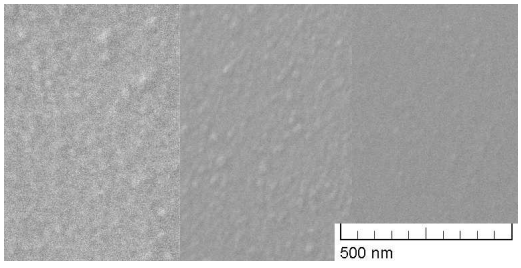
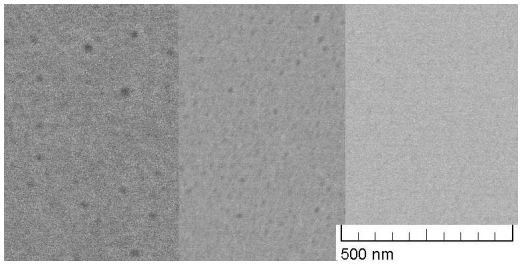
Struktury na *a-C* jsou ještě mnohem jemnější než na 100% *CN$_x$*, což souhlasí s výsledky [13]. Vzorek s 10 *nm Pt-CeO$_x$* má pro nejnižší koncentraci platiny granulovitou strukturu, ve které se s přidanou platinou tvoří porézní struktury a dutiny. Na vrstvě dopované jedním platinovým drátkem narostla při naprášení 20 *nm* materiálu skoro kompaktní vrstva, u dvou drátků platiny je viditelné spojování struktur, kdežto u nejvyšší koncentrace platiny jsou struktury stále oddělené.

Snímky z tabulky 4.2 a 4.3 potvrzují, že *Pt-CeO$_x$* deponované přímo na křemík porézní struktury netvoří, jak bylo zmíněno v kapitole 1. Růst vrstvy není při pohledu shora vidět.

Tabulka 4.2: Snímky morfologie povrchu 10 *nm* tlustých vrstev *Pt-CeO$_x$* s různými koncentracemi platiny deponovaných na různých substrátech, při pohledu shora

10 *nm*	sekundární elektrony (SE)			zpětně odražené elektrony (BSE)		
vzorek	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
100% CN$_x$						
50% CN$_x$						
a-C						
Si						

Tabulka 4.3: Snímky morfologie povrchu 20 *nm* tlustých vrstev *Pt-CeO$_x$* s různými koncentracemi platiny deponovaných na různých substrátech, při pohledu shora

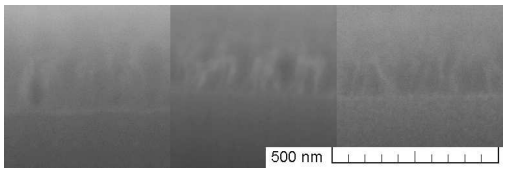
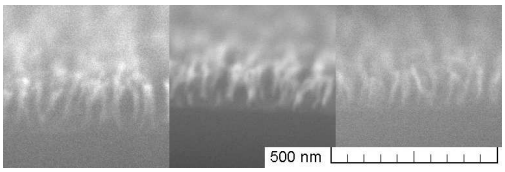
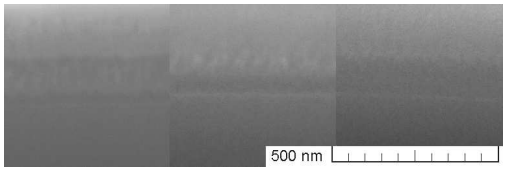
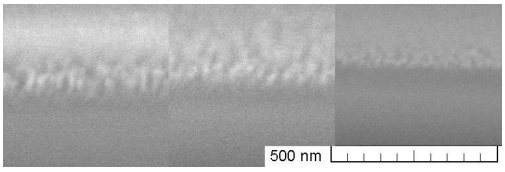
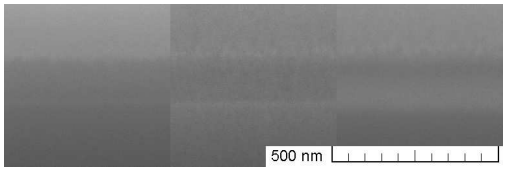
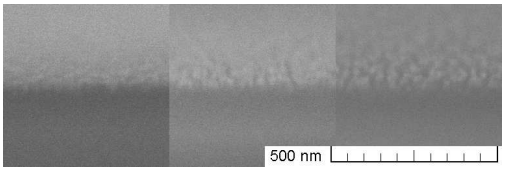
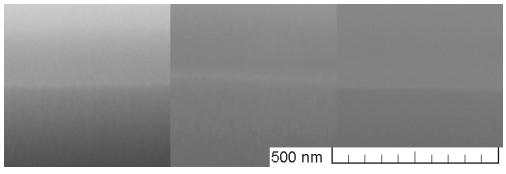
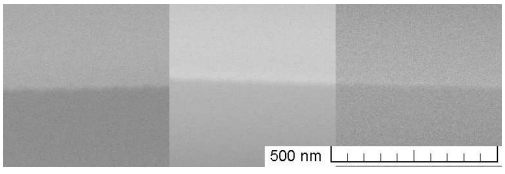
20 *nm*	sekundární elektrony (SE)			zpětně odražené elektrony (BSE)		
vzorek	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
100% CN$_x$						
50% CN$_x$						
a-C						
Si						

4.3 Studium morfologie vrstev *Pt-CeO$_x$* v průřezu

Na studované vzorky byla naprášena křemíková ochranná vrstva pomocí elektronů a iontů a byl vyhouben základ lamely, viz kapitola 3.3, aby naprášené vrstvy *Pt-CeO$_x$* mohly být pozorovány v průřezu. Byly pořízeny snímky ze stejných vzorků jako v předchozí kapitole, a to pomocí SE, u kterých bohužel není struktura moc zřetelná, a pomocí BSE, kde je díky prvkovému kontrastu struktura dobře viditelná. Plochy, ze kterých byly snímky pořízeny, byly nakloněny pod úhlem 55° k elektronovému svazku, což je dobře vidět na snímcích z detekroru BSE, díky větší penetrační hloubce zpětně odražených elektronů. Kvůli naklonění pod tímto úhlem mohou být naměřené tloušťky vzniklých struktur o něco menší, než reálně jsou.

Ze snímků vzorků s 10 *nm* vrstvou *Pt-CeO$_x$* uspořádaných do tabulky 4.4 je u vzorků s mezivrstvou 100% *CN$_x$* vidět, že celá mezivrstva, až na křemíkový substrát, je prorostlá pilířovitými strukturami. Při nejnižší koncentraci platiny je struktura nejvyšší a s přidáváním platiny se zmenšuje. V tabulce 4.5 jsou snímky vrstev s 20 *nm* vrstvou naprášeného *Pt-CeO$_x$*. Výšky vzniklých struktur na vzorkách *Pt-CeO$_x$* s mezivrstvou 100% *CN$_x$* byly několikrát změřeny ze snímků pořízených SE i BSE a jejich průměrné hodnoty i s chybou jsou uvedeny v tabulce 4.6. Pro přehlednost byly vyneseny do grafu 1. Z naměřených hodnot vidíme, že výška vrstvy *Pt-CeO$_x$* opravdu narostla zhruba o 10 *nm* a že se zvyšováním koncentrace platiny se vrstva *Pt-CeO$_x$* výrazně zmenšuje. Při dopování nejnižší koncentrací platiny ještě docházelo při růstu vrstvy k leptání uhlíku, ale při vyšších koncentracích docházelo už pouze k růstu vrstvy.

Tabulka 4.4: Snímky morfologie průřezu různých vzorků s 10 *nm* *Pt-CeO$_x$* a různými koncentracemi platiny

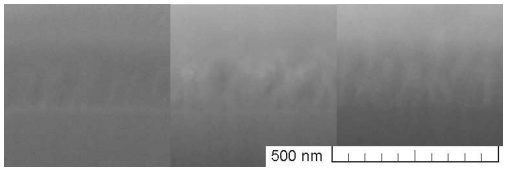
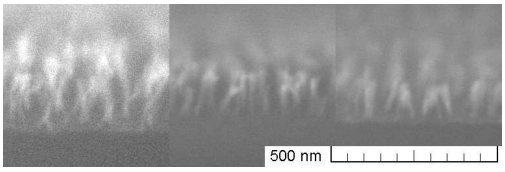
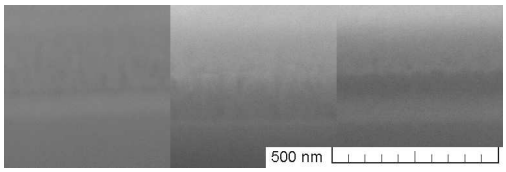
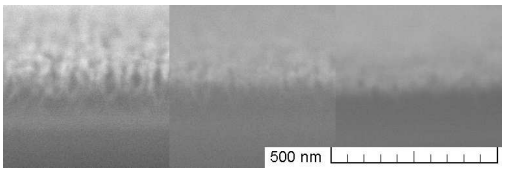
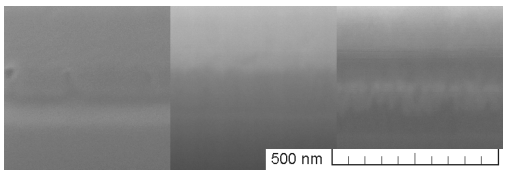
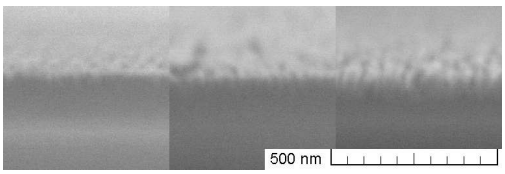
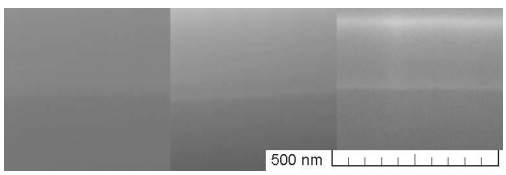
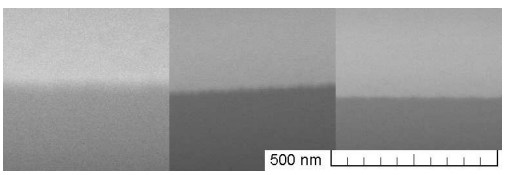
10 *nm*	sekundární elektrony (SE)			zpětně odražené elektrony (BSE)		
vzorek	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
100% CN$_x$						
50% CN$_x$						
a-C						
Si						

Snímky průřezu vzorků s mezivrstvou z 50% CN_x potvrzují, že jsou narostlé struktury menší než u vzorků se 100% CN_x. Navíc v tomto případě mezivrstva 50% CN_x není odleptána až na křemíkový substrát, ale je odleptána pouze částečně. Výška celé vrstvy (nedotčené části uhlíkové mezivrstvy a vytvořené porézní struktury) se narozdíl od vzorků se 100% CN_x snižuje s rostoucí koncentrací Pt pouze nepatrně, v rámci chyby. Přidáním platiny se výrazně zmenšují narostlé struktury na vzorku, ale čím dál vyšší část mezivrstvy zůstává neporušená. Naměřené hodnoty jsou v tabulce 4.7 a grafu 1. Nárůst tloušťky vrstev je o něco vyšší než 10 nm, ale stále v rámci chyby. Stejně tak u tloušťky pozorovaných struktur, což značí, že vrstva 50% CN_x není dále odprašována a struktury se uzavírají, jak je pozorováno na pohledu shora.

Vrstva $a\text{-}C$ je odprášena výrazně méně než mezivrstvy 50% a 100% CN_x. Vytvořená struktura na mezivrstvě je velmi tenká a přidáváním platiny se na ní tvoří více pórů a dutin. Při naprášení silnější vrstvy tloušťka celé vrstvy v rámci chyby měření neroste. Při zvýšení koncentrace platiny jsou narostlé struktury hlubší na úkor mezivrstvy, která se odleptává. U nejvyšší koncentrace platiny je růst struktur velmi výrazný. Naměřené hodnoty jsou v tabulce 4.8 a grafu 1.

U křemíkového substrátu je na průřezu dobře vidět, že se na něm tvoří kompaktní struktura. Naměřené hodnoty výšky napášené vrstvy v tabulce 4.9 a grafu 1 jsou vyšší než by měly být, hlavně u vzorků s 10 nm vrsvou $Pt\text{-}CeO_x$. Na povrchu křemíku se totiž tvoří přirozená vrstva amorfního oxidu SiO_2, která je tlustá cca 4 nm, a špatně se odlišuje od vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$.

Tabulka 4.5: Snímky morfologie půřezu různých vzorků s 20 nm $Pt\text{-}CeO_x$ a různými koncentracemi platiny

20 *nm*	sekundární elektrony (SE)			zpětně odražené elektrony (BSE)		
vzorek	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
100% CN_x						
50% CN_x						
a-C_x						
Si						

Tabulka 4.6: Naměřené výšky zformovaných struktur na vzorcích *Pt-CeO_x* s mezivrstvou ze 100% *CN_x*

	10 *nm Pt-CeO_x*		20 *nm Pt-CeO_x*	
dopování *Pt*	nedotčená mezivrstva 100% *CN_x*	vzniklá struktura	nedotčená mezivrstva 100% *CN_x*	vzniklá struktura
Pt 1	0	137 ± 5	0	143 ± 6
Pt 2	0	117 ± 5	0	127 ± 7
Pt 3	0	105 ± 4	0	114 ± 6

Tabulka 4.7: Naměřené výšky zformovaných struktur na vzorcích *Pt-CeO_x* s mezivrstvou z 50% *CN_x*

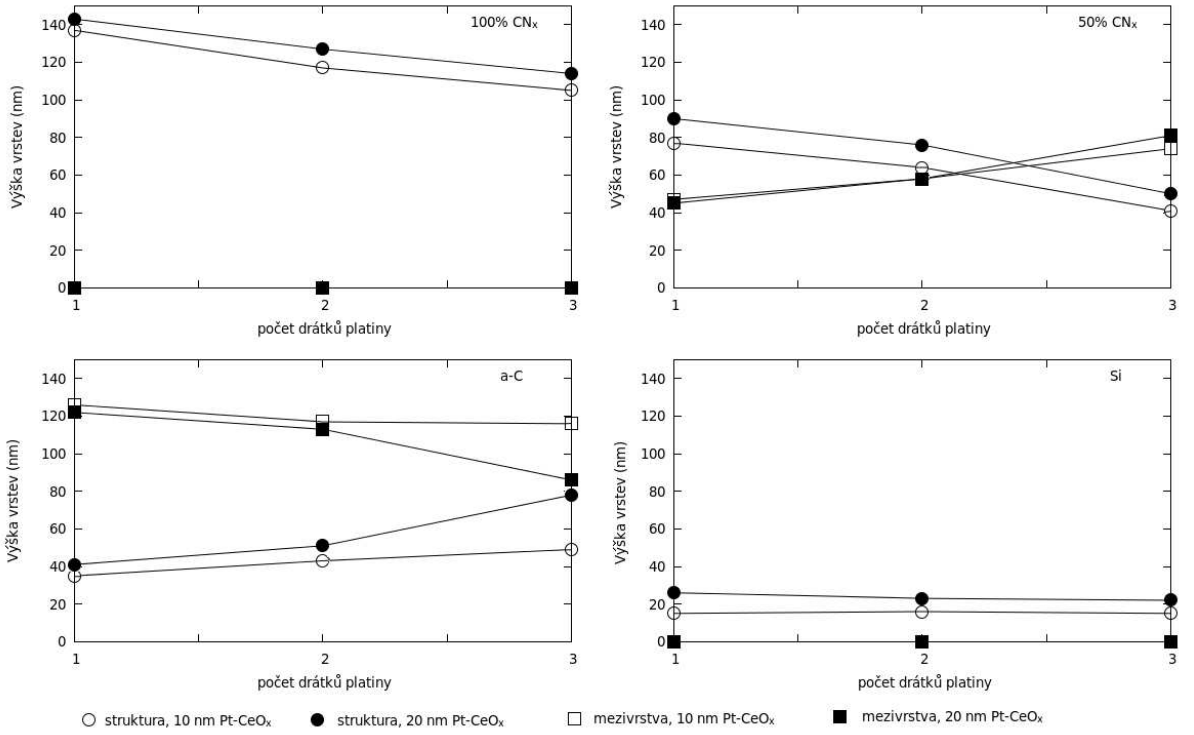
	10 *nm Pt-CeO_x*		20 *nm Pt-CeO_x*	
dopování *Pt*	nedotčená mezivrstva 50% *CN_x*	vzniklá struktura	nedotčená mezivrstva 50% *CN_x*	vzniklá struktura
Pt 1	47 ± 5	77 ± 5	45 ± 6	90 ± 4
Pt 2	58 ± 5	64 ± 5	58 ± 5	76 ± 5
Pt 3	74 ± 4	41 ± 3	81 ± 5	50 ± 5

Tabulka 4.8: Naměřené výšky zformovaných struktur na vzorcích *Pt-CeO_x* s mezivrstvou z *a-C*

	10 *nm Pt-CeO_x*		20 *nm Pt-CeO_x*	
dopování *Pt*	nedotčená mezivrstva *a-C*	vzniklá struktura	nedotčená mezivrstva *a-C*	vzniklá struktura
Pt 1	126 ± 5	35 ± 5	122 ± 5	41 ± 5
Pt 2	117 ± 5	43 ± 3	113 ± 4	51 ± 4
Pt 3	116 ± 4	49 ± 4	86 ± 4	78 ± 4

Tabulka 4.9: Naměřené výšky zformovaných struktur na vzorcích *Pt-CeO_x* na křemíkové podložce

	10 *nm Pt-CeO_x*		20 *nm Pt-CeO_x*	
dopování *Pt*	nedotčená mezivrstva	vzniklá struktura	nedotčená mezivrstva	vzniklá struktura
Pt 1	0	15 ± 3	0	26 ± 3
Pt 2	0	16 ± 3	0	23 ± 3
Pt 3	0	15 ± 3	0	22 ± 2

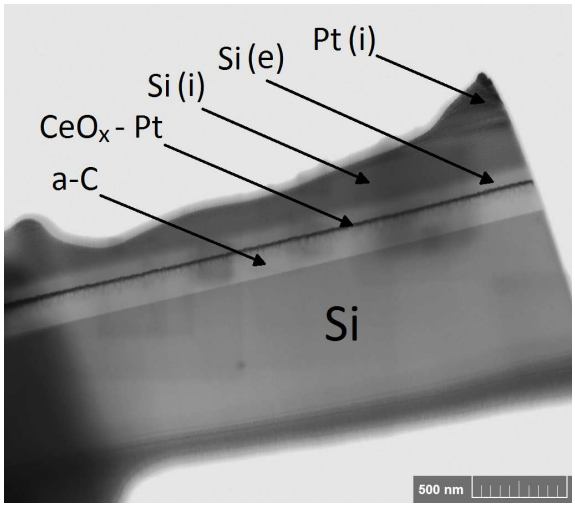


Graf 1: Naměřené výšky nedotčených mezivrstev a zformovaných struktur na vzorcích pro různé koncentrace platiny a tloušťky naprášené vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$

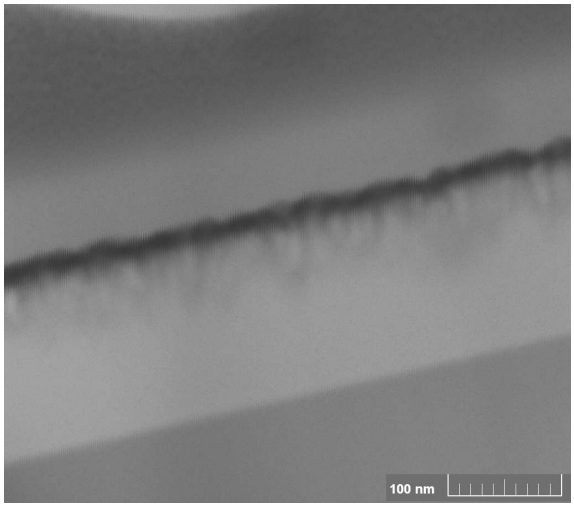
4.4 Studium morfologie vrstev $Pt\text{-}CeO_x$ pomocí prošlých elektronů

Podle postupu popsaného v kapitole 3.3 byly připraveny dva vzorky, které byly pozorovány pomocí detektoru prošlých elektronů ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Vzorek s mezivrstvou z amorfního uhlíku a 20 nm vrstvou $Pt\text{-}CeO_x$ dopovaný pomocí dvou drátků platiny byl nazván lamela 1 a vzorek také s 20 nm vrstvou $Pt\text{-}CeO_x$ ale na mezivrstvě 100% CN_x dopovaný jedním drátkem platiny byl nazván lamela 2.

Křemíková ochranná vrstva deponovaná pomocí elektronového svazku byla u lamely 1 deponována při energii svazku 30 keV, zbytek přípravy proběhl podle popsaného postupu v kapitole 3.3. Lamela byla vyleštěna do tloušťky asi 80 nm, kdy byla z jedné části lamely odprášena velká část ochranné vrstvy, a proto se už nepokračovalo ve ztenčování. Snímek celé lamely o výšce asi 1,5 μm a šířce asi 3 μm i s popsanými vrstvami je na obrázku 4.8. Z detailu studované vrstvy na obrázku 4.9 je dobře patrná naprášená vrstva $Pt\text{-}CeO_x$ i dutiny v $a\text{-}C$ vyleptané v průběhu depozice vrstvy magnetronovým naprašováním. Lamela je tedy dostatečně tenká pro pozorování prošlými elektrony. Elektronový svazek o energii 30 keV, kterým byla naprašována elektronová ochranná vrstva, ani iontový svazek, kterým byla lamela leštěna, nezpůsobily výraznou amorfizaci studované vrstvy.



Obrázek 4.8: Lamela 1 ze vzorku s amorfním uhlíkem, zorné pole 3 μm



Obrázek 4.9: Detail lamely 1 ze vzorku s amorfním uhlíkem, zorné pole $0,5$ μm

Tabulka 4.10: Tloušťky vrstev naměřené na lamele 1

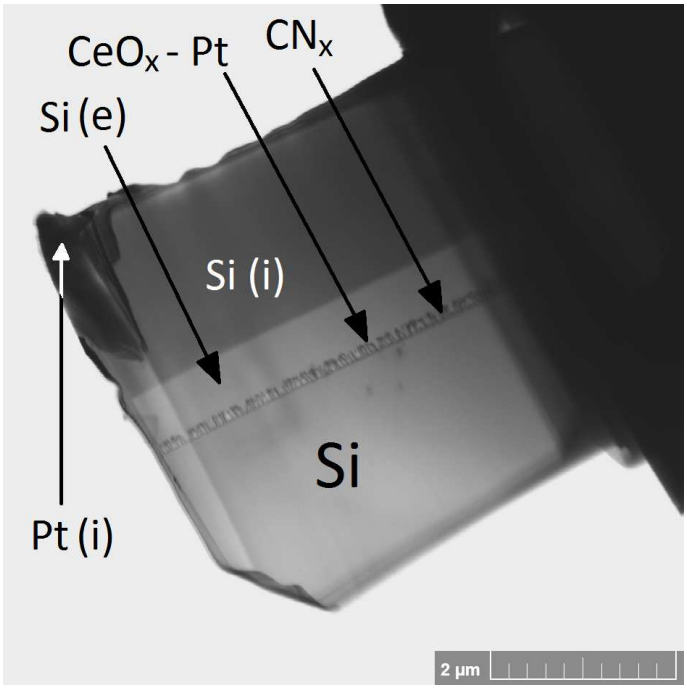
nedotčená mezivrstva	111 ± 6 nm	iontová ochranná vrstva	339 ± 6 nm
vrstva Pt-CeO_x	20 ± 1 nm	elektronová ochranná vrstva	67 ± 3 nm
struktury	57 ± 8 nm		

Z přiložených obrázků byly několikrát změřeny výšky studovaných vrstev a jejich průměrné hodnoty i s chybou jsou uvedeny v tabulce 4.10. Výšky struktur se v rámci chyby schodují s hodnotami naměřenými pomocí SE a BSE v předchozí kapitole v tabulce 4.8. Tloušťka vrstvy oxidu ceru se velmi dobře shoduje s předpokladem, že bylo naprášeno 20 nm. Výška samotných struktur má větší chybu měření, protože struktury byly různě vysoké. Měření vrstev z těchto snímků je přesnější, než v předchozí kapitole, protože snímky byly pořízeny z menší pracovní vzdálenosti s větším rozlišením. Nicméně kvalita snímku 4.9 není optimální, protože snímek musel být pořízen vysokou skenovací rychlostí, při nižší se obraz chvěl. Toto rušení mohlo být způsobeno zapnutými přístroji v jiných místnostech.

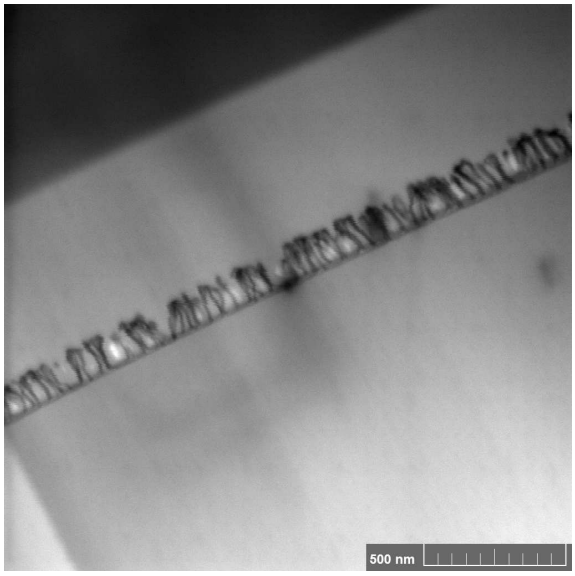
Lamela 2 byla vyrobena přesně podle popsaného návodu s ochrannou vrstvou deponovanou pomocí elektronů při energii svazku 5 keV. Proto je ochranná vrstva na obrázku 4.10 výrazně vyšší. Větší je i celá vyrobená lamela o výšce asi 4,2 μm a šířce asi 4,5 μm. Na obrázku 4.11 jsou vidět struktury při větším zvětšení a detail struktur byl pořízen se stejným zorným polem jako u lamely 1. Na obrázku 4.12 je díky materiálovému kontrastu popsáno, které části vytvořených struktur se skládají z oxidu ceru a které z mezivrstvy nitridovaného uhlíku. Naměřené hodnoty tloušťky studovaných struktur (tabulka 4.11) odpovídají v rámci chyby měření hodnotám změřeným v předchozí kapitole v tabulce 4.6.

Tabulka 4.11: Tloušťky vrstev naměřené na lamele 2

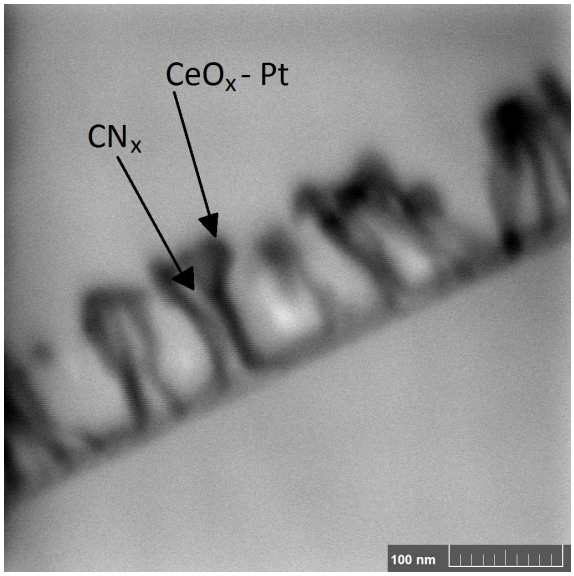
struktury	140 ± 3 nm	elektronová ochranná vrstva	555 ± 3 nm
		iontová ochranná vrstva	1798 ± 20 nm



Obrázek 4.10: Lamela 2 ze vzorku se 100% nitridovaným uhlíkem, zorné pole 8 μm



Obrázek 4.11: Lamela 2 ze vzorku se 100% CN_x, zorné pole 2 μm



Obrázek 4.12: Detail lamely 2 ze vzorku se 100% CN_x, zorné pole $0,5$ μm

4.5 Studium chemického složení vrstev *Pt-CeO$_x$* pomocí EDX

Při pořizování snímků povrchu vzorků vrstev *Pt-CeO$_x$* pomocí SEM prezentovaných v kapitole 4.2 byla pořízena spektra vzorků pomocí metody EDX. Pro vzorky s vrstvou *Pt-CeO$_x$* naprášenou přímo na křemíkové destičce a u vzorku s mezivrstvou z amorfního uhlíku byl měřen obsah prvků *Si*, *O*, *Pt*, *Ce*, *C*. U vzorků s mezivrstvou z *CN$_x$* byl navíc měřen i dusík. Příklad spektra je na obrázku 2.14, spektra ostatních vzorků vypadají velmi podobně, a proto nejsou z důvodu úspory místa zobrazena.

Rentgenové záření detekované při měření metodou EDX uniká z velké hloubky, proto je touto metodou vidět hlavně křemíková destička a procentuální zastoupení prvků z deponované vrstvy oxidu ceru je velmi nízké. Křemík byl měřen s chybou, vypočítanou programem, cca 3 %, *N* cca 1,5 % a *O* cca 0,8 % pro všechny vzorky. Chyba měření uhlíku se pro různé typy vzorků lišila. Největší chyba měření byla pro *a-C*, cca 4 %. Pro mezivrstvu z 50% *CN$_x$* byla chyba cca 3 %, pro mezivrstvu ze 100% *CN$_x$* a křemíkovou destičku byla chyba pouze 1,5 %. Procento ceru a platiny detekované ve vzorcích bylo tak nízké, že se špatně odlišovalo od pozadí, a proto chyba, se kterou je jejich zastoupení v deponovaných vrstvách vypočteno, bude ve skutečnosti relativně velká, mnohem větší než 0,05 % udávaného softwarem.

Vypočítané procentuální zastoupení prvků ve vzorcích s mezivrstvou ze 100% *CN$_x$* je uvedeno v tabulce 4.12, a to jak pro vrstvu *Pt-CeO$_x$* tlustou 10 *nm*, tak i pro 20 *nm*. Uvedené hodnoty odpovídají normovanému hmotnostnímu procentu. Naměřené hodnoty u většiny vzorků se 100% *CN$_x$* se pro *Si*, *C* a *N* v rámci chyby neliší. U tlustší vrstvy *Pt-CeO$_x$* je ale patrný nárůst koncentrace kyslíku. Výjimkou je vzorek se dvěma drátky platiny a 20 *nm* naprášené vrstvy *Pt-CeO$_x$*, u kterého se většina hodnot liší od ostatních vzorků, což je pozorovatelné i z naměřeného spektra. Na měřeném místě byla mezivrstva ze 100% *CN$_x$* vyšší, a pravěpodobně proto se zde vyskytuje více uhlíku a dusíku a méně kyslíku, než u ostatních vzorků s mezivrstvou ze 100% *CN$_x$* s 20 *nm Pt-CeO$_x$*.

Co se týče procentuálního zastoupení ceru a platiny ve vrstvě *Pt-CeO$_x$* na mezivrstvě 100% *CN$_x$*, vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.12 a byly vyneseny do grafu 2. S přidanými drátky platiny násobně roste naměřená koncentrace platiny ve vzorcích, a to jak pro 10 *nm* silnou vrstvu, tak i pro vrstvu o tloušťce 20 *nm*. S tloušťkou deponované vrstvy by pak cer i platina měly být více zastoupeny. Kromě vzorku s 10 *nm* vrstvou *Pt-CeO$_x$* a jedním drátkem platiny, se však obsah platiny u vyšší vrstvy od nižší neliší v rámci chyby určené programem. Nárůst podílu ceru u vzorků s vyšší naprášenou vrstvou oxidů ceru je dobře zřetelný pro vzorky s jedním a třemi drátky platiny. Zdá se, že při zvyšování koncentrace platiny se obsah ceru snižuje. Vzorek 2 drátky *Pt* a 20 *nm Pt-CeO$_x$* se však odlišuje vyšším obsahem ceru i kyslíku. Obsah platiny a ceru je bohužel pouze zhruba procento z celkového měřeného objemu, a tak chyba jejich určení může být kvůli odečítání pozadí větší, než jakou určuje program.

Při nejmenší koncentraci platiny u vzorků s mezivrstvou z 50% CN_x je vytvořená struktura pro tyto vzorky nejvyšší. Je z ní tedy i nejvíce odprášená uhlíková vrstva, a proto je vidět více křemík. Struktura s nejvyšší koncentrací platiny by měla být nejméně odprášená a obsahovat nejvíce uhlíku, ale nejvíce uhlíku obsahuje vzorek dopovaný dvěma drátky platiny. I když je chyba dle softwaru cca 3 %, tento rozdíl je velmi velký. Oproti vzorkům s mezivrstvou ze 100% CN_x je obsah N menší jen v rámci chyby, obsah C je ale o hodně vyšší, což je hlavně díky neporušené části mezivrstvy. Obsah kyslíku je ve vzorcích s mezivrstvou z 50% CN_x o něco menší než u vrstvy s mezivrstvou ze 100% CN_x.

S vyšší koncentrací naprášené platiny ve vrstvě $Pt\text{-}CeO_x$ na 50% CN_x násobně roste i obsah naměřené platiny. S tloušťkou naprášené vrstvy je o něco vyšší i obsah platiny a ceru ve vzorku, a to více než je programem určená chyba měření. Obsah ceru se s rostoucí koncetrací platiny snížil.

Na vzorcích s mezivrstvou z $a\text{-}C$ je mnohem více uhlíku, protože neobsahuje dusík. Mezivrstva na tomto vzorku je vyšší než na předchozích dvou CN_x a měla by tedy také díky tomu obsahovat více uhlíku a méně křemíku. Obsah uhlíku při různých koncentracích platiny výrazně klesá pouze pro nejvyšší koncentraci platiny, což odpovídá snímkům průřezu, na kterých je pro tuto koncentraci vidět nejvyšší struktury a je i nejvíce odprášený uhlík. Obsah kyslíku ve vzorcích s mezivrstvou z $a\text{-}C$ je v rámci chyby velmi podobný obsahu kyslíku u vzorků s mezivrstvou z 50% CN_x.

Procento platiny ve vzorcích s mezivrstvou z $a\text{-}C$ je o něco nižší než u ostatních typů vzorků, ale také násobně roste s rostoucí koncentrací platiny. Vzorek s nejnižší koncentrací platiny a tloušťkou 10 nm znovu obsahoval příliš málo platiny, než aby se dala dobře změřit. Koncentrace platiny se při naprášení tlustší vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$ příliš neliší od hodnot vypočtených pro vrstvu tenčí. Znovu můžeme pozorovat pokles koncentrace ceru u vyššího dopování platinou a jeho vyšší koncentraci při naprášení silnější vrstvy $Pt\text{-}CeO_2$.

U vzorků bez mezivstvy, na podložce z křemíku, je správně koncentrace křemíku nejvyšší. Paradoxně všechny vzorky vykazují neočekávaně vysoké hodnoty pro uhlík, pocházející pravděpodobně z kontaminace nebo z uhlíkové samolepky, kterou byly vzorky přilepeny k držáčku. Obsah kyslíku je u těchto vzorků v rámci chyby podobný vzorkům s mezivrstvou ze 100% CN_x, vyšší vrstva $Pt\text{-}CeO_x$ také obsahuje více kyslíku.

Obsah platiny ve vzorcích s vrstvou $Pt\text{-}CeO_x$ naprášenou na křemíkové destičce při přidávání drátků platiny dle předpokladu roste. Obsah ceru při vyšší koncentraci naprášené platiny znovu klesá na úkor platiny. Velmi zřejmý je zde nárůst obsahu Ce při naprášení tlustší vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$, u platiny se tento efekt s její vyšší koncentrací snižuje.

Na závěr kapitoly lze učinit shrnutí, že z dat naměřených metodou EDX je zřejmé, že tato metoda není zcela vhodná pro měření takto tenkých vrstev. Signál detekovaný ze substrátu je velmi silný, což způsobuje obtíže při odečítání pozadí a zastoupení prvků pocházejících z deponované vrstvy je zatíženo velkou chybou. Z dat uvedených v tabulkách 4.6 - 4.15 vyplývá, že bez ohledu na typ mezivrstvy s tloušťkou deponované vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$ roste signál jak platiny, tak ceru a že s počtem platinových drátků použitých při depozici vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$ roste koncentrace platiny v nich obsažená.

Tabulka 4.12: Procentuální zastoupení prvků ve vzorcích s mezivrstvou ze 100% CN_x

	10 *nm Pt-CeO$_x$*			20 *nm Pt-CeO$_x$*		
100% CN_x	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
Si (wt. %)	74,52	73,84	74,67	73,07	72,03	72,49
C (wt. %)	9,32	9,48	9,41	9,29	11,03	9,68
N (wt. %)	10,03	10,20	9,87	9,97	10,90	9,86
O (wt. %)	5,72	5,71	5,12	6,85	5,29	6,75
Pt (wt. %)	0,10	0,50	0,72	0,21	0,54	0,73
Ce (wt. %)	0,31	0,27	0,21	0,61	0,22	0,49

Tabulka 4.13: Procentuální zastoupení prvků ve vzorcích s mezivrstvou z 50% CN_x

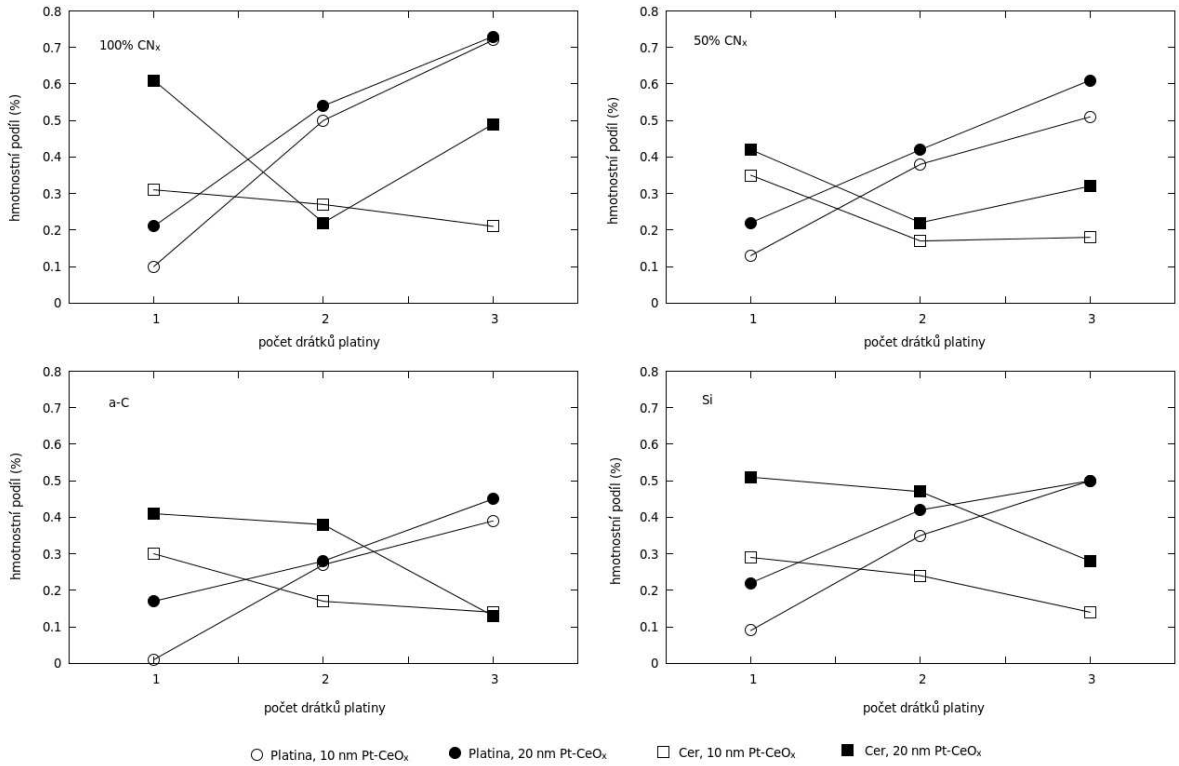
	10 *nm Pt-CeO$_x$*			20 *nm Pt-CeO$_x$*		
50% CN_x	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
Si (wt. %)	68,90	58,77	63,78	68,95	59,71	61,84
C (wt. %)	15,64	25,99	21,03	14,84	24,89	21,57
N (wt. %)	9,75	10,20	9,50	9,80	9,72	9,71
O (wt. %)	5,23	4,70	5,00	5,78	5,04	5,95
Pt (wt. %)	0,13	0,38	0,51	0,22	0,42	0,61
Ce (wt. %)	0,35	0,17	0,18	0,42	0,22	0,32

Tabulka 4.14: Procentuální zastoupení prvků ve vzorcích s mezivrstvou z a *a-C*

	10 *nm Pt-CeO$_x$*			20 *nm Pt-CeO$_x$*		
a-C	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
Si (wt. %)	61,71	62,84	68,32	63,91	63,23	69,63
C (wt. %)	32,49	31,34	26,12	29,56	30,04	24,77
O (wt. %)	5,48	5,39	5,03	5,96	6,07	5,02
Pt (wt. %)	0,01	0,27	0,39	0,17	0,28	0,45
Ce (wt. %)	0,30	0,17	0,14	0,41	0,38	0,13

Tabulka 4.15: Procentuální zastoupení prvků ve vzorcích na křemíku

	10 *nm Pt-CeO$_x$*			20 *nm Pt-CeO$_x$*		
Si	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**	***Pt* 1**	***Pt* 2**	***Pt* 3**
Si (wt. %)	82,83	83,10	83,54	80,98	82,06	80,10
C (wt. %)	11,03	10,82	10,52	11,63	10,64	12,75
O (wt. %)	5,77	5,49	5,30	6,67	6,41	6,37
Pt (wt. %)	0,09	0,35	0,50	0,22	0,42	0,50
Ce (wt. %)	0,29	0,24	0,14	0,51	0,47	0,28



Graf 2: Závislost koncentrace platiny a ceru na dopování platinou pro vzorky s různými mezivrstvami

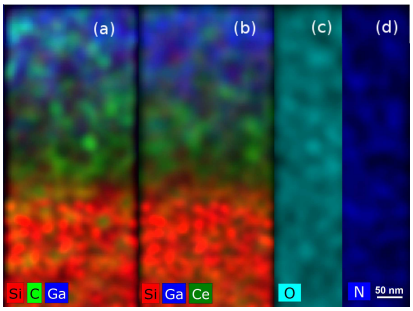
4.6 Prvkové mapy vybraných vzorků

Abychom ověřili, kde se ve vzorcích určené prvky vyskytují, udělali jsme z nevyleštěných lamel prvkovou mapu pomocí EDX. Takto pořízené prvkové mapy nemají moc vysoké rozlišení, protože rentgenové záření má velkou únikovou hloubku. Vzorek je také v pracovní vzdálenosti 16 *mm* od elektronového děla, což zvětšuje stopu svazku.

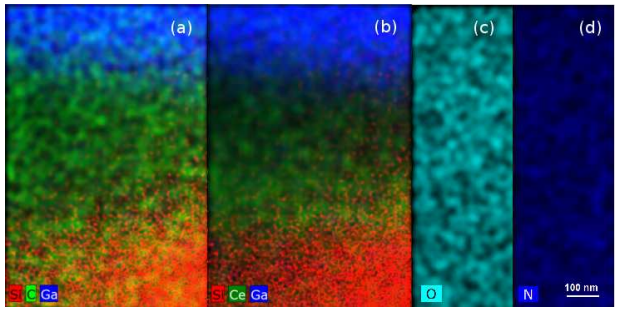
Na prvkové mapě nevyleštěné lamely 1 (obrázek 4.13) je v části *(a)* vidět vrstva uhlíku mezi rozhraním křemíkového substrátu a implantovanými ionty galia. Uhlík zasahuje do ochranné vrstvy, protože při depozici křemíku se jednak deponovaly i odprášené atomy uhlíku, a vlastní ochranná vrstva obsahuje uhlík z nedostatečně rozloženého prekurzoru křemíku. Druhá část obrázku (*(b)*) ukazuje dobře lokalizovaný cer mezi křemíkou destičkou a implantovanými ionty galia. Atomy kyslíku i dusíku se vyskytovaly na celém povrchu lamely v zorném poli (*(c),(d)*) kvůli redepozici. Platiny ve vrstvě $Pt\text{-}CeO_x$ není mnoho a signál velmi ovlivňovala platina, kterou byla lamela přidělána na nanomanipulátor.

Na obrázku 4.14 je prvková mapa nevyleštěné lamely 2. V části *(a)* a *(b)* vidíme znovu vespod obrázku křemíkovou destičku a v horní části implantované galium. Mezi těmito prvky je v části *(a)* uhlík a v části *(b)* cer, tato vrstva svou tloušťkou koreluje s výškou struktur vytvořených v průběhu naprašování vrstev $Pt\text{-}CeO_x$ na mezivrstvu CN_x (tabulka 4.5, obrázek 4.12). Cer se vyskytuje hlavně na rozhraní s křemíkem, protože mezivrstva 100% CN_x byla odleptána až na křemík, na jehož povrchu narostla vrstvička $Pt\text{-}CeO_x$, jak je patrné např. ze snímku 4.12. Kyslík a uhlík byl znovu registrován rovnoměrně v celém zorném poli (části obrázku *(c)* a *(d)*).

Kvantitativní analýza metodou EDX, jak bylo ukázáno v předchozí kapitole, neposkytuje uspokojivé výsledky složení tenkých vrstev. Prvkové mapy, narozdíl od ní, poskytují užitečné informace o lokalizaci klíčových prvků.



Obrázek 4.13: Lamela 1: *a-C*, vrstva 20 *nm*, 2 drátky *Pt*



Obrázek 4.14: Lamela 2: 100% CN_x, vrstva 20 *nm*, 1 drátek *Pt*

4.7 Studium chemického složení vrstev $Pt\text{-}CeO_x$ pomocí XPS

Metoda XPS na rozdíl od EDX poskytuje informaci o složení pouze velmi tenké vrstvy (2 - 5 nm) na povrchu vzorku. Výhodou je určení chemických vazeb prvků, čímž mohou být určeny oxidační stavy ceru a platiny a obsah platiny ve vrstvách $Pt\text{-}CeO_x$. Metodou XPS byly změřeny vzorky s vrstvou $Pt\text{-}CeO_x$ deponovanou na mezivrstvě 100% CN_x, $a\text{-}C$ a bez mezivrstvy, na křemíkové destičce.

Naměřená spektra vnitřních hladin Ce $3d$ a Pt $4f$ jsou uvedena na obrázcích 4.15 - 4.20. Ve spektrech Ce $3d$ jsou postupně nad sebou zobrazena červeně, zeleně a modře spektra vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ dopovaných popořadě 1, 2 a 3 drátky platiny. U spodního spektra jsou pro názornost uvedeny fity v podobě tří dubletů (černě) pro oxidační stav ceru Ce^{4+} a dvou dubletů (fialově) pro Ce^{3+}. Plochy pod píky jsou vybarveny. Ve spektrech Pt $4f$ jsou obdobně zobrazena spektra vzorků různě dopovaných platinou a rozklad spektra, pro dopování jedním drátkem platiny, na dublety odpovídající chemickým stavům platiny Pt^{4+} (černě), Pt^{2+} (fialově) a Pt^{0} (žlutě). Plochy pod spektry jsou příslušně vybarveny.

Koncentrace platiny vůči ceru, vypočtené dle rovnice (2.7) uvedené v kapitole 2.4.2, jsou zobrazeny v tabulce 4.16. Z vypočtených dat vyplývá, že koncentrace platiny v připravených vrstvách $Pt\text{-}CeO_x$ na všech studovaných podložkách velmi dobře odpovídá provedenému dopování daným počtem platinových drátků. Lze konstatovat, že dopování vrstev oxidu ceru jedním drátkem vede přibližně k 6% koncentraci platiny, dva drátky dávají cca 14% a tři 22% koncentraci platiny ve vrstvách bez ohledu na typ mezivrstvy. Koncentrace platiny je v rámci chyby, se kterou jsou určeny plochy píků, stejná pro tenkou i silnější vrstvu depozitu.

Koncentrace Ce^{3+} vůči Ce^{4+} je ukázána v tabulce 4.17. Z uvedených dat je patrné, že v deponovaných vrstvách se cer nachází v obou oxidačních stavech Ce^{3+} i Ce^{4+}. Všechny vrstvy jsou tedy částečně redukované. Na poměr Ce^{3+}/Ce^{4+} nemá na první pohled výrazný vliv ani koncentrace platiny, ani tloušťka naprášené vrstvy. Nicméně hodnoty vypočtené pro 10 nm tlustou vrstvu $Pt\text{-}CeO_x$ u vzorků, které mají na povrchu porézní struktury, jsou vyšší.

Z naměřených spekter Pt $4f$ byly určeny poměry Pt^{2+} ku Pt^{4+} a jsou uvedeny v tabulce 4.18. U většiny vzorků nebyl zjištěn příspěvek kovové platiny (Pt^{0}), její stopy jsou patrné pouze u 10 nm vrstev deponovaných na mezivrstvu amorfního uhlíku. Z tabulky 4.18 je patrné, že při růstu vrstev přibývá více Pt^{4+}, která se vyskytuje uvnitř deponovaných vrstev. Velmi názorně je to vidět u vrstev deponovaných na křemíkové destičce bez mezivrstvy, které mají pro 10 nm kompaktní charakter, jak ukazují snímky v tabulkách 4.2 až 4.5. V neporézní vrstvě, která vyrůstá na křemíku, se vyskytuje hlavně Pt^{4+}. Pík příslušející oxidačnímu stavu platiny Pt^{2+} se nafitoval pouze pro vzorky s nejnižší koncentrací platiny. Poměry Pt^{2+}/Pt^{4+} v tomto případě jsou nulové nebo blízké nule. Podobných hodnot ale dosahují i vrstvy velmi porézní s mezivrstvou CN_x. U vrstev s napařenými 20 nm $Pt\text{-}CeO_x$ při dopování platinou Pt^{2+} mizí, až tento stav už není detekovatelný. Vysvětlení pro takovéto chování lze najít např. na snímku 4.12 pořízeném

pomocí transmisního detektoru. Zde je vidět, že deponovaná vrstva $Pt\text{-}CeO_x$ nepokrývá jen vytvořené porézní struktury, ale nachází se také na povrchu křemíkového substrátu. Jak jsme již zmínili, metoda XPS je velmi povrchově citlivá a signál, který měříme, je integrálního charakteru přes celou měřenou plochu. Proto v případě vzorku jako jsou 20 nm tlusté vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$ na CN_x dává XPS informace o kompaktním charakteru deponované vrstvy. Tento případ ukazuje, jak je důležité pro studium problematiky použít více vhodných metod, v našem případě SEM a XPS.

Výrazně nejlepší poměr platiny Pt^{2+} k Pt^{4+} mají vzorky na vrstvě $a\text{-}C$. Na těchto vzorcích je dobře vidět pokles zkoumaného poměru při přidávání platiny. U těchto vzorků nedošlo během depozice vrstev $Pt\text{-}CeO_x$ k úplnému odleptání uhlíkové vrstvy až na křemíkovou podložku, jak tomu bylo u vrstev CN_x. Naopak výšky zformovaných struktur s koncentrací platiny rostou (tabulky 4.4 a 4.5 a graf 1). S výškou struktur roste i plocha povrchu, tomu odpovídají i relativně vysoké hodnoty poměrů Ce^{3+}/Ce^{4+} uvedených v tabulce 4.17. Tedy i poměr Pt^{2+}/Pt^{4+} by měl růst s počtem použitých drátků, ale ve skutečnosti je to naopak. Pokles poměru Pt^{2+}/Pt^{4+} je možné vysvětlit na základě obrázku 4.9, kde je patrné, že přestože se formují hluboké póry v amorfním uhlíku, deponovaná vrstva $Pt\text{-}CeO_x$ tvoří nahoře na porézní struktuře téměř kompaktní čepici.

Tabulka 4.16: Koncentrace platiny vůči ceru

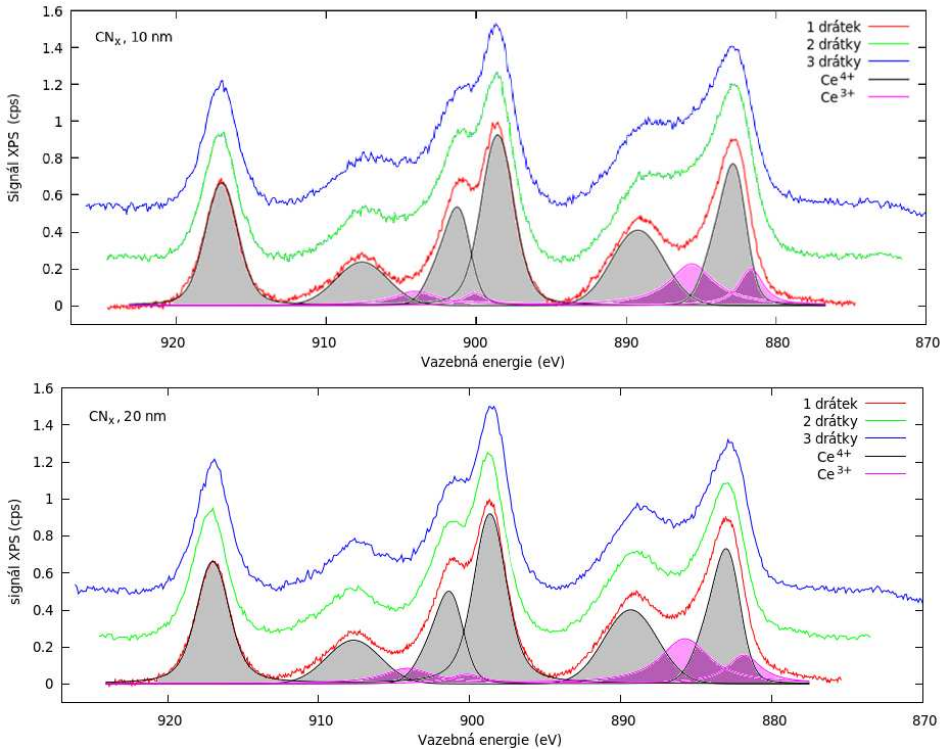
vzorek	1 drátek Pt	2 drátky Pt	3 drátky Pt
100% CN_x, 10 nm	0,06	0,14	0,23
100% CN_x, 20 nm	0,07	0,18	0,28
a-C, 10 nm	0,07	0,13	0,24
a-C, 20 nm	0,06	0,13	0,21
Si, 10 nm	0,05	0,14	0,20
Si, 20 nm	0,05	0,14	0,22

Tabulka 4.17: Koncentrace Ce^{3+} vůči Ce^{4+}

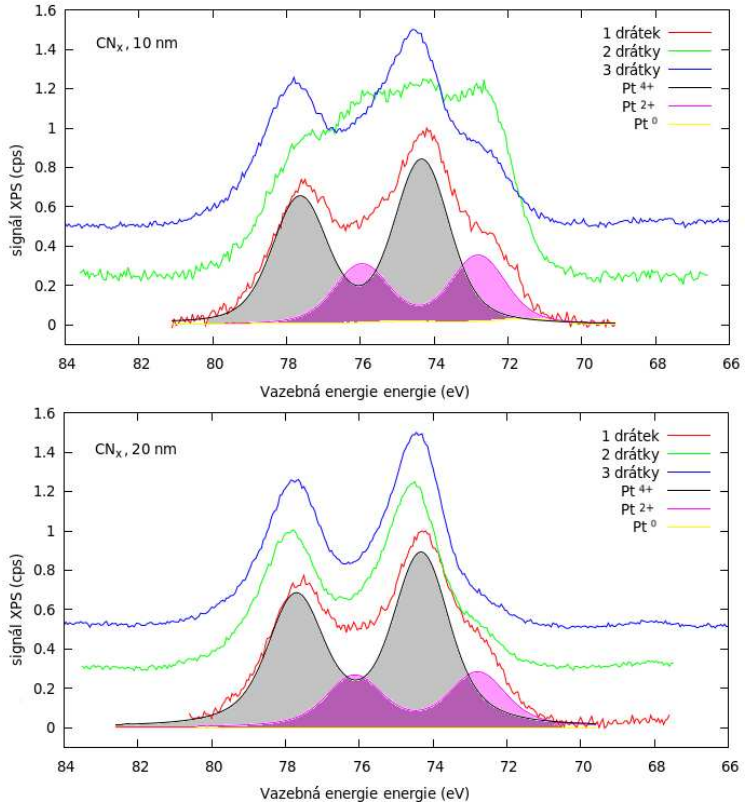
vzorek	1 drátek Pt	2 drátky Pt	3 drátky Pt
100% CN_x, 10 nm	0,25	0,37	0,28
100% CN_x, 20 nm	0,22	0,19	0,21
a-C, 10 nm	0,28	0,24	0,51
a-C, 20 nm	0,24	0,15	0,38
Si, 10 nm	0,19	0,23	0,15
Si, 20 nm	0,21	0,21	0,23

Tabulka 4.18: Koncentrace Pt^{2+} vůči Pt^{4+}

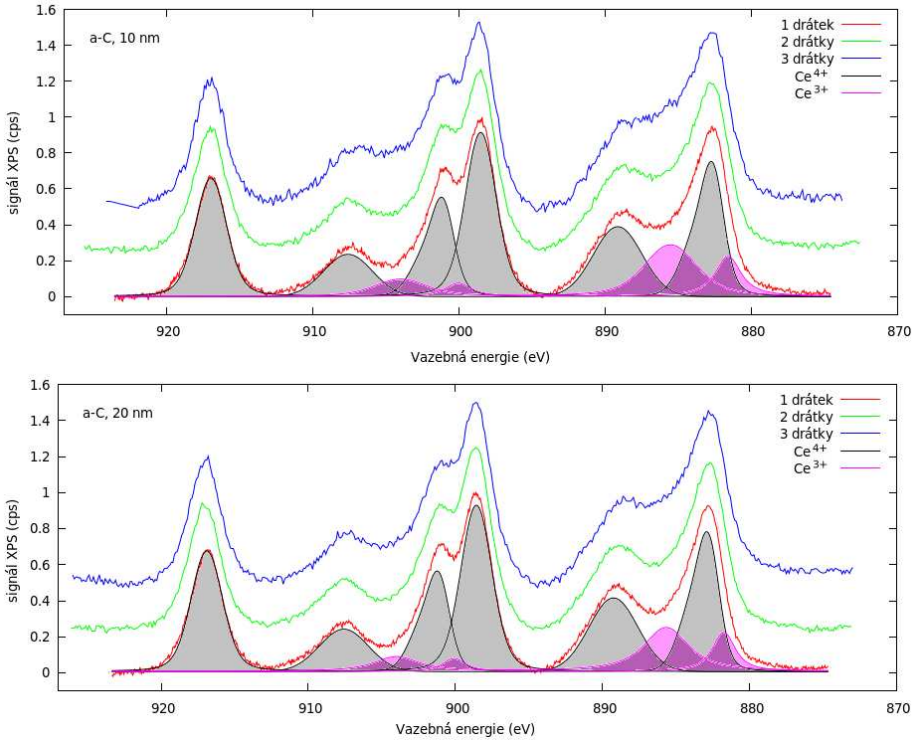
vzorek	1 drátek Pt	2 drátky Pt	3 drátky Pt
100% CN_x, 10 nm	0,44	1,15	0,37
100% CN_x, 20 nm	0,35	0,07	0,00
a-C, 10 nm	1,43	1,14	1,02
a-C, 20 nm	1,04	0,90	0,81
Si, 10 nm	0,72	0,00	0,00
Si, 20 nm	0,32	0,00	0,00



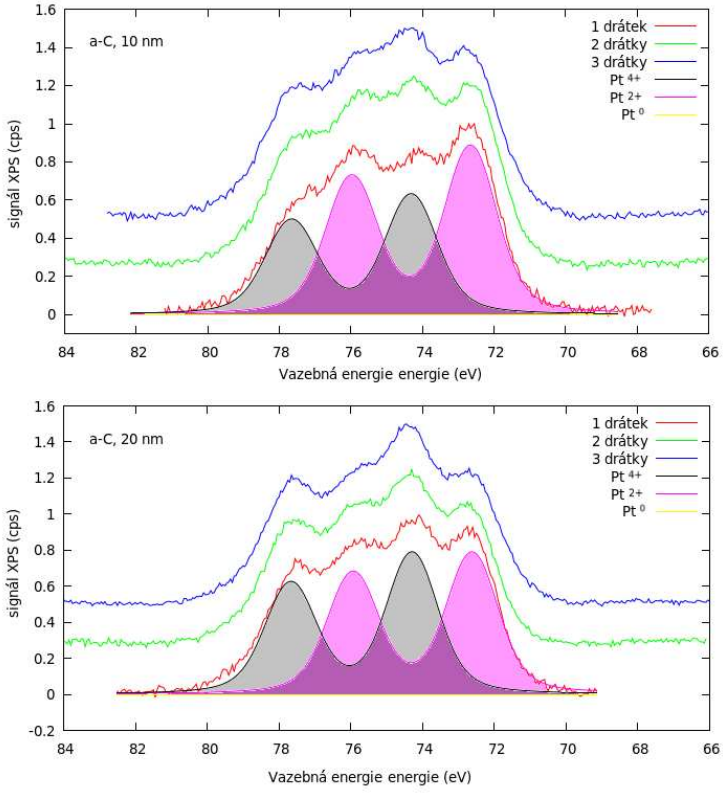
Obrázek 4.15: Spektrum $Ce\ 3d$ vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ o tloušťce 10 a 20 nm s mezivrstvou 100% CN_x pro různé koncentrace platiny



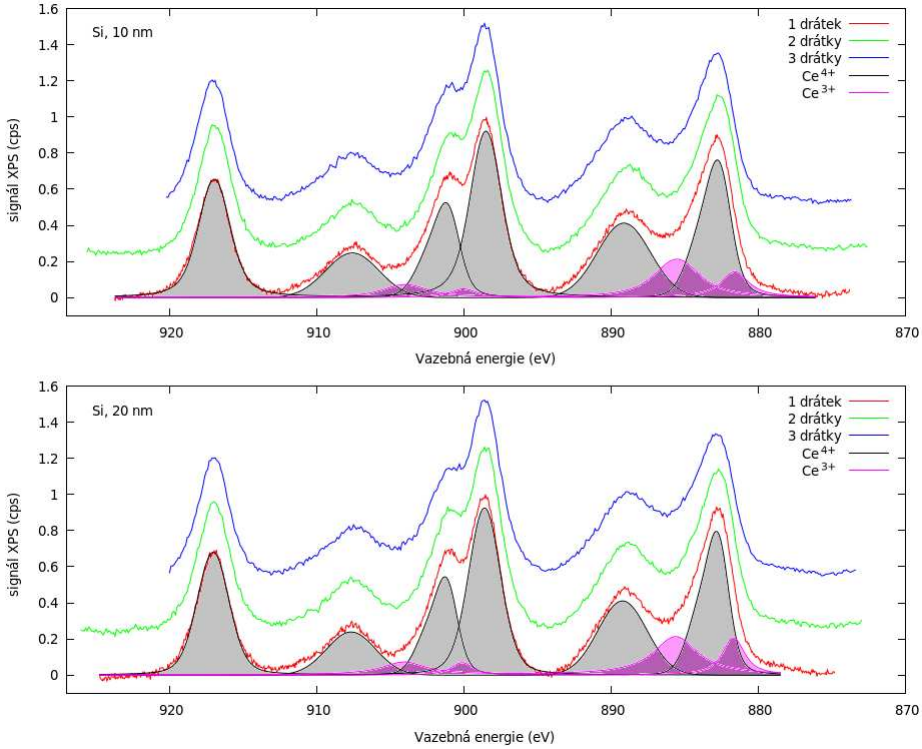
Obrázek 4.16: Spektrum $Pt\ 4f$ vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ o tloušťce 10 a 20 nm s mezivrstvou 100% CN_x pro různé koncentrace platiny



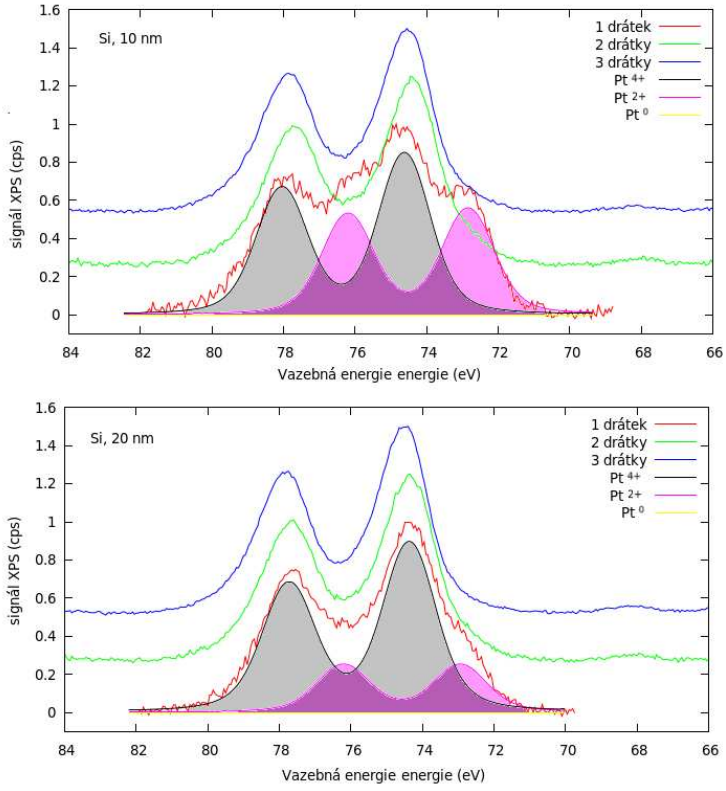
Obrázek 4.17: Spektrum $Ce\ 3d$ vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ o tloušťce 10 a 20 nm s mezivrstvou $a\text{-}C$ pro různé koncentrace platiny



Obrázek 4.18: Spektrum $Pt\ 4f$ vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ o tloušťce 10 a 20 nm s mezivrstvou $a\text{-}C$ pro různé koncentrace platiny



Obrázek 4.19: Spektrum $Ce\ 3d$ vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ o tloušťce 10 a 20 nm vzorků na křemíkové destičce pro různé koncentrace platiny



Obrázek 4.20: Spektrum $Pt\ 4f$ vzorků $Pt\text{-}CeO_x$ o tloušťce 10 a 20 nm na křemíkové destičce pro různé koncentrace platiny

Závěr

V předložené práci byly zkoumány vrstvy oxidů ceru dopovaných platinou na různých substrátech, připravené pomocí magnetronového naprašování. Pozornost byla zaměřena na vliv dopované platiny na morfologii a složení vrstev.

Pomocí SEM byly pořízeny snímky povrchu vzorků vrstev $Pt\text{-}CeO_x$ na křemíkovém substrátu pokrytém třemi různými mezivrstvami uhlíku nebo bez ní. Díky těmto snímkům byl u vzorků s naprášenou uhlíkovou mezivrstvou pozorován růst porézních struktur, který vychází z dynamické rovnováhy mezi dvěma jevy, které se uplatňují při magnetronovém naprašování - depozicí materiálu, v tomto případě platinou dopovaného oxidu ceru a odeptáváním uhlíku plazmatem [11]. Vzorky s vrstvou deponovanou přímo na povrch křemíku potvrdily, že vrstva $Pt\text{-}CeO_x$ na jeho povrchu roste kompaktní a její povrch zůstává relativně hladký. U méně odolné mezivrstvy nitridovaného uhlíku bylo pozorováno snižování porozity při větším množství platiny a naopak vzorky s amorfním uhlíkem vykazovaly růst porézních struktur.

Dále byly pořízeny snímky vrstev v průřezu a změřeny jejich tloušťky. Mezivrstva ze substrátu se 100% CN_x je celá prorostlá studovanými strukturami a její výška se s přidáváním platiny snižuje. Stejně tak se snižuje i výška struktur na vzorku s 50% CN_x, u kterého struktury neprorostly do celé mezivrstvy, ale výška celé vrstvy (mezivrstvy a stuktur) se výrazně nezmenšuje. U struktury s mezivrstvou z amorfního uhlíku bylo pozorováno, že je mnohem odolnější a odleptala se méně než předchozí dvě mezivrstvy. Na její tloušťku nemá vliv množství dopované platiny. Struktury na ní vyrostlé jsou mnohem menší než u předchozích vrstev a s rostoucím množstvím platiny se vrstva stává porézněji a struktury prorůstají do mezivrstvy z $a\text{-}C$.

Průřezy vzorků měly být pozorovány na tenkých vzorcích pro TEM (lamelách), jejichž výroba je ale náročná. Proto byly vyrobeny pouze dvě lamely a snímky průřezu vrstvami byly pořízeny z lamel nevyzvednutých ze vzorků. Lamely vyzvednuté nanomanipulátorem byly připevněny k držáčku pro TEM a byly pozorovány detektorem prošlých elektronů. Z pořízených snímků byla přeměřena tloušťka vrstev a struktur. Snímky detailně zobrazují morfologii porézí struktury na vzorku s $a\text{-}C$ a pilířovité struktury na vzorku se 100% CN_x. Při přípravě lamel je důležité pokrýt studovanou vrstvu na povrchu ochrannými vrstvami, aby se struktury na povrchu vzorku neporušily. Proto byly nejdřííve studovány parametry přípravy těchto ochranných vrstev a nejlepší byly aplikovány při přípravě lamel.

Pomocí EDX byly změřeny a vyhodnoceny koncentrace prvků ve vzorcích. Nicméně ze získaných výsledků vyplývá, že pro kvantitativní analýzu složení velmi tenkých vrstev tato metoda není příliš vhodná. Lze pouze konstatovat, že s přidanými drátky při naprašování vrstvy $Pt\text{-}CeO_x$ roste obsah platiny ve vzorcích. Lze také konstatovat, že obecně signál platiny i ceru roste s rostoucí tloušťkou deponovaných vrstev. Abychom ověřili, kde se naměřené prvky vyskytují, byly pořízeny prvkové mapy z připravených lamel.

Poměr koncentrací platiny k ceru na povrchu vzorků byl změřen metodou XPS. Vypočtené hodnoty koncentrace platiny v různých vzorcích velmi dobře odpovídají jejich dopování platinovými drátky. Koncentrace platiny vyšla 6 % pro dopování vrstev *Pt-CeO_x* jedním drátkem, 14 % pro dopování dvěma a 22 % pro dopování třemi drátky platiny bez ohledu na použitou mezivrstvu. Ve studovaných vrstvách se nachází cer v obou oxidačních stavech Ce^{3+} i Ce^{4+} a na jejich poměr nemá výrazný vliv ani koncentrace platiny, ani tloušťka naprášené vrstvy. Při růstu vrstev přibývá Pt^{4+}, která se vyskytuje uvnitř deponovaných vrstev. V neporézní vrstvě na křemíku byl oxidační stav Pt^{2+} změřen pouze při dopováním jedním platinovým drátkem. Nejvyšší poměr Pt^{2+} ku Pt^{4+} vykazují vzorky s mezivrstvou *a-C*.

Seznam použité literatury

[1] R. Fiala, M. Vaclavu, M. Vorokhta, I. Khalakhan, J. Lavkova, V. Potin, I. Matolinova, V. Matolin: **Proton exchange membrane fuel cell made of magnetron sputtered Pt-CeO_x and Pt-Co thin film catalysts,** *Journal of Power Sources*, 273: 105-109, (2015).

[2] R. Fiala, M. Vaclavu, A. Rednyk, I. Khalakhan, M. Vorokhta, J. Lavkova, V. Potin, I. Matolinova, V. Matolin: **Pt–CeO_x thin film catalysts for PEMFC**, *Catalysis Today*, 240: 236-241, (2015).

[3] Kamaruddin M.Z.F., Kamarudin S.K, Daud W.R.W, Masdar M.S.: **An Overview of fuel management in direct methanol fuel cells**, *Renevable and Sustainable Energy Reviews*, 24: 557-565, (2013).

[4] Ayokunle Omosebi, Besser R.S.: **Fabrication and performance evaluation of an in-membrane micro-fuel cell**, *Journal of Power Sources*, 242: 672-676, (2013).

[5] Huichao Deng, Shengtian Sang, Yufeng Zhang, Zipeng Li, Xiaowei Liu: **Investigations of silicon-based air-breathing micro direct methanol fuel cells with different anode flow fields**, *Microelectronic Engeneering*, 111: 180-184, (2013).

[6] F. Jursík: **Anorganická chemie kovů**, *VŠCHT*, Praha, (2002), ISBN 978-80-7080-504-6.

[7] Rao G. R., Mishra B. G.: **Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials**, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 2:122-134, (2003).

[8] Jaroslava Lavkova, Ivan Khalakhan, Mykhailo Chundak, Mykhailo Vorokhta, Valerie Potin, Vladimir Matolin and Iva Matolinova: **Growth and composition of nanostructured and nanoporous cerium oxide thin films on a graphite foil**, *Nanoscale*, 7: 4038, (2015).

[9] A.Bruix, Y. Lykhach, I. Matolínová, A. Neitzel, T. Skála, N. Tsud, M. Vorokhta, V. Stetsovych, K. Ševčíková, J. Mysliveček, R. Fiala, M. Václavů, K. C. Prince, S. Bruyère, V. Potin, F. Illas, V. Matolín, J. Libuda, and K. M. Neyman: **Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum**, *Angewandte Chemie International Edition*, 53: 10525-10530, (2014).

[10] Cao, G.: **Nanostructures and Nanomaterials**, *Imperial College Press*, University of Washington, USA, (2004), ISBN 1-86094-415-9

[11] S. Haviar, M. Dubau, J. Lavková, I. Kalahan, V. Potin, V. Matolín, and I. Matolínová: **Investigation of Growth Mechanism of Thin Sputtered Ceriun Oxide Films on Carbon Substrates**, *Science of Advanced Materials*, 6: 1278-1285, (2014).

[12] Seshan, K.: **Handbook of thin-film deposition processes and techniques**, *Noyes Publications*, New York, USA, (2002), ISBN 0-8155-1442-5.

[13] Martin Dubau, Jaroslava Lavková, Ivan Khalakhan, Stanislav Haviar, Valerie Potin,Vladimír Matolín, Iva Matolínová: **Preparation of Magnetron Sputtered Thin Cerium Oxide Films with a Large Surface on Silicon Substrates Using Carbonaceous Interlayers**, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6: 1213-1218, (2014).

[14] Ray F. Egerton: **Physical Principles of Electron Microscopy**, *Springer Science*, New York, USA, (2005), ISBN 0-387-25800-0.

[15] Lavková J.: **Bakalářská práce - Uhlíkové nanotrubky - nové materiály pro senzory**, *Univerzita Karlova v Praze*, MFF, Česká republika, (2010).

[16] St. Fahlbusch, S. Mazerolle, J.-M. Breguet, A. Steinecker, J. Agnus, R. P'erez, J. Michler: **Nanomanipulation in a scanning electron microscope**, *Journal of Materials Processing Technology*, 168: 371- 382, (2005).

[17] **Lyra, Focused Ion Beam Equipped Scanning Micriscope, Instruction For Use**, *Tescan*, Brno, Česká republika, 2009.

[18] Nan Yao: **Focused Ion Beam Systems**, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK, (2007), ISBN 978-0-521-83199-4.

[19] Wirth R.: **Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools forstudies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale**, *Chemical Geology*, 261: 217-229, (2009).

[20] J. W. Niemantsverdriet: **Spectroscopy in Catalysis**, *VCH Verlagsgesellerschaft*, Weinheim, Germany, (1995), ISBN 3-527-28726-4.

[21] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben: **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, *Perkin-Elmer Corporation*, Minesota, USA, (1992), ISBN 0-9627026-2-5.

[22] B. Šmíd: **Diplomová práce - Studium vlastností katalytickýmc systémů na bázi *Au* – *Ti* metodami povrchové analýzy**, *Univerzita Karlova v Praze*, MFF, Česká republika, (2004).

Seznam použitých zkratek

AES – Auger Electron Spectroscopy, Augerova elektronová spektroskopie

AFM – Atomic Force Microscopy, mikroskopie atomárních sil

BSE – Back Scatered Electrons, zpětně odražené elektrony

CVD – Chemical Vapor Deposition, chemická depozice z plynné fáze

DC – Direct Current, stejnosměrný proud

EDX – Energy-Dispersive X-ray spectroscopy, energeticky-disperzní rentgenová spektroskopie

EELS – Electron Energy-Loss Spectroscopy, elektronová spektroskopie charakteristických energetických ztrát

FIB – Focused Ion Beam, fokusovaný iontový svazek

GIS – Gas Injection System, vstřikovací systém plynů

LIMS – Liquid Ion Metal Source, zdroj tekutých kovových iontů

OSC – Oxygen Storage Capacity, rezervoár kyslíku

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell, palivový článek s polymerní membránou

PVD – Physical Vapor Deposition, fyzikální depozice z plynné fáze

RF – RadioFrequency, radiofrekvenční

SE – Secondary Electrons, sekundární elektrony

SEM – Scanning Electron Microscopy, skenovací elektronová mikroskopie

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy, skenovací transmisní elektronová mikroskopie

TEM – Transmission Elecron Microscopy, transmisní elektronová mikroskopie

UPS – Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, ultrafialová fotoelektronová spektroskopie

WDX – Wawelength-Dispersive X-ray spectroscopy, vlnově-disperzní rentgenová spektroskope

XPS – X-ray Photolectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie