

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**



**Michal Václavů**

**Studium oxidace oxidu uhelnatého na površích  
směsných oxidů SnCeOx  
metodami fotoelektronové spektroskopie  
a teplotně programované reakce**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Studijní program: Fyzika, obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Děkuji vedoucímu diplomové práce Prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc., za cenné rady a připomínky při měření a zpracovávání diplomové práce.

Dále děkuji konzultantce RNDr. Kateřině Veltruské, CSc., za pomoc s přípravou vzorků děkuji Doc. RNDr. Karlu Maškovi, Dr., za pomoc s měřením na reakční aparatuře děkuji Mgr. Břetislavu Šmídovi a Mgr. Liboru Sedláčkovi, za pomoc s měřením na aparatuře XPS/UPS/ISS děkuji Mgr. Miloši Cabalovi, za pomoc s úpravami aparatury SIMS děkuji Ing. Petru Bátorovi, Ph.D., a za rady z oboru elektroniky děkuji Mgr. Jiřímu Librovi.

Děkuji také svým rodičům, kteří mě významně podporovali po celou dobu mého studia.

V neposlední řadě také děkuji všem ostatním pracovníkům Katedry fyziky povrchů a plazmatu za jejich vstřícný přístup, rady a vedení během studia.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 1.5.2007

*Michal Václavů*

## Obsah:

Abstrakt / Abstract:.....	4
1. Úvod.....	5
2. Současný stav problematiky.....	7
3. Experimentální metody.....	8
3.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) .....	8
3.2. Teplotně programovaná reakce za atmosferického tlaku (TPR).....	11
3.3. Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) .....	12
4. Experimentální zařízení.....	17
4.1. Aparatura pro magnetronové naprašování.....	17
4.2. Aparatura XPS/UPS/ISS.....	17
4.3. Reakční aparatura.....	19
4.4. Aparatura „SIMS“ .....	19
5. Úprava aparatury „SIMS“ .....	22
5.1. Přestavba aparatury.....	22
5.2. Otestování a kalibrace iontového děla a hmotnostního spektrometru.....	23
5.3. Úprava elektroniky – řešení signálu „GATING“ .....	26
5.4. Otestování metody SIMS.....	27
6. Příprava vzorků a průběh experimentu.....	30
6.1. Výběr podložky pro nanesení vrstvy $\text{CeO}_2$ .....	30
6.2. Příprava vrstvy $\text{CeO}_2$ na podložce $\text{SiO}_2$ .....	31
6.3. Příprava vrstvy $\text{SnO}_2$ na $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ , příprava vrstvy Sn na $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ .....	31
6.4. Referenční práškový katalyzátor TOCO r330.....	32
6.5. Průběh experimentu.....	32
7. Výsledky měření.....	34
7.1. Obecná charakteristika vrstev $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ a $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ .....	34
7.2. Vrstva $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ .....	36
7.3. Vrstva $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ .....	41
7.4. Reaktivita vrstev $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ a $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ .....	45
7.5. Vrstva Sn/ $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ .....	52
8. Závěr.....	56
9. Seznam literatury.....	58

## Abstrakt / Abstract:

**Název práce:** Studium oxidace oxidu uhelnatého na površích směsných oxidů SnCeO<sub>x</sub> metodami fotoelektronové spektroskopie a teplotně programované reakce.

**Autor:** Michal Václavů

**Katedra (ústav):** Katedra fyziky povrchů a plazmatu

**Vedoucí diplomové práce:** Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

**e-mail vedoucího:** matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz

### Abstrakt:

Interakce kov-oxid a oxid-oxid hrají významnou roli v oblasti heterogenní katalýzy. Ovlivňují elektronovou a krystalografickou strukturu povrchů a tím i jejich adsorpční vlastnosti. Nanostrukturní prášky oxidů CeO<sub>2</sub> dopované oxidem cínu vykazují vynikající vlastnosti pro redukci NO kyslíčnickem uhelnatým. S cílem přispět k vysvětlení mechanismu této reakce byly vlastnosti systémů SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> studovány na modelových tenkovrstvových systémech SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> připravených metodou magnetronového napařování a depozicí SnO<sub>x</sub> na CeO<sub>2</sub> rozkladem acetátu Sn ohřevem na vzduchu. Složení katalytických vrstev bylo kontrolováno fotoelektronovou spektroskopií (XPS) a hmotnostní spektroskopií sekundárních iontů (SIMS). Ke studiu reakce CO a NO byl použit průtokový mikroreaktor.

**Klíčová slova:** XPS, SIMS, TPR, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>

**Title:** Investigation of CO oxidation on tin-cerium oxides by means of photoelectron spectroscopy and temperature-programmed reaction.

**Author:** Michal Václavů

**Department:** Department of surface and plasma science

**Supervisor:** Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

**Supervisor's e-mail address:** matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz

### Abstract:

Metal-oxide and oxide-oxide interactions play an important role in heterogeneous catalysis. They influence electronic and crystallographic structure of catalyst surfaces, and consequently their adsorption properties. Nanosized powders of CeO<sub>2</sub> supported tin oxide exhibit very good activity in NO reduction by CO. In order to contribute to the elucidation of the reaction mechanism we studied properties of SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> by investigating the thin film model systems SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by rf-magnetron sputtering of ceria that were doped by tin oxide by means of thermal decomposition of tin acetate in air. The catalyst composition was characterized by photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectroscopy (SIMS). The CO and NO reaction was investigated by means of a chip flow micro-reactor.

**Keywords:** XPS, SIMS, Temperature-programmed reaction, cerium oxide, tin oxide

# 1. Úvod

Fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů pevných látek a na nich připravených tenkých vrstev nabývají v posledním době na stále větším významu v mnoha technologických a výzkumných oborech. Jednou z fyzikálních vlastností, kterými se výzkum zabývá, jsou i katalytické vlastnosti látek.

Moderní katalyzátory jsou obecně složeny z mnoha elementů v přesných proporcích a uspořádání. Jsou přizpůsobeny tak, aby dosahovaly zároveň co nejvyšší reaktivity (co nejvíce vstupujících reaktantů se přemění na produkty) a selektivity (vzniká co nejméně nežádoucích produktů).

Vzhledem k tomu, že samotné reálné katalyzátory jsou systémy se složitou strukturou a jejich optimalizace je založena hlavně na empirickém přiblížení, není fyzikální mechanismus fungování určitých katalytických reakcí dosud uspokojivě vysvětlen.

Při heterogenní katalýze jsou nejdůležitější povrchové vlastnosti, neboť reaktanty přicházejí do kontaktu právě s povrchem katalyzátoru. Pro dosažení co největšího poměru celkového povrchu katalyzátoru vůči jeho objemu je nejvhodnější použití katalyzátorů ve formě nanokrystalických zrn.

Z důvodu složitosti reálných katalyzátorů se ke studiu heterogenní katalýzy používají často modelové systémy, kde se na velmi dobře definovanou strukturu podložky tvořené jedním materiálem, nanese za definovaných podmínek jiný materiál a zkoumají se vlastnosti tohoto systému, viz např. [1]. Při tomto postupu je nezbytné použití podmínek ultravysokého vakua (UHV) zejména kvůli zachování čistoty povrchu vzorků. Dostatečné vakuum je zároveň nezbytné pro použití většiny metod povrchové analýzy. Reálné katalyzátory obvykle pracují v podmínkách atmosférického tlaku, předpokládáme však, že změna tlaku není u mnoha procesů spojena se změnou reakčního mechanismu.

Dalším důležitým způsobem studia heterogenní katalýzy je použití reálného katalyzátoru za dobře definovaných fyzikálních podmínek (teplota, složení směsi plynů přicházející do kontaktu s katalyzátorem) a zkoumání jeho katalytických vlastností.

Významná skupina katalyzátorů je založena na bimetalických koplexech resp. koplexech oxidů dvou kovů. Je známo, že interakce kov-substrát (MSI, Metal-Substrate Interaction) a interakce kov-kov (MMI, Metal-Metal Interaction) hraje klíčovou roli v katalytických schopnostech těchto systémů. Motivací výzkumu je dobře porozumět vlivu těchto interakcí, proto se zkoumá struktura a elektronové a chemické vlastnosti těchto systémů.

Vlastnosti binárních systémů jsou známé již velmi dlouho. Používají se v petrochemickém průmyslu při krakování ropy a při dalších aplikacích v oblasti organické chemie. Významné je i využití při redukci  $\text{NO}_x$  a oxidaci CO při detoxifikaci výfukových plynů v automobilovém průmyslu. Významná je i nízkoteplotní oxidace CO v palivových člancích na bázi oxidace methanolu, resp. jiných uhlíkatých organických sloučenin. Palivové mikročlánky v budoucnu najdou uplatnění v přenosných elektronických zařízeních, ale bude potřeba výrazně snížit pracovní teplotu. Teplota potřebná pro funkci současných systémů je asi  $300^\circ\text{C}$ . Zajímavá aplikace je také snižování obsahu škodlivin v cigaretovém kouři.

Katalyzátory v automobilovém průmyslu jsou typicky malé částičky (rozměry řádově desítky nanometrů) nesené více či méně inertními pórovitými oxidickými substráty. Základní materiál tvoří často vzácné kovy, např. Pt, Pd, Rh, jenže ty jsou velmi drahé. Pro srovnání orientační nákupní ceny na burze v březnu 2007 za trojskou unci (cca 31 g): zlato 663 \$, stříbro 13 \$, platina 1 232 \$, paladium 354 \$, rhodium 6 105 \$. V současnosti je snaha takovéto katalyzátory nahradit jinými, které mají vlastnosti lepší, takže jich stačí použít menší množství, popřípadě těmi, které mají vlastnosti srovnatelné, avšak jejichž výroba je levnější. Za takové lze považovat např. systémy na bázi oxidů Ce.

## 2. Současný stav problematiky

Ve skupině fyziky povrchů bylo zkoumáno několik různých systémů na bázi ceru s další složkou pomocí modelových systémů a ve formě reálných katalyzátorů za definovaných podmínek.

V současnosti studujeme reálné systémy  $\text{CeO}_x/\text{SnO}_x$  vhodné pro reakce oxidace CO a oxidace CO + redukce NO, katalyzátory ve formě nanoprášků jsou připravovány z komerčně dostupných práškových oxidů metodou impregnace z roztoků metalorganických prekurzorů – acetátů cínu a ceru.

Předpokládá se, že reakční mechanismus v případě systému  $\text{CeO}_2 + \text{SnO}_2$  funguje tak, že CO adsorbuje na  $\text{CeO}_2$  a převezme si jeden atom kyslíku, čímž vznikne fáze trojmocného ceru  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  a vzniklá molekula  $\text{CO}_2$  desorbuje. Tento proces je usnadněn interakcí mezi Ce a Sn, která oslabuje vazbu Ce ke kyslíku. V důsledku následné chemisorpce kyslíku nebo NO se obnoví původní fáze čtyřmocného ceru  $\text{CeO}_2$ . Z dusíkových fragmentů molekuly NO vzniká molekula  $\text{N}_2$ .

Do tohoto výzkumu by měla přispět moje práce zkoumáním kvazimodelového systému  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ , kde základem je spojitá vrstva  $\text{CeO}_2$ , která je připravena magnetronovým naprašováním, na tuto vrstvu jsou následně chemickou cestou nanášené částice  $\text{SnO}_2$ .

V rámci diplomové práce jsem se zaměřil na využití tohoto systému při katalytické reakci oxidace CO + redukce  $\text{NO}_x$ . Motivací je hlubší pochopení vlivu vzájemné interakce složek tohoto systému na katalytické schopnosti.

### 3. Experimentální metody

Z různých metod využívaných ke studiu povrchů má výsadní postavení metoda XPS, která umožňuje především s velkou reprodukovatelností určit chemické složení a charakterizovat chemické vazby mezi atomy, z nichž je složena povrchová vrstva.

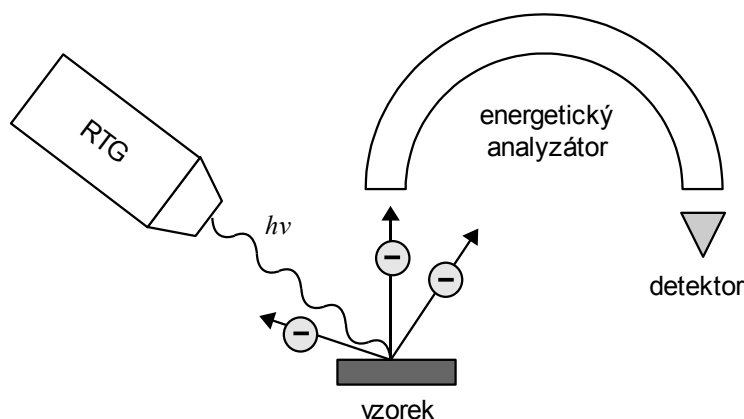
Pro charakterizaci daného systému v reálných katalytických podmínkách, t.j. za atmosférického tlaku, používáme metodu teplotně programované reakce.

Jako další metodu pro charakterizaci zkoumaného systému jsem si vybral metodu SIMS, která poskytuje velkou povrchovou citlivost, oproti metodě XPS dokáže určovat složení a do určité míry i přítomné chemické vazby v nejsvrchnější vrstvě atomů. Další z přínosů mé práce by měl spočívat v ověření možnosti použití metody SIMS pro charakterizaci systému  $\text{CeSnO}_x$  a podobných plochých systémů.

#### 3.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Metoda XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), někdy také nazývaná ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), je založena na měření energetického rozdělení elektronů, které jsou díky fotoelektrickému jevu emitovány z povrchu vzorku dopadem měkkého rentgenového záření.

Předpokládejme pro jednoduchost, že máme uspořádání podle obrázku 3.1.1, že vzorek je vodivý a že je vodivě spojen s analyzátozem.



Obrázek 3.1.1: Princip uspořádání metody XPS: zdrojem záření o energii  $h\nu$  je rentgenka (RTG)



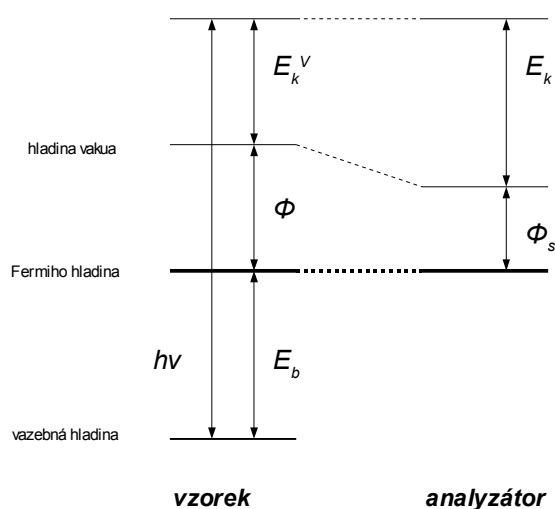
Základní vztah mezi kinetickou energií fotoelektronů vůči vzorku  $E_k^V$  a vazebnou energií těchto elektronů před emisí  $E_b$  (vztaženou k Fermiho hladině) vyjadřuje rovnice (3.1.1):

$$h\nu = E_b + \Phi + E_k^V, \quad (3.1.1)$$

kde  $h\nu$  je energie primárního záření a  $\Phi$  je výstupní práce vzorku. Kinetická energie  $E_k$  naměřená pomocí analyzátoru se obecně liší a to o energii, kterou elektron získá při urychlení kontaktním rozdílem potenciálů mezi vzorkem a analyzátozem, a o rozdíl výstupních prací vzorku  $\Phi$  a analyzátoru  $\Phi_s$ . Když jsou vzorek a analyzátor vodivě spojeny, Fermiho hladina se vyrovná a pro naměřenou kinetickou energii fotoelektronů můžeme napsat vztah (3.1.2):

$$h\nu = E_b + \Phi_s + E_k. \quad (3.1.2)$$

Energetické schéma je znázorněno na obrázku 3.1.2.



Obrázek 3.1.2: Energetické schéma fotoemise v metodě XPS

Když za uvedených předpokladů známe energii primárního záření a okalibrujeme výstupní práci analyzátoru, udává rovnice (3.1.2) jednoznačný vztah mezi naměřenou kinetickou energií fotoelektronu a jeho vazebnou energií před emisí.

V předchozím odvození byl zanedbán vliv rozdílu mezi  $N$  a  $N-1$  elektronovým kvantovým systémem. Po emisi se totiž atom nachází v excitovaném stavu a vzniklá vakance po elektronu se chová efektivně jako kladný náboj a brzdí vystupující fotoelektron. Do jaké míry je vliv vakance odstíněn ostatními elektrony v systému souvisí s tím, v jakém chemickém stavu se nacházejí okolní atomy, tj. např. jak jsou

elektrony podílející se na vazbě lokalizované v atomech. Do bilanční rovnice se tento jev dá zahrnout jako člen  $E_{relax}$ , čímž vznikne vztah (3.1.3). Tohoto lze s výhodou využít k identifikaci chemického stavu, v jakém se nacházejí atomy vzorku:

$$h\nu = E_b + E_{relax} + \Phi_s + E_k \quad (3.1.3)$$

Vliv rozdílu mezi N a N-1 elektronovým systémem je nejmarkantnější na příkladu atomu helia, kde za normálních okolností mají oba elektrony vazebnou energii 39 eV. K odtržení prvního elektronu z atomu helia stačí jak známo energie jen 24 eV, k odtržení druhého elektronu je však třeba energie 54 eV.

Atom nacházející se v excitovaném stavu po fotoemisi relaxuje tak, že vakanci obsadí elektron z vyšší hladiny a dojde k vyzáření fotonu o patřičné energii (fluorescence), nebo se energie předá jinému elektronu v atomu, který může být také emitován do vakua - tzv. Augerův proces.

V naměřeném energetickém spektru jsou obvykle dominantní píky odpovídající vnitřním hladinám atomů. Hladiny s vedlejším kvantovým číslem  $l > 0$  (tj. pro sloupky p, d, f) jsou v důsledku spin-orbitální interakce rozštěpeny na dublet. Vzdálenost jeho složek roste s atomovým číslem prvku a v rámci jednoho prvku s vedlejším kvantovým číslem.

Jelikož je rozložení hladin charakteristické pro každý atom, je možné podle píků ve spektru identifikovat složení povrchové vrstvy vzorku. Poloha hladin je navíc ovlivňována chemickou vazbou atomu, takže je z těchto změn možné do určité míry určit chemický stav atomu.

V naměřeném energetickém spektru se ovšem neobjevují pouze píky odpovídající obsazeným hladinám v atomu. Významné jsou také píky vzniklé právě v důsledku Augerova přechodu, dále to mohou být tzv. satelitní píky vzniklé v důsledku výskytu více spektrálních linií v primárním záření (nemonochromatizovaném) a specifickou roli mají také píky tzv. charakteristických ztrát, mezi něž patří např. různé plazmonové ztráty. Významnou část spektra ovšem tvoří neúčinný signál pocházející od necharakteristických ztrát vznikajících v důsledku nepružného rozptylu vystupujících elektronů.

Intenzita daného píku je ovlivněna především koncentrací odpovídajícího prvku v materiálu, účinným průřezem pro fotoionizaci, pravděpodobností nepružné interakce při cestě fotoelektronu k povrchu a transmisí analyzátoru na dané kinetické energii. Při

znalosti potřebných parametrů je tedy možné určit i poměrné zastoupení daného atomu v materiálu.

Povrchovost metody je charakterizována informační hloubkou, která je dána neelastickou střední volnou dráhou elektronů ve vzorku. Ta je totiž typicky mnohem menší než střední volná dráha rentgenového záření v materiálu.

S využitím tzv. útlumové vzdálenosti poskytuje metoda XPS za určitých podmínek informace také o tloušťce vrstvy.

Jako zdroj záření se obvykle používá rentgenová lampa se dvěma volitelnými anodami Mg a Al, které produkují intenzivní emisní čáry  $K\alpha$  o energiích 1253,6 eV pro Mg a 1486,6 eV pro Al. Velkou výhodou je ovšem využití synchrotronového záření se spojitě laditelnou vlnovou délkou.

Analyzátory se používají elektrostatické a to buď hemisférické nebo s cylindrickým polem.

Jako detektoru se používá nejčastěji kanálkových násobičů, výhodou je použití více násobičů tvořících multikanálový detektor.

Více o této metodě lze nalézt např. v [2].

### **3.2. Teplotně programovaná reakce za atmosferického tlaku (TPR)**

Metoda teplotně programované reakce slouží ke studiu procesu za reálných podmínek, který je aktivován teplotou nebo jehož průběh je na teplotě závislý.

V případě reakcí heterogenní katalýzy, kdy jsou reaktanty v plynné fázi, probíhá měření tak, že se udržuje konstantní složení směsi reaktantů, které přichází do kontaktu s katalyzátorem, a za těchto podmínek je definovaným způsobem měněna teplota. Měřena je koncentrace vznikajících produktů v závislosti na teplotě.

Nejčastěji se volí lineární ohřev  $T = T_0 + \alpha t$ , kde  $T_0$  je výchozí teplota a  $\alpha$  je vhodná konstanta.

Pokud sledujeme proces, který je aktivován teplotou a známe tvar této závislosti, je možné určit příslušnou aktivační energii z naměřené závislosti výtěžku reakce na

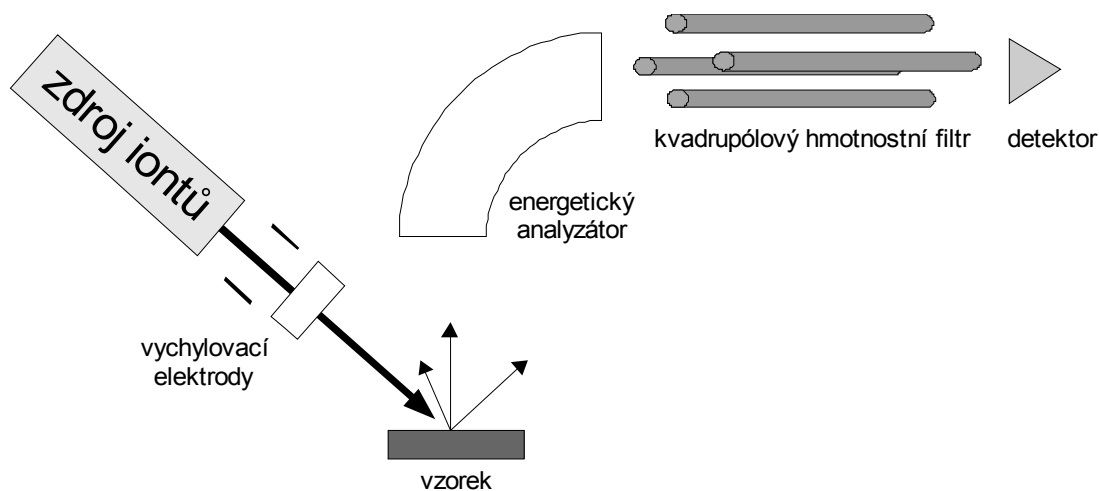
teplotě.

Množství produktů obecně závisí na celkovém povrchu zkoumaného systému. Většinou není možné absolutně porovnávat naměřené množství produktů, protože neznáme aktivní povrch vzorku.

### 3.3. Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS)

Metoda SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) spočívá v analýze sekundárních iontů popřípadě iontových klastrů, které se uvolnily z povrchu zkoumaného materiálu dopadem primárního svazku energetických iontů. Tyto sekundární částice pak nesou určitou informaci o povrchu vzorku.

Jedno z možných experimentální uspořádání je na obrázku 3.3.1. Energetický analyzátor mimo jiné dokáže zabránit, aby neutrální částice a fotony dopadaly do detektoru a tím zhoršovaly kvalitu signálu.

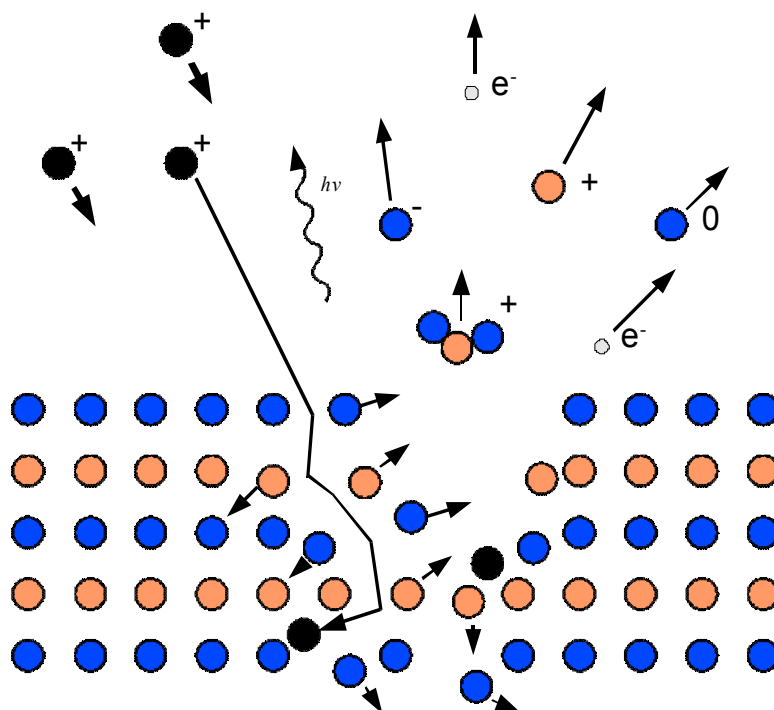


Obrázek 3.3.1: Typické uspořádání metody SIMS při použití kvadrupólového hmotnostního spektrometru

Tuto metodu lze provozovat ve dvou základních režimech. První je tzv. „statický SIMS“ (SSIMS), při němž předpokládáme, že každý iont dopadá na místo, které dosud nebylo narušeno jinými ionty primárního svazku. Tento předpoklad je dobře splněn pro proudovou hustotu primárního svazku menší, než  $10 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Za těchto podmínek se jedna monovrstva odpráší řádově za  $10^4$  s, což je dostatečně dlouhá doba

ke změření spektra pouze z nejsvrchnější vrstvy. Druhou variantou je tzv. „**dynamický SIMS**“ (DSIMS), při kterém používáme proudovou hustotu primárního svazku v rozmezí  $10^{-8}$  až  $10^{-2}$  A.cm<sup>-2</sup>. Povrchová vrstva se odprašuje rychlostí asi 10-1000 Å/h a můžeme tak sledovat změnu signálu pro vybrané hmotnosti v závislosti na hloubce, získáme hloubkový profil.

Dopad energetických primárních iontů vyvolává v povrchové vrstvě mnoho různých procesů, konkrétní účinky závisejí na jejich energii. Kromě vzniku kladných a záporných sekundárních iontů a klastrů opouštějí povrch také neutrální atomy a jejich klastry a sekundární elektrony. Při relaxaci vznikají také fotony měkkého rentgenového záření. Primární částice které dopadají na povrch se v materiálu implantují, dochází k zahřívání bombardované oblasti, vznikají zde oblasti excitovaných atomů a především může docházet k promíchávání materiálu, což je třeba brát v úvahu při analýze výsledků. Proces odprašování je schematicky znázorněn na obrázku 3.3.2.



Obrázek 3.3.2: Dopad primárních energetických částic způsobuje emisi různých částic z povrchu a další procesy, např. promíchávání materiálu

Základním modelem pro popis procesu odprašování je tzv. „kolizní kaskáda“. Iont ztrácí energii především pružnými srážkami s atomy vzorku, ty se pak sráží s dalšími atomy. Některé atomy, molekuly nebo klastry tak mohou opustit povrch

vzorku, jejich kinetická energie je však malá a výstupní hloubka proto z velké části nebývá větší než cca 1 nm. Část z těchto vystupujících částic může být ionizována. K popisu ionizace používáme několik modelů.

Pro kovové vzorky nejlépe vyhovuje tzv. tunelovací model, který vysvětluje široké energetické rozdělení sekundárních iontů. Podle něj je atom při opouštění povrchu vzorku ionizován tunelovým jevem. V případě alkalických kovů a halogenidů s širokým zakázaným pásem používáme model, podle něhož dochází k ionizaci přerušováním iontových vazeb. Méně používaný je kinetický model. V něm uvažujeme dvoustupňový proces, kdy nejdříve vznikne srážkou dvou neutrální excitovaná částice, která po opuštění vzorku vyzáří elektron.

Dosud nebyla vytvořena teorie, která by podávala uspokojivý popis vzniku iontových klastrů. Předpokládá se, že některé z nich mohou vznikat až rekombinací nad povrchem, navíc nelze ani ve statickém režimu zanedbat destruktivnost této metody. Přesto praktické zkušenosti obecně potvrzují velmi dobrou korelaci mezi četností výskytu iontových klastrů ve spektru a existencí chemické vazby mezi atomy před emisí z povrchu.

Kvantitativně lze proces odprašování popsat odprašovacím výtěžkem  $Y$ , který udává počet emitovaných sekundárních částic připadajících na jeden primární iont. Závisí především na energii a atomové hmotnosti primárního iontu, na úhlu dopadu primárního svazku vzhledem k povrchu vzorku a na hmotnosti atomů vzorku.

Hustotu detekovaného proudu kladných resp. záporných sekundárních iontů  $J_s^\pm$  popisuje vztah (3.3.1):

$$J_s^\pm = J_p \beta^\pm c Y f \quad (3.3.1)$$

kde  $J_p$  je proudová hustota primárního svazku,  $c$  je koncentrace prvku na povrchu vzorku,  $Y$  je odprašovací výtěžek,  $\beta^\pm$  je ionizační pravděpodobnost pro vznik kladných resp. záporných ionty a  $f$  je kolekční účinnost analyzátoru.

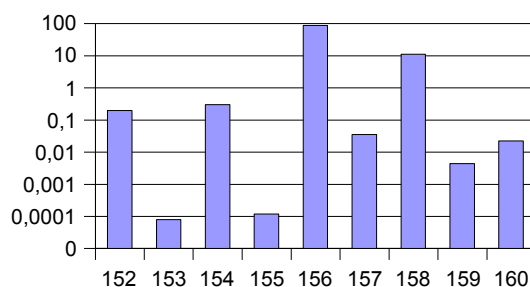
Hmotnostní spektrum získané metodou SIMS obsahuje atomární i molekulární fragmenty materiálu zkoumaného povrchu, které můžeme využít při studiu chemického složení a chemických vazeb na povrchu. Kvalitativní analýzu spekter komplikují velmi

blízké hmoty některých klastrů, dochází k tzv. interferenci. Charakteristické poměry zastoupení na jednotlivých měrných hmotnostech ovšem umožní jednak přesně identifikovat, o který prvek se jedná, ale mohou pomoci i v situaci, kdy mají dva či více prvků či klastrů nějakou hmotnost „společnou“. V případě klastrů je pak vhodné si zjistit jeho „hmotnostní otisk“, který vznikne kombinací hmotností izotopů jeho složek. V tabulce 3.3.1 uvádím izotopické zastoupení hlavních prvků obsažených ve studovaných vrstvách.

Na obrázku 3.3.3 je jako příklad v logaritmickém měřítku zobrazeno zastoupení izotopů pro klastr CeO.

Prvek	izotop (A)	relativní zastoupení v přírodě [%]
<b>8 O</b>	16	99,76
	17	0,04
	18	0,2
<b>14 Si</b>	28	92,23
	29	4,67
	30	3,1
<b>58 Ce</b>	136	0,2
	138	0,3
	140	88,4
	142	11,1
<b>50 Sn</b>	112	1
	114	0,7
	115	0,4
	116	14,7
	117	7,7
	118	24,3
	119	8,6
	120	32,4
	122	4,6
	124	5,6

Tabulka 3.3.1: Přirozeně se vyskytující izotopy některých prvků využitých při analýze metodou SIMS



Obrázek 3.3.3: Relativní zastoupení izotopů klastru CeO (v %)

Vzhledem ke složitosti procesu vzniku sekundárních iontů dosud neexistuje jeho rigorózní kvantový popis, který by umožnil kvantitativní analýzu na základě fundamentálních fyzikálních principů a veličin. V praxi se používají kalibrační standardy dopované známými koncentracemi vybraných prvků. Jejich proměřením dostáváme tzv. relativní citlivostní faktory (Relative Sensitivity Factors, RSF), které slouží jako konstanty pro výpočet neznámé koncentrace prvku ve studovaném vzorku. V případě iontových klastrů se však tento postup použít nedá.

Při měření hloubkových profilů musíme brát v úvahu, že se materiál odprašuje i ze stěn vznikajícího kráteru (tzv. kráterový efekt), což by ale zkreslovalo získanou informaci. Dá se tomu předejít využitím techniky, kdy pomocí rovnoměrného rozmítání svazku primárních částic odprašujeme materiál z větší oblasti, typicky čtvercového tvaru, a dodatečným zásahem se omezíme na detekování sekundárních iontů, které pocházejí pouze z vnitřních částí takto vznikajícího kráteru. To lze realizovat např. elektronicky, přiváděním napětí vhodného průběhu na zvláštní vychylovací elektrody, které svazek sekundárních iontů vychýlí mimo vstupní štěrbinu analyzátoru.

Mezi další efekty, které se projevují na snížení hloubkové rozlišovací schopnosti patří promíchávání materiálu vzorku v důsledku dopadu primárního svazku. Dalším negativním jevem je tzv. hrubnutí dna kráteru, které je způsobeno tím, že v určitých místech se např. díky nehomogenitě materiál odprašuje výrazně méně než v okolí a vznikají ostrůvky materiálu z vyšších vrstev. Hrubnutí způsobuje snižování hloubkového rozlišení ve větších hloubkách, v běžných případech je možno tento jev zanedbat.

Výhodou metody SIMS je především její vysoká absolutní citlivost, povrchovost (většina sekundárních iontů pochází z první povrchové vrstvy) a velké prostorové rozlišení. Nevýhodou je destruktivnost a obtížná kvantitativní analýza.

V metodě se běžně používají tři typy hmotnostních spektrometrů a to buď kvadrupólový, time of flight (TOF) nebo spektrometr s magnetickým sektorem.

Jako primárního svazku se používá buď iontů argonu, ionizovaných kovových atomů cesia nebo galia a nebo molekulárních iontů  $O_2^+$ .

Více informací o této metodě lze nalézt ve [3] a [4].



## 4. Experimentální zařízení

Hlavní problém při studiu povrchových vlastností spočívá v tom, že většina experimentálních technik potřebuje podmínky velmi nízkého tlaku popřípadě složité experimentální uspořádání. Nejdůležitější požadavek při studiu povrchů je udržet vzorek čistý v průběhu celého experimentu. To vyžaduje dostatečně nízký tlak, aby se povrch neznečišťoval zbytkovou atmosférou v experimentálním zařízení, obecně je tato hodnota v oblasti UHV - tlak lepší než  $10^{-7}$  Pa. To klade velké nároky na součásti vakuového systému a výkon čerpacích jednotek.

Je také žádoucí nízkotlaké experimentální zařízení kombinovat s těmi, které pracují za atmosférického tlaku, kde je systém vystaven podmínkám blízkým těm, ve kterém ho chceme používat.

Všechny experimenty prováděné v rámci této práce byly prováděny na aparaturách na Katedře fyziky povrchů a plazmatu.

### 4.1. Aparatura pro magnetronové naprašování

Základní část aparatury je magnetron HVM Plasma K 25, který umožňuje klasické naprašování ve stejnosměrném výboji ale je ho možné použít pro naprašování ve vysokofrekvenčním výboji. Do magnetronu je možné umístit terč o průměru 1 palec.

Komora je čerpaná turbomolekulární vývěvou a předčerpávaná rotační olejovou vývěvou. Komora je vybavena systémem napouštění plynu. Tlak je měřen vakuometrem se studenou katodou kombinovaným s Piraniho vakuometrem od firmy Pfeiffer.

### 4.2. Aparatura XPS/UPS/ISS

Aparatura je vybavena rentgenkou s dvojitou anodou ( Al, Mg), UV lampou (výboj v He) a hemisférickým analyzátozem s elektrostatickým polem, vše od firmy Specs.

Hlavní komora je čerpaná turbomolekulární vývěvou, ta je předčerpávaná suchou scroll vývěvou. Přípravná komora je čerpána malou turbomolekulární vývěvou/rotační olejovou vývěvou. Mezní tlak v hlavní komoře je nižší než  $10^{-8}$  Pa.

Na hlavní komoře jsou nainstalované následující prvky:

- XYZ manipulátor umožňující navíc polární a azimutální rotaci vzorku,
- devítikanálový hemisférický energetický analyzátor Specs Phoibos 150,
- vodou chlazená rentgenová lampa s Mg/Al anodou Specs XR-50,
- diferenciálně čerpaná ultrafialová lampa Specs UVS 10/35,
- diferenciálně čerpané iontové dělo Omicron ISE 10,
- kvadrupólový hmotnostní spektrometr Balzers Prisma QMS 200,
- 2x napařovací zdroj MEBES,
- vakuometr se studenou katodou Pfeiffer Vacuum IKR 270 do tlaku  $5 \times 10^{-9}$  Pa,
- Systém napouštění reakčních plynů.

Na přípravnou komoru jsou nainstalované následující prvky:

- lineární magnetický transfer na přesun vzorky,
- zásobník vzorek s magnetickým transferem,
- vakuometr se studenou katodou Pfeifer Vacuum do tlaku  $5 \times 10^{-7}$  Pa.

Na manipulátoru je umístěný držák vzorky s ohřevem. Vzorek je možné ohřát až na teploty kolem  $600$  °C. Teplota se měří termočlánkem. Manipulátor je vybavený krokovými motory pro azimutální a polární rotaci řízenými počítačem pro pohodlné měření úhlově rozlišených spekter.

### **4.3. Reakční aparatura**

Průtokový mikroreaktor používaný k měření je umístěn na měděné desce, ve které je zabudovaný ohřev pomocí odporového drátu a je zde termočlánek pro měření teploty. Vzorek je tvořen čtvercovou destičkou o rozměrech 16x16 mm<sup>2</sup>. Na vzorek je položeno speciální těsnění a speciální křemenné krycí sklo, ve kterém jsou dva otvory pro přívod a odvod plynu a rozvodné kanálky. Těsnění mezi vzorkem a krycím sklem vytvoří reakční prostor, kde směs plynu proudí nad povrchem vzorku.

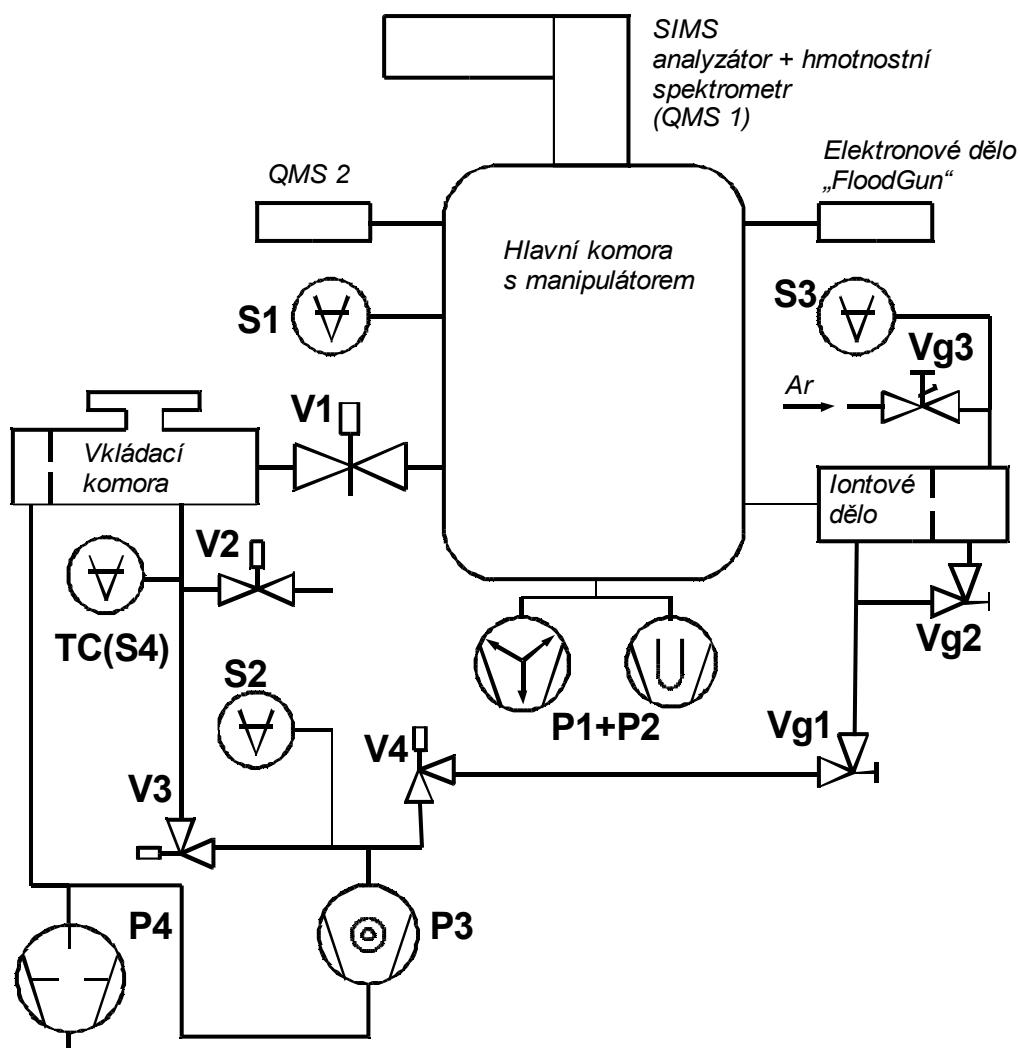
Požadovaná směs plynu je vytvořena ze čistých plynů pomocí digitálních průtokoměrů Omega FMA6500. Plyny jsou smíseny a přivedeny na vstup reaktoru. Z výstupu reaktoru je vzorek směsi plynů obsahující produkty reakce přiveden do ultravakuového (UHV) systému přes jehlový ventil.

Vakuová komora je čerpaná turbomolekulární vývěvou, která je předčerpávaná rotační olejovou vývěvou. Složení směsi plynů je analyzováno kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (s vlastní ionizací) Balzers Prisma QMS 200. Tlak v komoře je měřen vakuometrem se studenou katodou od firmy Pfeiffer.

### **4.4. Aparatura „SIMS“**

Vakuové schéma aparatury je na obrázku . Hlavní komora je čerpaná triodovou iontovou sorpční vývěvou, která má v sobě integrovanou titanovou sublimační vývěvu. Vkládací komora, stejně jako druhý stupeň diferenciálně čerpaného iontového děla je čerpán turbomolekulární vývěvou, která je předčerpávaná rotační olejovou vývěvou.

Hlavní části nainstalované do hlavní komory jsou iontové dělo Specs IQE 12/38, kvadrupólový hmotnostní spektrometr s příslušenstvím Perkin Elmer PHI series 6000. Jako detektor slouží kanálkový násobič. Další doplňkové zařízení je zejména elektronové dělo s rozbíhavým svazkem - „floodgun“, které lze použít pro kompenzace nabíjení nevodivých vzorků při analýze metodou SIMS. Systém sběru dat je řešen pomocí originální elektroniky od Perkin Elmer, ke které je připojeno rozhraní od firmy RBD Enterprises, které umožňuje ovládat načítání z PC pomocí speciálního softwaru.



Obrázek 4.4.1: Vakuové schéma aparatury SIMS:

V1-V4 ventily, Vg1, Vg2, Vg3 safírové ventily,

S1 vakuometr se studenou katodou Pfeiffer IKR 270,

S2 vakuometr se studenou katodou komb. s Piraniho vakuometrem Pfeiffer PKR 261,

S3 vakuometr se studenou katodou Pfeiffer IKR 260,

P1+P2 Tridová iontová sorpční vývěva s integrovanou titanovou sublimační vývěvou Perkin Elmer,

P3 turbomolekulární vývěva Varian V70,

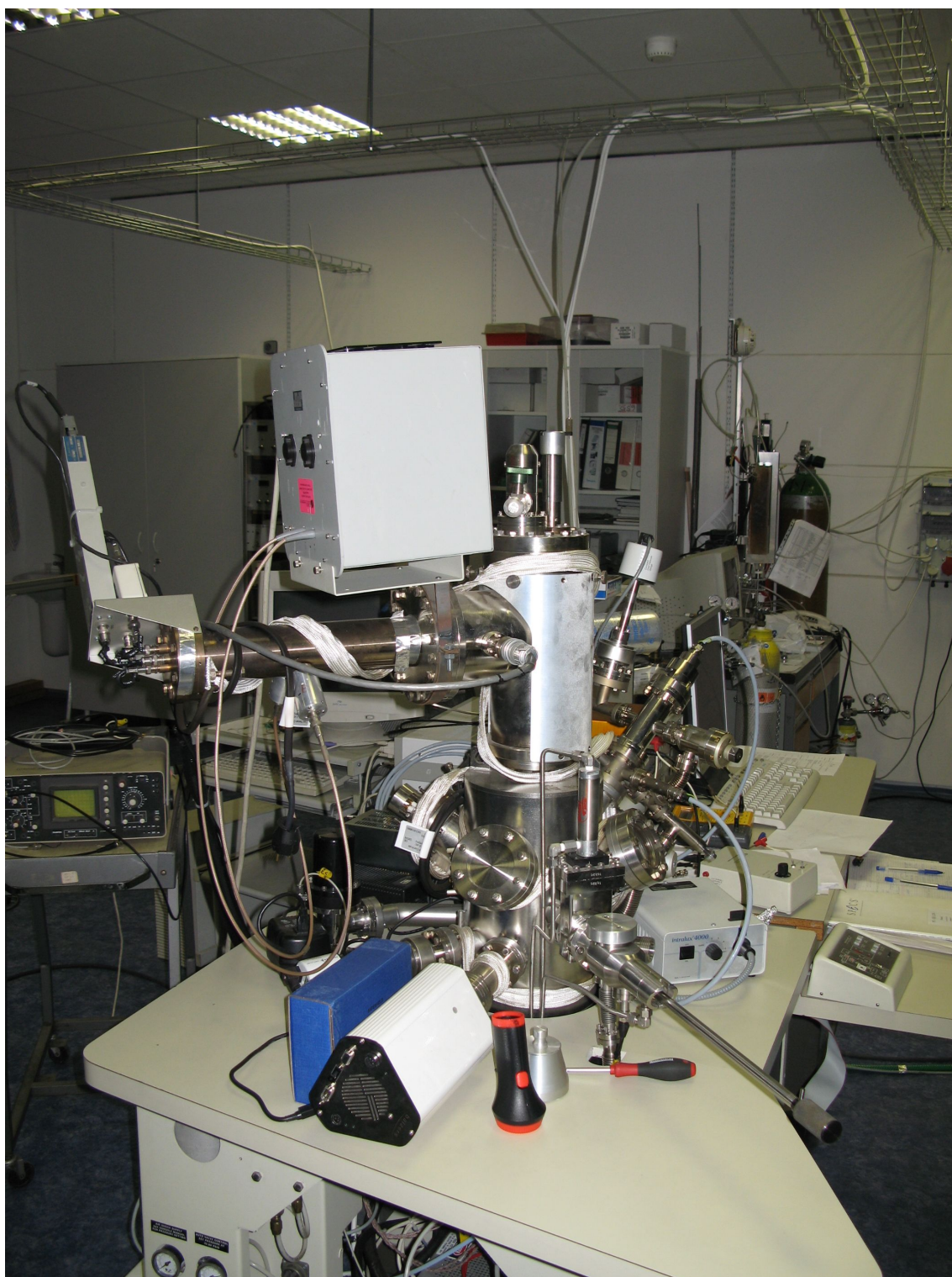
P4 rotační olejová vývěva Alcatel 2021SD,

Iontové dělo: Specs IQE 12/38,

FloodGun: Specs FG 15/40,

QMS1 Perkin Elmer spherical Sims analyzer PHI 06-600,

QMS2 Balzers Prisma QME 200 (kvadrupólový hmotnostní spektrometr s vlastním ionizačním zdrojem)



*Obrázek 4.4.2: Aparatura SIMS*

## 5. Úprava aparatury „SIMS“

V souvislosti se stěhováním skupiny povrchů KFPP do nových prostor se objevila potřeba přestavět některé aparatury. Jednou z nich byla aparatura TDS/SIMS, která byla v dřívější době používána především ke studiu desorpce molekul z modelových povrchů. Doplňkově byla na aparatuře využívána metoda SIMS, především v režimu SSIMS. Ukázalo se však, že ve statickém režimu neposkytuje používaný kvadrupólový hmotnostní spektrometr spektra s dostatečnou citlivostí potřebnou pro tento režim. Dalším důvodem pro přestavbu byl fakt, že se v současnosti ke studiu adsorpcí místo metody SSIMS preferují jiné metody. Bylo tedy rozhodnuto, že se iontový zdroj a hmotnostní spektrometr přemístí do nové samostatné vakuové aparatury a zde se metoda bude využívat především v režimu DSIMS.

### 5.1. Přestavba aparatury

Před úpravami sestávala nová vakuová aparatura z hlavní komory osazené na hlavní vakuové vývěvě (iontové sorpční). V komoře byl nainstalovaný manipulátor s držákem vzorku, byla připojená vkládací komora a byla nainstalována část potrubí pro čerpání vkládací komory turbomolekulární vývěvou. Ostatní příruby na hlavní komoře byly zaslepeny.

#### Úprava nové aparatury zahrnovala:

- přemístění analyzátoru se spektrometrem ze staré komory
- vybrání vhodné pozice a přemístění iontového děla ze staré komory
- nainstalování elektronového děla – floodgun
- nainstalování průhledů
- nainstalování vakuové měrky do hlavní komory
- nainstalování doplňkového kvadrupólového hmotnostního spektrometru do hlavní komory (QMS2, viz obr. 4.4.1)
- sestavení zbytku potrubí pro čerpání vkládací komory a diferenciálního stupně

iontového děla, včetně montáže pneumatického ventilu pro oddělení větve potrubí směrem k iontovém dělu o větve pro čerpání vkladací komory.

- nainstalování turbomolekulární vývěvy, rotační olejové vývěvy, vakuometru pro měření tlaku ve vkladací komoře

Dalším krokem bylo vyčerpání aparatury a ověření těsnosti a funkčnosti součástí. K tomu bylo nejprve třeba otestovat systém ovládání pneumatických ventilů. Aparatura byla původně navržena tak, aby umožňovala maximální možnou míru automatizace. Systém ovládání ventilu je řízený mikroprocesorem a v řídicí jednotce jsou naprogramované sekvence operací pro základní činnosti s aparaturou (jako např. vyčerpání vkladací komory pro vložení vzorku do hlavní komory, nebo naopak její zavzdušnění atd.). Součástí automatizace jsou i příslušné ochranné mechanismy, které mají zabránit poškození součástí aparatury.

V tomto směru se objevil problém spočívající v tom, že jsme pro měření nainstalovali vlastní vakuometry a nenainstalovali jsme mimo jiné původní termočlánekový vakuometr na vakuové části za turbomolekulární vývěvou. Dále jsme vakuovou část za turbomolekulární vývěvou zapojili mírně odlišně (hlavní rozdíl je v připojení iontového děla), než předpokládal původní plán aparatury. V důsledku toho by nemohl automatický systém ovládání ventilů fungovat správně. Automatické ovládání ventilů jsme proto vyřadili z provozu a systém přepnuli na manuální ovládání, tímto byly bohužel také vyřazeny všechny ochranné prvky řízení, takže nyní je třeba ovládání provádět velmi opatrně (stisknutím špatného tlačítka např. může dojít za určitých okolností k okamžitému zavzdušnění hlavní komory, nebo může být zavzdušněna vkladací komora při rozběhnuté turbomolekulární vývěvě).

## **5.2. Otestování a kalibrace iontového děla a hmotnostního spektrometru**

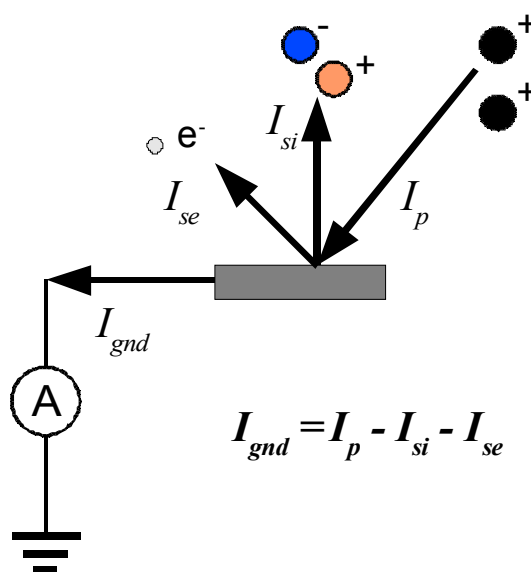
Pro účely optimálního nastavení parametrů děla a rozmítání svazku byla na místo vzorku vložena destička pokrytá luminoforem. Pomocí luminoforu je možné zaměřit svazek a je možné optimalizovat parametry „focus“ pro tvarování svazku a získat tak stopu s co nejlepším tvarem.

Významná je také možnost optické kontroly nastavení parametrů pro korekci naklonění zdroje iontů vůči vzorku, která se využívá k tomu, aby byla odprašována „čtvercová“ oblast, tedy aby byla průměrná odprašovací rychlost v celém kráteru přibližně stejná. Pokud by nebyla korekce provedena a iontový zdroj mířil např. pod úhlem  $45^\circ$ , tak by při rozmítání svazku do čtverce vznikla lichoběžníková oblast.

S využitím optické kontroly a instrukcí v manuálu k iontovému zdroji jsem nastavil patřičné parametry iontového děla (toto nastavení bylo však třeba ještě několikrát doladit).

Zajímavou doplňkovou aplikací je využití iontového děla k zobrazení oblasti vzorku pomocí skenování iontovým svazkem a současným měřením proudu ze vzorku do uzemnění. Podstatou zobrazení je měnící se koeficient iontově elektronové sekundární emise a měnící se proud sekundárních iontů (kladných i záporných), viz obrázek 5.2.1. Změny proudu sekundárních elektronů mohou být jednak způsobeny rozdílným koeficientem sekundární emise ale také např. tím, že se část sekundárních elektronů pohltí v prostorových nerovnostech okolo místa vzniku.

Při pokusné realizaci jsem použil jednoduché zapojení jako na obrázku 5.2.1, základ tvořil pikoampérmetr, který měří proud tekoucí do uzemnění ze vzorku (proud primárních iontů resp. zemnicí proud je typicky v řádek desítek až stovek nA).

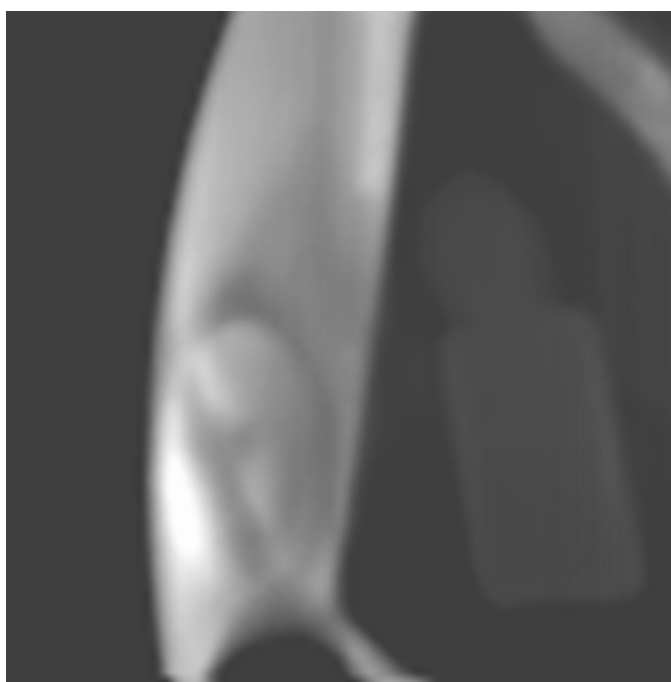


Obrázek 5.2.1: Princip zobrazování povrchu vzorku s využitím změn proudu sekundárních elektronů resp. změn proudu sekundárních iontů



Měření bylo provedeno tak, že pomocí programu, který jsem pro tento účel vytvořil, bylo ovládáno vychylování iontového svazku (ovládání zdroje iontového děla přes sériovou linku RS232) a pomocí pikoampérmetru Keithley 6485 načítána hodnota zemního proud (komunikace také přes RS232).

V mém případě jsme takto získal tabulku hodnot proudů v jednotlivých místech vzorku, z té jsem pak získal po převodu na hodnoty z intervalu stupňů šedi „mapu“, která je vyobrazena na obrázku 5.2.2.



*Obrázek 5.2.2: Zobrazení držáku vzorku se vzorkem pomocí rozmítání svazku a měření změny proudu tekoucím do uzemnění. Na obrázku je patrný šroub, na vzorku (křemíková destička) vpravo – lze rozlišit dříve vytvořený kráter (má přibližně obdélníkový tvar), kruhová stopa nad ním je vytvořena stacionárním svazkem v režimu vysokého proudu (na úkor zaostření)*

Testování detekce signálu sekundárních iontů bylo provedeno na několika různých vzorcích. Bylo třeba zkontrolovat nastavení napětí na kanálkovém násobiči, dále zkontrolovat vhodné napětí na analyzátoru a dalších prvcích iontové optiky (tyto parametry se softwarově nastavují v programu řídicím načítání dat). Zvlášť bylo potřeba provést doladění RF generátoru, který vytváří napětí pro elektrody kvadrupólového

hmotnostního spektrometru (provádí se pomocí trimrů na zařízení), korigovat lze pozici naměřené „hmoty“ ve spektru a rozlišení spektrometru.

Rozlišení spektrometru bylo testováno dle doporučení manuálu na vzorku molybdenového plechu. Přesné nastavení pro „velké“ hmoty bylo ověřeno na vzorku tantalu, nízké hmoty byly korigovány podle signálu sodíku resp. křemíku.

### **5.3. Úprava elektroniky – řešení signálu „GATING“**

Vzhledem k tomu, že primárním cílem metody DSIMS je měření hloubkových profilů, bylo třeba vyřešit další, velmi zásadní, problém. Pokud má být totiž dosaženo rozumného hloubkového rozlišení (cca 1 nm), je prakticky nezbytně nutné použít techniku pro potlačování kráterového efektu, tzv. „gating“. Podstatou je potlačování signálu sekundárních iontů, které pochází z okrajových oblastí kráteru (signál např. z povrchové vrstvy se částečně přičítá k signálu ze dna kráteru).

Jelikož však v této aparatuře používáme iontové dělo od jiného výrobce, a navíc toto dělo nemá možnost externího řízení vychylování svazku (nabízí pouze možnost monitorování svého vnitřního vychylovacího signálu) a ani elektronika pro řízení sběru dat nepodporuje vstup vnějšího vychylovacího signálu, nebylo možné tuto techniku doposud využívat.

Nakonec bylo nalezeno řešení v podobě zásahu do elektroniky pro řízení analyzátoru a hmotnostního spektrometru. Shodou okolností je totiž „gating“ v aparatuře řešen tak, že se určitým způsobem vygeneruje logický signál, který určuje, zda se mají nebo nemají pomocí speciální elektrody vychýlit sekundární ionty vstupující do analyzátoru. Tento signál je přiveden na optočlen, který opticky izoluje od vysokonapěťové části obvodu. Naše řešení spočívá v tom, že jsme od zmíněného optočlenu původní signál odpojili a přivedli signál vlastní, který dokáže generovat zdroj iontového děla.

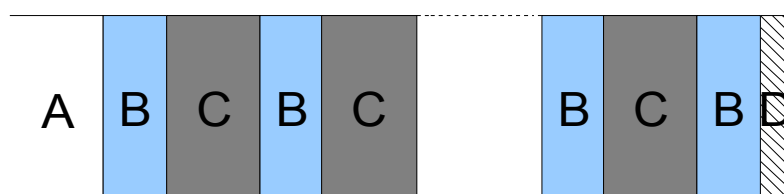
Toto řešení má výhodu v tom, že je možné zapojení kdykoliv snadno vrátit do původního stavu a že náš řídicí signál je elektricky odizolován od elektroniky řízení analyzátoru.

Řešení se ukázalo být funkční, bylo pouze nutné sestrojít zesilovač signálu z výstupu řídicí jednotky iontového děla, aby odpovídal parametrům vyžadovaným pro

správnou funkčnost diody v optočlenu. (výstup signálu ze zdroje měl příliš velký vnitřní odpor).

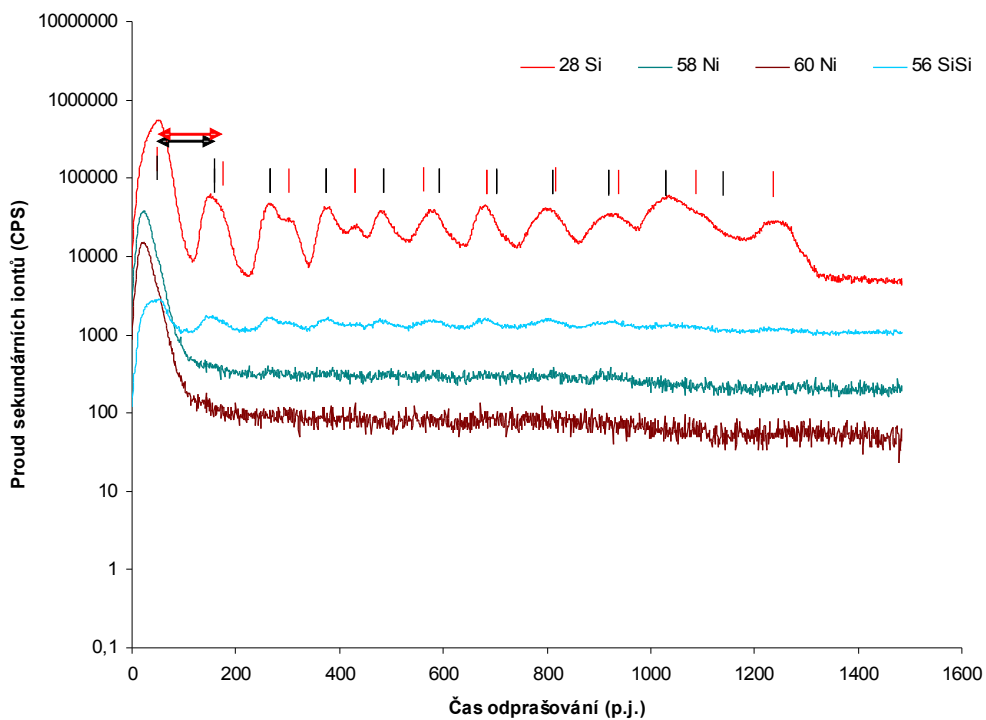
#### 5.4. Otestování metody SIMS

Abychom měli dostatečně spolehlivé informace o hloubkovém rozlišení metody SIMS, poskytl nám Ing. Petr Bábor, Ph.D., z Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně, vzorek vhodný k tomuto účelu. Jednalo se křemíkovou multivrstvu, jejíž schéma je obrázku 5.4.1. Velkou výhodou je, že z této vrstvy je dostupný hloubkový profil na aparatuře SIMS na výše uvedeném pracovišti v Brně, která má podobné parametry jako naše aparatura. Vzorek byl připraven tak, že na křemíkové desky byly střídavě deponovány vrstvy polykrystalického křemíku (PolySi) a oxidu křemíku ( $\text{SiO}_x$ , převážně  $\text{SiO}_2$ ) s cílem vytvořit strukturu getrující kovy. Před depozicí nebyl odstraněn přírodní oxid křemíku. Jako první a poslední byla deponována vrstva PolySi. Celkem bylo deponováno 19 vrstev z toho 9 vrstev  $\text{SiO}_x$ . Předpokládaná tloušťka vrstvy PolySi je řádově 50 nm a vrstvy  $\text{SiO}_x$  je 6 – 12 nm.

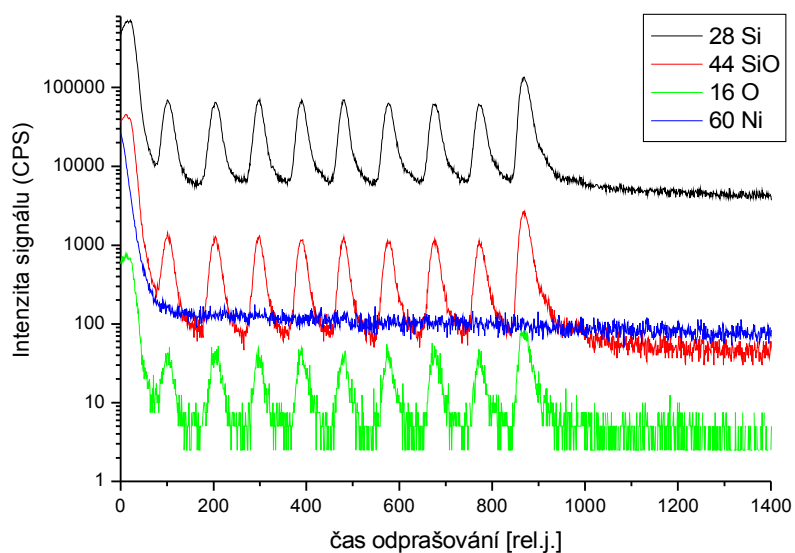


Obrázek 5.4.1: Schéma struktury vzorku (multivrstvy) použitého pro testování metody SIMS: A je podložka z amorfního křemíku, B - vrstva  $\text{SiO}_x$ , C - vrstva amorfního Si, D - povrchová kontaminace Ni. Celkem je vytvořeno 9 vrstev typu B a 10 vrstev typu C.

Hloubkový profil, který jsme naměřili, se ovšem podstatně lišil od očekávání, vykazoval podstatné odlišnosti od profilů, které byly naměřeny na pracovišti v Brně. Podstata problému je znázorněna na obr. 5.4.2. Domníváme se, že docházelo k nerovnoměrnému odprašování v různých místech vznikajícího kráteru a výsledný signál byl složen z (dvou) navzájem promísených hloubkových profilů.



Obrázek 5.4.2: Hloubkový profil Si-multivrstvy při špatném nastavení - detekovaný signál vypadá, jako kdyby docházelo v různých místech kráteru k odlišné rychlosti odprašování



Obrázek 5.4.3: Změření stejného vzorku s upravenými parametry - nyní je hloubkové rozlišení uspokojivé, nedochází k výraznému míchání signálu z různých hloubek

Tento problém se nakonec podařilo uspokojivě odstranit nastavením jiných geometrických parametrů (pro korekci šikmého dopadu iontového svazku) na řídicí jednotce iontového děla.

Hlubkový profil, který se již schodoval z obdobnými měřeními z Brna je na obrázku 5.4.3. To že se signál iontů Si z vrstvy  $\text{SiO}_x$  liší o řád vůči signálu z vrstvy PolySi je dáno silnou závislostí ionizačního koeficientu pro křemík na přítomnosti kyslíku ve vrstvě.

Vzhledem k tomu, že ukazuje na dobré hloubkové rozlišení, považovali jsme aparaturu v tomto stavu za připravenou k měření.

#### **Další plánované úpravy:**

Mezi další úpravy, které by zlepšily obsluhu zařízení, patří sestavení zesilovače, pomocí kterého bude možné načítat iontový proud počítačem a bude možné monitorovat aktuální pozici, kde se nachází iontový svazek při vychylování.

Dalším užitečným zásahem by bylo navržení a zapojení „interlocku“ pro ochranu detektoru (kanálkového násobiče) proti překročení bezpečného tlaku v hlavní komoře při zapnutém napájení.

## 6. Příprava vzorků a průběh experimentu

Příprava vzorku v sobě zahrnovala výběr vhodné podložky, přípravu vrstvy  $\text{CeO}_2$  vysokofrekvenčním magnetronovým napařováním a přípravu vrstvy  $\text{SnO}_2$  pomocí rozkladu chemického prekurzoru. V druhé fázi byl připraven systém  $\text{Sn/CeO}_2$  pomocí vakuového napařování Sn.

Následné experimenty spočívaly v charakterizaci připravené vrstvy  $\text{CeO}_2$ , charakterizaci systému  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  a  $\text{Sn/CeO}_2$  a ověření katalytické reakce na systému  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ .

### 6.1. Výběr podložky pro nanesení vrstvy $\text{CeO}_2$

V první fázi experimentu byla hledána vhodná podložka pro nesení vrstvy  $\text{CeO}_2$  a byla testována funkčnost napařování pomocí magnetronu. Nejprve jsem si zvolil jako podložku měď, která byla dostupná v dostatečné čistotě, ve formě polykrystalické folie (plechu) tloušťky 0,25 mm. Výhody kovové podložky spočívají v tom, že je dobře tepelně i elektricky vodivá a snadno se opracovává.

Při testování přípravy vrstvy  $\text{CeO}_2$  na Cu se po počátečních problémech s vyladěním vysokofrekvenčního výboje v magnetronu (problém z přizpůsobovacím členem) podařilo připravit několik prvních vzorků  $\text{CeO}_2/\text{Cu}$ . Vzorky byly změřeny nejprve metodou XPS, pomocí které se ověřilo složení a tloušťka vrstvy  $\text{CeO}_2$ . Výsledky byly uspokojivé, takže se přistoupilo k další fázi a to otestování reakce na těchto vzorcích.

Nepříjemné zjištění bylo, že vzorek sice vykazoval velkou reaktivitu, avšak po ukončení experimentu v průtokovém mikroreaktoru vrstva  $\text{CeO}_2$  „zmizela“. Tato změna bylo patrná pouhým pohledem, potvrzeno to bylo následně metodou XPS. Tj. do hloubky přibližně 6 nm se nenacházel žádný cer. Nejjednodušší vysvětlení bylo, že vrstva má špatnou přilnavost k měděné podložce (zřejmě související také s provozovanou reakcí). Navíc se volba měděné podložky ukázala jako nevhodná z důvodu, že sama měď resp. oxid mědi CuO se ukázal jako účinný katalyzátor reakce oxidace CO, takže by to mohlo ovlivnit reakce na vrstvě  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ . Při testu reakce na samotné měděné destičce měla reakce sice odlišný průběh, ale intenzitou se minimálně

vyrovnala reakci na vrstvě  $\text{CeO}_2/\text{Cu}$

Bylo tedy třeba zvolit jinou podložku. Potenciálně zajímavá by byla polykrystalická hliníková folie, ale nakonec jsem se rozhodl pro praxí osvědčenou podložku z čistého amorfního křemíku, která je pasivovaná zesílenou povrchovou vrstvou  $\text{SiO}_2$ .

## **6.2. Příprava vrstvy $\text{CeO}_2$ na podložce $\text{SiO}_2$**

Vrstvy byly připraveny vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním v aparatuře magnetronu z terče  $\text{CeO}_2$ . VF naprašování je třeba použít z důvodu, že terč je nevodivý. Výboj probíhal v argonové atmosféře. Nebylo používáno reaktivní naprašování (připouštění kyslíku), neboť se ukázalo, že takto připravené vrstvy stechiometricky velmi dobře odpovídají  $\text{CeO}_2$ , jehož příprava byla cílem.

Parametry výboje byly následující: tlak v komoře (Ar)  $P = 0,6 \text{ Pa}$ , výkon dodávaný do magnetronu (rozdíl mezi generovaným a „odraženým“) cca 29 W, doba naprašování 50 minut.

Při jednom naprašování byly do komory umístěny současně 4 vzorky, čímž se zajistily téměř identické podmínky přípravy.

## **6.3. Příprava vrstvy $\text{SnO}_2$ na $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ , příprava vrstvy Sn na $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$**

Pro přípravu vrstvy  $\text{SnO}_2$  byl zvolen postup chemickou cestou pomocí organickometalického prekurzoru. Tento způsob spočívá v tom, že se prekurzor, v tomto případě acetát cínu  $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Sn}$ , rozpustí ve vhodném rozpouštědle. Tento roztok se následně nanese na povrch vzorku a rozpouštědlo se nechá odpařit. Tím vznikne tenká vrstva acetátu na povrchu vzorku. Následně se acetát vhodným postupem přemění na požadovaný produkt (typicky zahřátím, neboť je to málo stabilní sloučenina). V tomto případě se acetát cínu při teplotě větší než cca  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  a cín se oxiduje na  $\text{SnO}_2$ . Zbytkové produkty přejdou do plynné fáze a odpaří se. V úvahu připadá provádět toto zahřátí za různých podmínek, např. i v redukční atmosféře.

Nejvhodnějším rozpouštědlem se ukázal být aceton. Kromě toho jsem zkoušel líh, benzín a toluen, ale zjistil jsem, že se acetát cínu v těchto kapalinách prakticky nerozpouští (v objemu zůstávají relativně velká zrnka).

Roztok acetátu cínu jsem připravil rozpuštěním 6 mg acetátu cínu v 50 ml acetonu. Pro rozložení acetátu jsem pro jednoduchost zvolil zahřátí na vzduchu (tedy vlastně v oxidační atmosféře) na teplotu přibližně 150 °C po dobu alespoň 30 minut.

Vrstva Sn/CeO<sub>2</sub> byla připravena vakuovým napařováním v aparatuře XPS/UPS/ISS z vypařovačla Sn s nepřímým ohřevem pomocí odporového drátu.

Napařování probíhalo dohromady 40 min při teplotě 927 °C. Před napařováním byla vrstva CeO<sub>2</sub> zahřáta na 200 °C.

#### **6.4. Referenční práškový katalyzátor TOCO r330**

Pro srovnání reaktivity jsem dostal k dispozici vzorek reálného katalyzátoru na bázi směsi CeO<sub>2</sub> a SnO<sub>2</sub>, který vykazoval výborné vlastnosti pro redukci NO. Označení TOCO r330 znamená, že byl připraven smícháním dvou komerčně dostupných práškových oxidů CeO<sub>2</sub> a SnO<sub>2</sub> a že součástí přípravy byla redukce při teplotě 330 °C.

Pro reakci jsem použil 1 mg práškového katalyzátoru, který jsem pomocí kapky ethanolu rozprostřel na křemíkové destičce. Podobně jsem připravil vzorek pro měření metodou SIMS.

#### **6.5. Průběh experimentu**

Pro účely experimentů prováděných v rámci této práce byly připraveny celkem 4 vzorky s naprášenou vrstvou CeO<sub>2</sub> na podložce SiO<sub>2</sub>/Si (vzorky byly připraveny současně).

Na tři z těchto vzorků byla nanесena současně ze stejného roztoku vrstva SnO<sub>2</sub> pomocí organickometalického prekurzoru - acetátu cínu.

Jeden zbývající vzorek se samotnou vrstvou CeO<sub>2</sub> byl použit jako referenční s cílem charakterizovat tuto vrstvu. Vzorky s vrstvou SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> byly využity pro charakterizaci vrstvy SnO<sub>2</sub> a k otestování reaktivity vrstvy. Některé byly potom znovu použity pro zjištění změn, které katalytická reakce zanechala na vrstvách.

Níže je stručně uveden seznam experimentů, které proběhly na jednotlivých vzorcích.



**Vzorek č. 1 - CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:**

- XPS ( výstupní úhel fotoelektronů 0 deg, 60 deg )
- SIMS
- reakce CO+NO
- XPS

**Vzorek č. 2 - SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:**

- XPS
- reakce CO+NO
- XPS
- SIMS

**Vzorek č. 3 - SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:**

- SIMS
- redukce v H<sub>2</sub>
- reakce CO+NO č. 1 a č. 2

**Vzorek č. 4 - SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:**

- redukce v H<sub>2</sub>
- XPS
- reakce CO+NO

**Vzorek č. 5 – TOCO r330 / SiO<sub>2</sub>:**

- reakce CO+NO
- SIMS

**Vzorek č. 6 – TOCO r330 / SiO<sub>2</sub>:**

- SIMS

**Vzorek č. 7 – Sn/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:**

- XPS
- SIMS

## 7. Výsledky měření

Vzorky zkoumané v této práci měly polykrystalický charakter. V práci jsem se zaměřil pouze na studium jejich chemického složení, které především ovlivňuje jejich katalytické vlastnosti. Vliv velikosti zrn může hrát také roli, ale ne tak zásadní jako složení, a proto jsem se jím v práci, která je první fází studia, nezabýval. Pro studium složení povrchů vrstev a jejich změn jsem použil metodu XPS. Metodou SIMS byly získány hloubkové koncentrační profily. Reaktivita vrstev byla měřena na aparatuře mikroreaktoru.

Pro charakterizaci chemického stavu vzorků metodou XPS jsem využíval především vnitřních d-hladin, Ce 3d, Sn 3d, Ce 4d, které jsou relativně úzké, a jsou proto vhodné ke sledování chemických posuvů vlivem změn chemického stavu.

Pro identifikování linií v energetických spekter XPS jsem využíval především atlasy spekter [5] a [6].

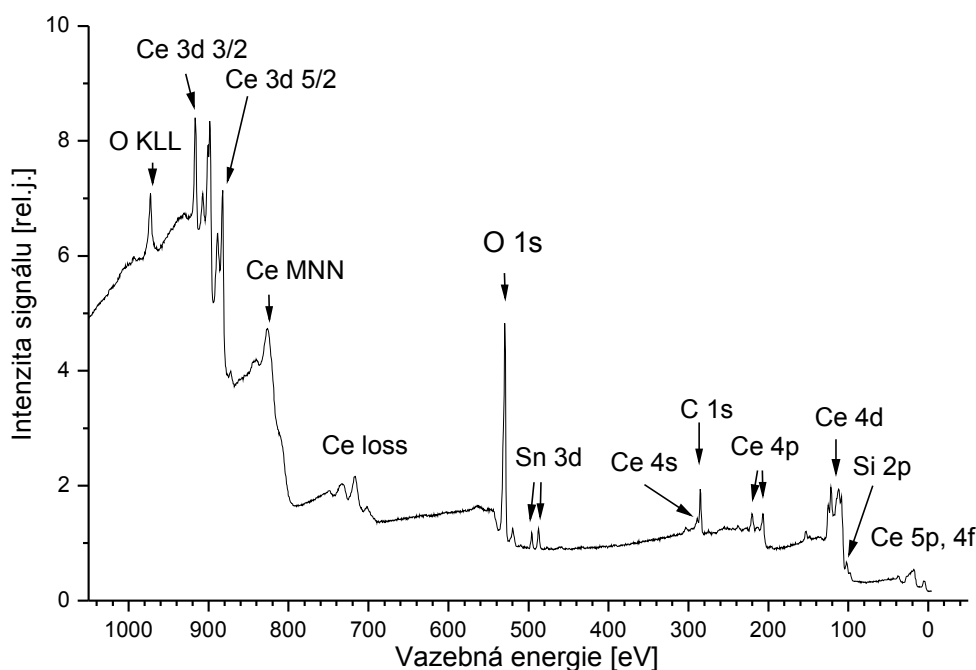
### 7.1. Obecná charakteristika vrstev $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ a $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

Na obr. 7.1.1 je uvedeno typické tzv. „široké“ spektrum XPS, v rozsahu vazebných energií 0 – 1000 eV, vzorku  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  získané excitací fotoelektronů čarou Al K $\alpha$  s energií fotonů  $E_{h\nu} = 1486,6$  eV.

Ve spektru můžeme rozeznat fotoemisní linie prvků Sn, Ce, O, C a Si. Uhlík je v malé koncentraci na vzorku přítomen především vlivem kontaminace povrchu přenosem přes atmosféru. Signálu uhlíku lze s velkou výhodou využít k zjištění a odstranění efektu nabíjení povrchové vrstvy.

Široké spektrum XPS z vrstvy  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  se od toho na obrázku 7.1.1 liší prakticky jen tím, že zde nejsou přítomny linie odpovídající cínu.

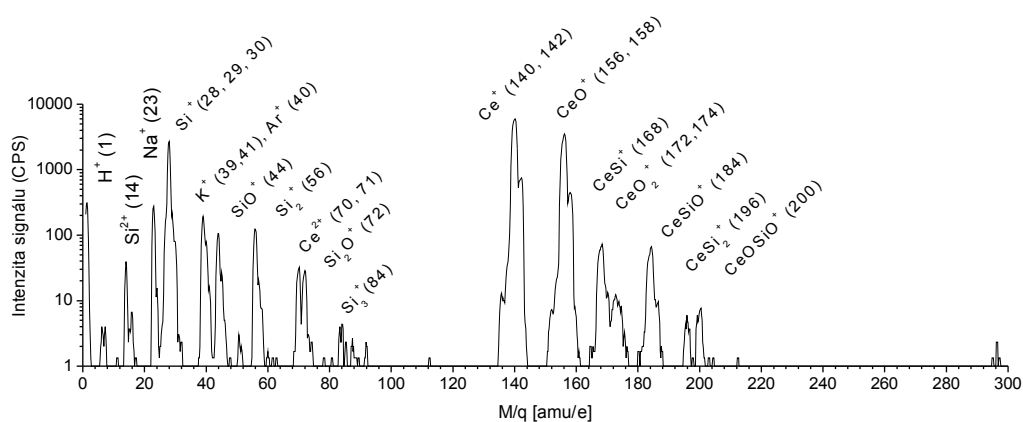
Vzhledem k tomu, že je detekován signál pocházející od křemíku, tedy od podložky, můžeme učinit (horní) odhad pro tloušťku vrstvy  $\text{CeO}_2$ . Konkrétně odhaduji, že vrstva je tenčí než 8 nm.



Obrázek 7.1.1: XPS - „široké“ spektrum z připravené vrstvy  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

Na obrázku 7.1.2 je hmotnostní spektrum získané metodou SIMS z povrchu vzorku. Při měření bylo použito primárních iontů  $\text{Ar}^+$  o energii 3500 eV, signál pochází z oblasti přibližně  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , iontový proud byl přibližně  $250 \text{ nA.cm}^{-2}$ . Intenzita signálu je vynesena v logaritmickém měřítku, aby byly lépe vidět detaily menších píků. Dominantní ve spektru je signál sekundárních iontů  $\text{Ce}^+$  a  $\text{CeO}^+$ , což je dáno zřejmě jejich velkou ionizační pravděpodobností v kombinaci s velkým zastoupením Ce resp. klastru CeO ve vrstvě  $\text{CeO}_2$ , klastr  $\text{CeO}_2^+$  již není ve spektru tak výrazný, protože má zřejmě větší pravděpodobnost rozpadu na fragmenty.

Další významný příspěvek je signál křemíku  $\text{Si}^+$ . Je to z toho důvodu, že křemík má velikou ionizační pravděpodobnost v matrici, kde se nachází kyslík. Vzhledem k tomu a k níže uvedeným měřením XPS je pravděpodobné, že se v povrchové vrstvě nachází jen stopové množství Si, které se sem dostalo např. z podložky při naprašování. Další signály, které jsou vidět téměř na každém hmotnostním spektru SIMS jsou signály stopových nečistot Na a K, které mají ionizační pravděpodobnost jednu z největších (vše myšleno pro primární ionty Ar). Je zde také vidět signál vodíku  $\text{H}^+$  resp.  $\text{H}_2^+$ , což souvisí s tím, že je vodíkem pravděpodobně kontaminována povrchová vrstva. Dále je ve spektru vidět pík argonu, který pochází od odražených primárních iontů.



Obrázek 7.1.2: SIMS - naměřené hmotnostní spektrum z povrchové oblasti vrstvy  $CeO_2/SiO_2$

Nakonec je velmi zajímavá přítomnost signálu od různých klastrů Ce a Si, případně ještě v kombinaci s O. Zřejmě i zde je situace podobná jako u samotného křemíku – ionizační výtěžek těchto klastrů je velmi zvýšen přítomností kyslíku v povrchové vrstvě. Nejspíše to znamená, že v určitém počtu případů existuje ve vrstvě vazba mezi atomy ceru a křemíku. Jedná se obecně o polykrystalickou vrstvu a takové jevy by mohly nastávat třeba na hranicích zrn, ale není také vyloučeno, že tyto klastry vznikají až nad povrchem.

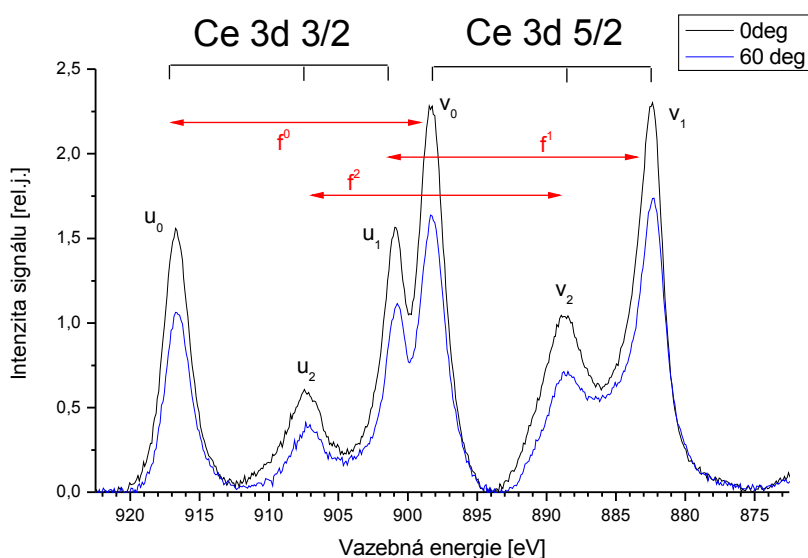
## 7.2. Vrstva $CeO_2/SiO_2$

Vzorek č. 1 byl nejprve studován metodou XPS s cílem určit stechiometrii oxidu ceru.

Na obr. 7.2.1. jsou uvedena spektra příslušející fotoemisi z hladiny Ce 3d měřená pro dva výstupní úhly fotoelektronů,  $0^\circ$  a  $60^\circ$  od směru kolmému k povrchu. Spektra jsou zobrazena po odečtení pozadí Shirleyovou metodou a kompenzací nabíjení vzorku pomocí zarovnání linie uhlíku 1s na energii 285 eV.

Z literatury je známo (např. [7] nebo [8]), že spektra  $CeO_2$  jsou tvořena třemi

spinorbitálními dublety – viz obr. 7.2.2. Na tomto obrázku je také znázorněna odlišnost mezi spektrem  $\text{Ce}^{3+}$ , kovovým cerem a cerem v monokrystalu  $\text{CeO}_2$ .



Obrázek 7.2.1: Naměřené spektrum hladiny Ce 3D vrstvy  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ , měřeno pro dva různé úhly výstupu fotoelektronů, 0 a 60 stupňů od kolmice vzorku.

Určil jsem následující pozice spektrálních linií pro hladinu Ce 3d (tabulka 7.2.1):

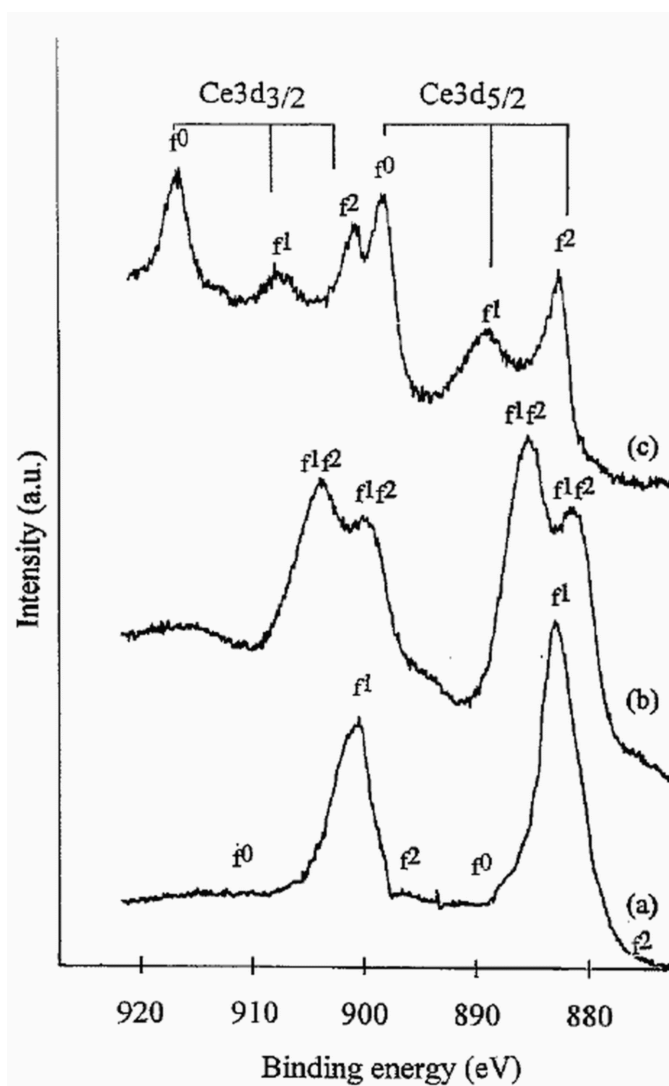
linie (označení podle obrázku 7.2.1)	energie [eV]
$u_0$	916,7
$u_1$	907,3
$u_2$	900,9
$v_0$	898,3
$v_1$	888,7
$v_2$	882,4

Tabulka 7.2.1: Energetické linie v naměřeném spektru hladiny Ce 3d

Ze srovnání s literaturou se dá usuzovat, že naše vrstva připravená magnetronovým naprašováním má charakter  $\text{CeO}_2$ , bez použití reaktivního naprašování v kyslíkové atmosféře. Můžu konstatovat, že zvolená metoda přípravy vzorků umožňuje

přípravu planárních katalytických systémů na bázi oxidu ceriitého.

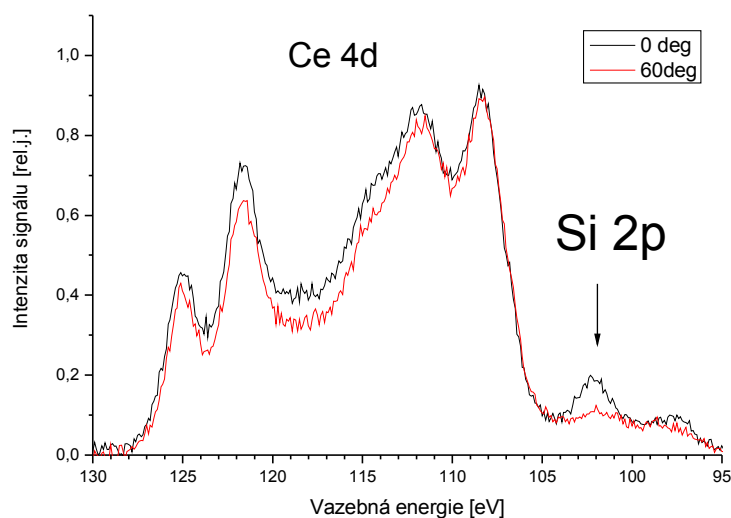
Při porovnání spekter pro dva různé úhly výstupu fotoelektronů, tedy pro různé povrchové citlivosti lze konstatovat, že vrstva má u povrchu stejnou stechiometrii jako v objemu.



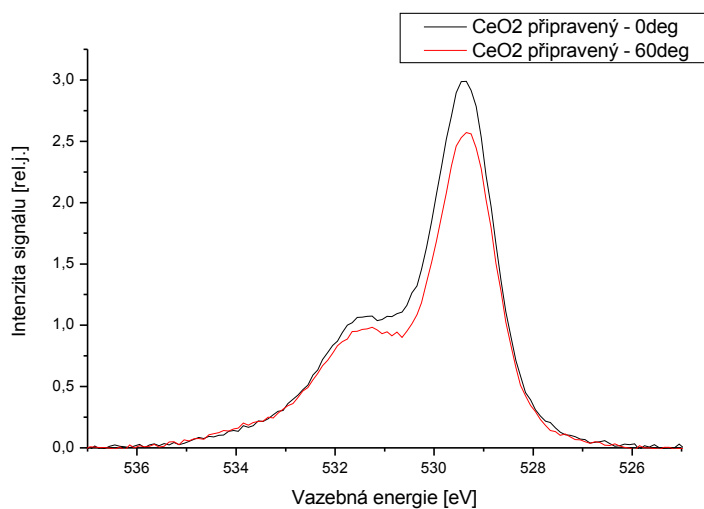
Obrázek 7.2.2: Detailní spektra hladin Ce 3d v různých chemických stavech:  
a) kovový Ce, b)  $Ce^{3+}$ , c)  $CeO_2(111)$ , převzato z [7]

Ke stejnému závěru lze dospět i analýzou spekter Ce 4d uvedených na obr. 7.2.3. Na tomto obrázku vidíme současně i emisi příslušející linii Si 2p. Vzhledem k relativně malé intenzitě píku Si 2p, která je prakticky zanedbatelná pro měření při emisním úhlu  $60^\circ$ , můžeme usoudit, že se křemík nenachází na povrchu vrstvy oxidu ceru, že vrstva oxidu ceru je spojitá a že signál křemíku pochází z podložky. Pokud budeme

předpokládat, že podložka je vodivá, takže linie Si nebude posunuta díky nabíjení, nebo se bude nabíjet méně než povrch vzorku, vychází pro tuto linie energie v rozmezí 102,1 eV až 106 eV. Při srovnání s atlasem spekter [6] odtud vyplývá, že se nejspíše jedná o  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{SiO}$ . Takže se téměř určitě jedná o zoxidovanou povrchovou vrstvu podložky.



Obrázek 7.2.3: XPS spektrum hladiny Ce 4d a Si 2p, měřeno pro dva úhly výstupu fotoelektronů

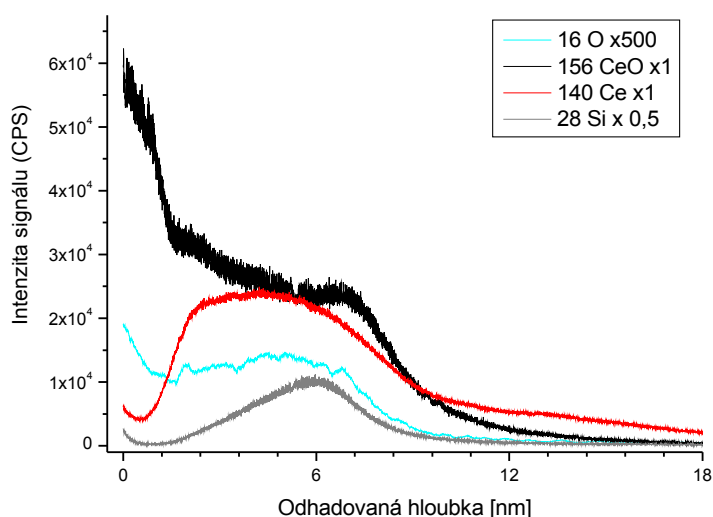


Obrázek 7.2.4: XPS spektrum hladiny O 1s, měřeno pro dva úhly výstupu fotoelektronů

Útlumová vzdálenosti elektronů o kinetické energii cca 1380 eV ve vrstvě CeO<sub>2</sub> činí asi 2,5 nm. Jelikož pro větší povrchovou citlivost není již detekovatelný signál podložky, je tloušťka vrstvy oxidu srovnatelná s touto útlumovou vzdáleností. Tloušťku vrstvy oxidu ceru odhaduji na **6 nm** (odpovídá to poklesu intenzity signálu podložky přibližně na jednu desetinu). Útlumová vzdálenost byla spočítána pomocí programu QUASES-IMFP-TPP2M vyvinutého S. Tougaardem, <http://www.quases.com/>.

Na obrázku 7.2.4 je spektrum linie kyslíku O 1s. Pokles signálu kyslíku pro větší povrchovou citlivost lze vysvětlit tím, že pro větší úhel klesá citlivost spektrometru. Pík při větší vazebné energii zřejmě souvisí s kontaminací vzorku přenosem přes atmosféru. Může odpovídat hydroxylovým skupinám OH. Pokles obou složek O 1s ale na druhou stranu ukazuje spíše na jejich objemový charakter. Původ složky při vyšší energii nám proto zatím není zcela jasný.

K další charakterizaci vrstvy CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> jsem použil metodu SIMS v dynamickém režimu. Naměřený hloubkový profil pro vybrané prvky je na obrázku 7.2.5. Měření probíhalo s těmito parametry: energie primárních iontů 1500 eV, rozměr odprašované oblasti 2x2 mm<sup>2</sup>, proudová hustota asi 1 μA/cm<sup>2</sup>, tlak v hlavní komoře 2.10<sup>-5</sup> Pa, tlak v ionizační oblasti iontového děla 5.10<sup>-2</sup> Pa. Při hloubkovém profilu byl používán „gating“.



Obrázek 7.2.5: SIMS hloubkový profil vrstvy CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>



Pro studium závislostí na obrázku 7.2.5 je nutno zdůraznit, že závislost intenzity signálu na skutečné koncentraci je značně složitá (viz kapitola 3), kvantitativní analýza signálu sekundárních iontů je obecně velmi obtížná. Navíc se v tomto případě jedná o vzorek s poměrně složitou strukturou, která není zatím dostatečně prozkoumána. Proto je třeba naměřenou závislost interpretovat velmi opatrně. Signál  $\text{Si}^+$  vykazuje ostré maximum, které zřejmě odpovídá průchodu dna kráteru vrstvou  $\text{SiO}_2$ , kterou byl pokryt povrch křemíkové desky. Souvisí s nárůstem pravděpodobnosti tvorby kladných iontů materiálů ve zoxidovaném stavu. Jelikož známe přibližnou tloušťku vrstvy oxidu ceru, můžeme přibližně odhadnout odprašovací rychlost a vynést spektrum na obr. 7.2.5 přímo jako závislost na tloušťce  $d$  odprašené vrstvy.

Z hloubkového profilu  $\text{Ce}^+$ ,  $\text{CeO}^+$  je vidět, že v počáteční fázi odprašování mají intenzity těchto signálů opačný průběh. To ukazuje, že se nejedná o prostý oxid ceru, protože v takovém případě by měly být obě závislosti podobné. Jediné vysvětlení, které nám připadá pravděpodobné je to, že na povrchu systému nejsou atomy ceru přítomny. Je známo, že zrna  $\text{CeO}_2$  mají povrch ohraničen především rovinami (111), které mají nejmenší povrchovou volnou energii a které jsou ukončeny rovinou kyslíku, zatímco rovina Ce se nachází ve druhé vrstvě. Povrch je tedy tvořen atomy kyslíku, které jsou ale ve vazbě s Ce, jak je uvedeno v [9]. Je tedy splněn výše uvedený předpoklad. Tuto hypotézu potvrzuje i hloubkový profil  $\text{O}^+$  který má v počáteční fázi klesající tendenci. V každém případě bude potřeba se tímto jevem dále zabývat v pokračování této práce.

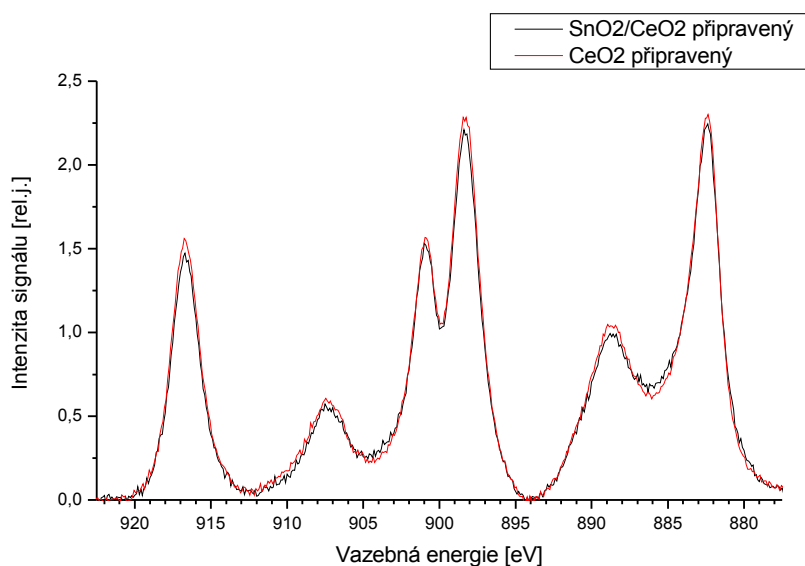
Z profilu se může zdát, že cer částečně pronikl i do křemíkové podložky. Tento průběh signálu lze ovšem vysvětlit i vlivem nerovnoměrného odprašování polykrystalických zrn oxidu ceru a okolního dna kráteru, neboli že dochází k tzv. hrubnutí dna kráteru, část signálu pochází již z křemíkové vrstvy, ale část ještě ze zbytku vrstvy oxidu ceru.

### **7.3. Vrstva $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$**

Složení vrstvy po nanesení  $\text{SnO}_2$  bylo nejprve zkontrolováno metodou XPS. Opět bylo použito čáry  $\text{Al K}\alpha$ . Měření bylo prováděno pouze pro kolmý výstup fotoelektronů ze vzorku.

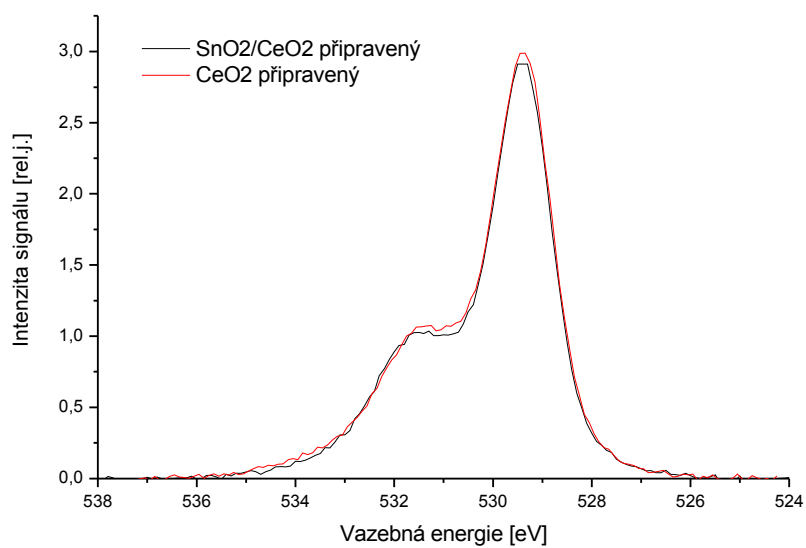
Na signálu hladiny Ce 3d na obrázku 7.3.1, kde je porovnáno spektrum před a po nanesení vrstvy SnO<sub>2</sub>, není vidět žádná výrazná změna v důsledku případné interakce Sn-Ce. To je zřejmě způsobeno tím, že převažuje signál z objemu Ce.

Na obrázku 7.3.2 je porovnáno spektrum linie O 1s. Ani zde není patrná žádná výrazná změna.

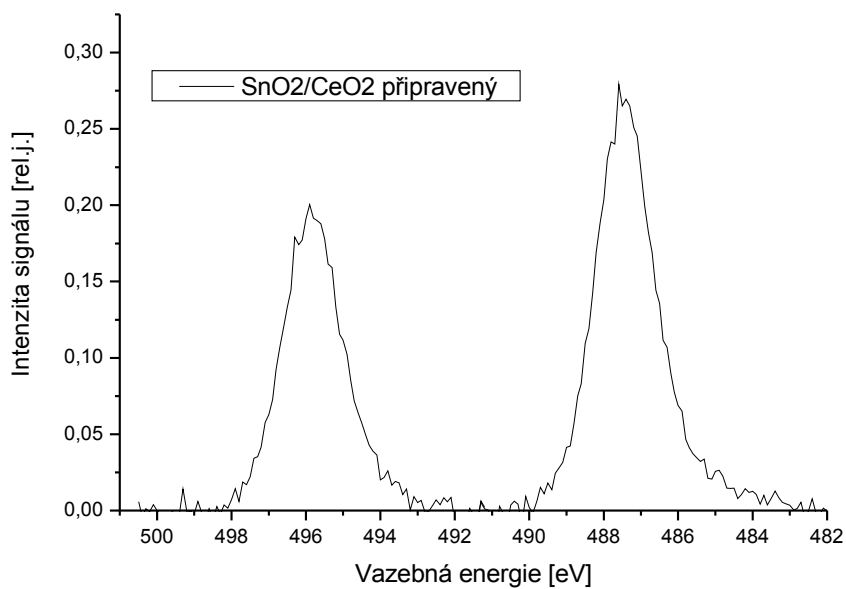


*Obrázek 7.3.1: XPS spektrum hladiny Ce 3d – porovnání stavu před a po nanesení vrstvy SnO<sub>2</sub> na CeO<sub>2</sub>*

Spektrum hladiny Sn 3d je znázorněno na obrázku 7.3.3, linie **Sn 3d 5/2** se nachází na energii **487,5 eV**, linie **Sn 3d 3/2** na energii **495,9 eV**. Při porovnání s atlasem spekter to velmi dobře odpovídá cínu ve stavu SnO<sub>2</sub>, nelze ovšem vyloučit ani stav SnO, protože se od sebe liší jen nepatrně.

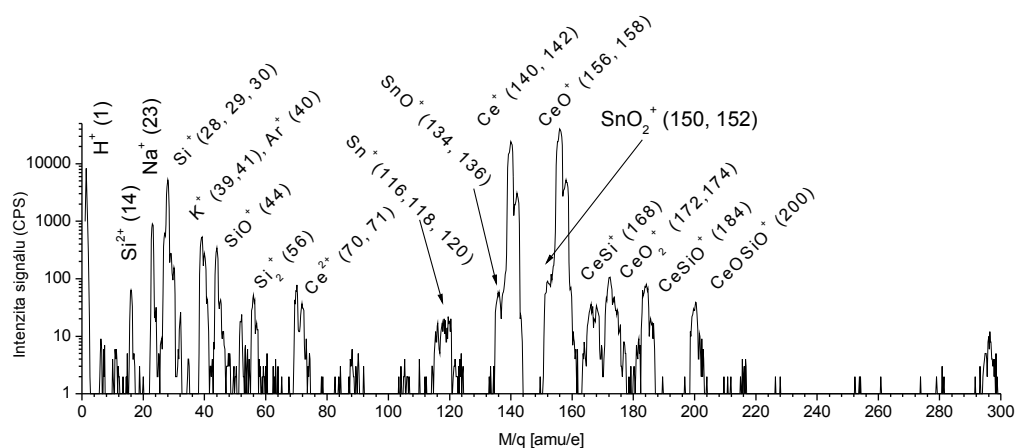


Obrázek 7.3.2: XPS spektrum hladiny O 1s - porovnání stavu před a po nanesení vrstvy SnO<sub>2</sub> na CeO<sub>2</sub>



Obrázek 7.3.3: XPS spektrum Sn 3d

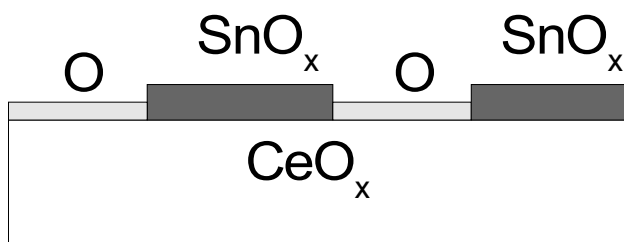
Na vrstvě bylo dále metodou SIMS změřeno hmotnostní spektrum z povrchu vzorku, viz obrázek 7.3.4. Při porovnání s obrázkem 7.1.2, kde je hmotnostní spektrum z povrchu vrstvy  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ , je patrné, že ani zde nedošlo k žádné výrazné změně, pouze přibýly píky cínu. Píky příslušející klastru  $\text{SnO}$  jsou velmi malé a mají stejnou hmotu jako některé izotopy ceru, takže jsou signálem ceru překryty.



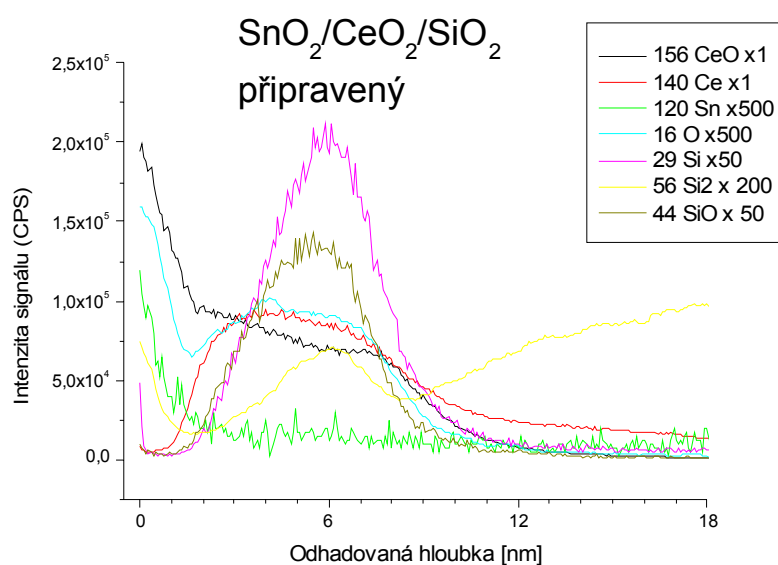
Obrázek 7.3.4: SIMS hmotnostní spektrum z povrchu vrstvy  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

Také na této vrstvě byl změřen hloubkový profil metodou SIMS. Parametry byly použité stejné jako u  $\text{CeO}_2$  až na to, že byla snížena odprašovací rychlost snížením proudové hustoty na cca  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Výsledný profil je na obrázku 7.3.6.

Při porovnání s hloubkovým profilem měřeným na vrstvě  $\text{CeO}_2$  opět vychází kvalitativní shoda. Signál cínu je významný pouze u povrchu, což ukazuje, že se při námi zvoleném způsobu přípravy vytváří tenká povrchová vrstva  $\text{SnO}_2$  a nedochází k difúzi cínu do objemu vrstvy oxidu ceru. Skutečnost, že na povrchu je zároveň silný signál klastru  $\text{CeO}^+$  podobně jako u vrstvy bez oxidu cínu, může značit to, že vrstva  $\text{SnO}_2$  na povrchu  $\text{CeO}_2$  je nespojitá - vznikají ostrůvky. Opět předpokládáme, v souladu s modelem uvedeným v kap. 7.2., že povrch vrstvy  $\text{CeO}_2$  je ukončen vrstvou kyslíku. Situace by mohla být podobná modelu na obrázku 7.3.5.



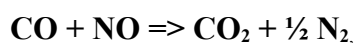
Obrázek 7.3.5: Model struktury připravené vrstvy  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$



Obrázek 7.3.6: SIMS hloubkový profil vrstvy  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

#### 7.4. Reaktivita vrstev $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ a $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

Reaktivita plochých vrstev byla zkoumána na aparatuře mikroreaktoru, která poskytuje jedinečné možnosti pro měření rovinných vzorků. Ve všech případech jsem se soustředil pouze na reakci



pro kterou reálné katalyzátory  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  vykazovaly velkou účinnost.

Měření probíhala vždy následujícím postupem. Směs plynů vstupující do mikroreaktoru je vytvářena za atmosférického tlaku, složení bylo 3 sccm CO + 3 sccm NO + 34 sccm Ar (sccm = standardní krychlový centimetr za minutu). Část produktů byla zaváděna přes jehlový ventil do UHV komory s hmotnostním spektrometrem tak, že tlak měřený vakuometrem v komoře byl  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Pa. Po ustálení signálu kvadrupólového hmotnostního spektrometru byl spuštěn programovaný ohřev tak, že se teplota lineárně zvyšuje z 50 °C na 300 °C za dobu 30 min, poté se lineárně ochlazuje z 300 °C na 50 °C opět za dobu 30 min.

Jako první byla měřena reakce na referenční vrstvě CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Výsledná reakční křivka je na obrázku 7.4.1. Je nutno podotknout, že množství produktů vznikajících v reaktoru je hlavně díky malému povrchu vrstvy (povrch relativně hladké vrstvy oproti složité povrchové struktuře práškových katalyzátorů) velmi malé.

Výsledky měření ale ukázaly, že i z takto slabého výtěžku je možné získat reakční křivku, přestože byl odstup signálu od šumu velmi malý.

Důležitým krokem bylo také pečlivé odečtení pozadí. Vzhledem k tomu, že ustavení rovnováhy ve vakuové aparatuře v důsledku změny vstupního proudu plynů trvá poměrně dlouho, signály plynů o malých koncentracích typicky exponenciálně klesají.

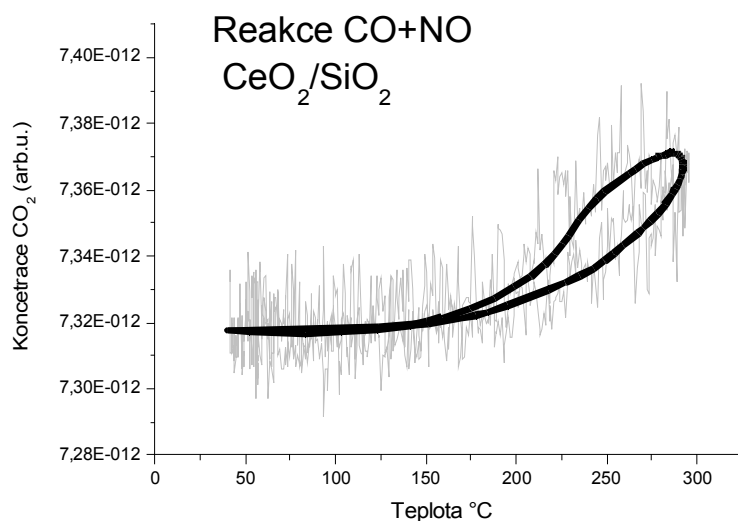
Reakční křivky vykazují hysterezi, která je dána tím, že při poklesu teploty jsou rovnovážně podmínky reakce (pro určitou teplotu) jiné než při stejné teplotě při nárůstu. Při poklesu teploty probíhá reakce s vyšším výtěžkem.

Specifickým problémem sledování výše uvedené reakce je skutečnost, že hmotnost produktu reakce N<sub>2</sub> je v rámci rozlišení spektrometru totožná s hmotností reaktantu CO. Vzhledem k tomu, že koncentrace CO i NO jsou o několik řádů větší než koncentrace vznikajících produktů, nabízí se jako jediné řešení sledovat průběh reakce pomocí koncentrace produktu CO<sub>2</sub>.

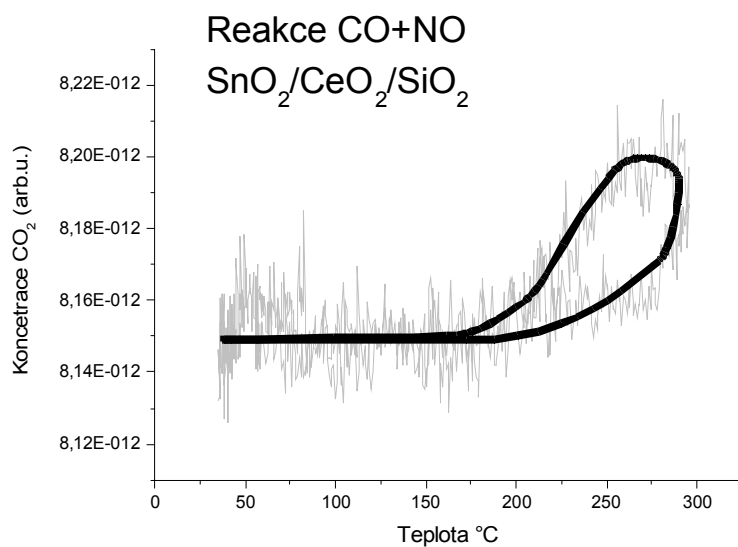
Na obrázku 7.4.2. je zobrazen průběh reakce pro vzorek SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a na obrázku 7.4.3 pro srovnání zobrazena reakce za identických podmínek avšak s použitím práškového katalyzátoru TOCO r330.

Reakce na práškovém katalyzátoru probíhá několikrát účinněji, což je bezpochyby dáno mnohonásobně větším efektivním povrchem práškového katalyzátoru. Avšak charakter reakce vychází jako velmi podobný. Podobnost spočívá v tom, že

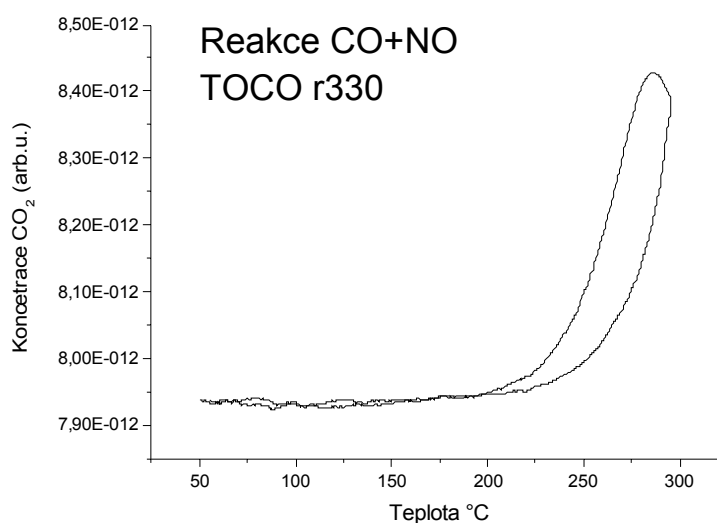
reakce začíná probíhat při přibližně stejné teplotě (cca 200 °C), tvar náběhu reakce je také podobný, nakonec obě reakce vykazují dost podobnou hysterezi. Tato skutečnost podporuje hypotézu, že se v obou případech reakce na systému  $\text{SnO}_x/\text{CeO}_x$  v různých formách řídí podobným či stejným mechanismem.



Obrázek 7.4.1: Reakční křivka pro reakci CO+NO na vrstvě  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$



Obrázek 7.4.2: Reakční křivka pro reakci CO+NO na vrstvě  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$



Obrázek 7.4.3: Reakční křivka pro reakci CO+NO na práškovém katalyzátoru TOCO r330

Srovnání reakce na připravené vrstvě  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  (příslušná reakční křivka je na obrázku 7.4.2) s reakcí na vrstvě  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  (obrázek 7.4.1) ukazuje, že reakce na vrstvě s cínem začíná nabíhat při stejné teplotě jako v případě vrstvy se samotným cerem. Je zde náznak, že hystereze reakce je v tomto případě větší. Co se týče účinnosti, tak oba případy vycházejí velmi podobně, neznáme ovšem skutečnou velikost povrchu, který je v reakci aktivní. To je poměrně zajímavé zjištění, ukazující na překvapivě dobrou aktivitu vrstvy samotného oxidu ceru – u reálných vzorků je aktivita pro reakci redukce NO kyslíčkem uhelnatým malá. Tento systém bude potřeba v budoucnu dále studovat.

Metodou XPS byly s použitím stejných parametrů jako dříve změřeny spektra z vrstev, které se účastnily reakce, popřípadě vrstvy, která byla redukována v proudu vodíku při 220 °C po dobu 2 hodin. Výsledky jsou porovnány se spektry na čerstvě připravené vrstvě.

Na obrázku 7.4.4 je spektrum hladiny Ce 3d. Nejsou patrné žádné významné změny ve tvaru spektra, pouze došlo k malému posunu k vyšším vazebným energiím

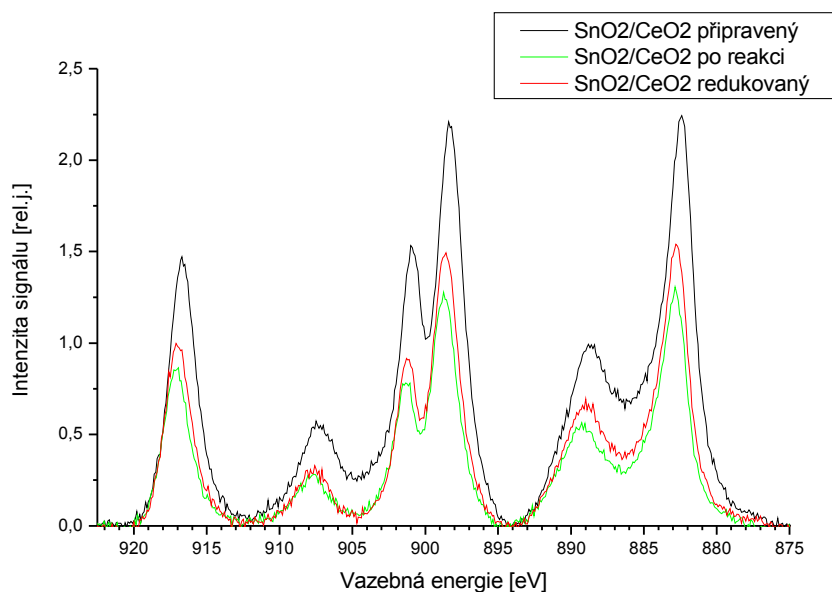


a došlo k celkovému poklesu intenzity. Posun lze vysvětlit tím, že se vrstva redukuje, snížení intenzity tím, že se povrch vrstvy pokryje nečistotami – dokazuje to zvýšení intenzity linie uhlíku C 1s .

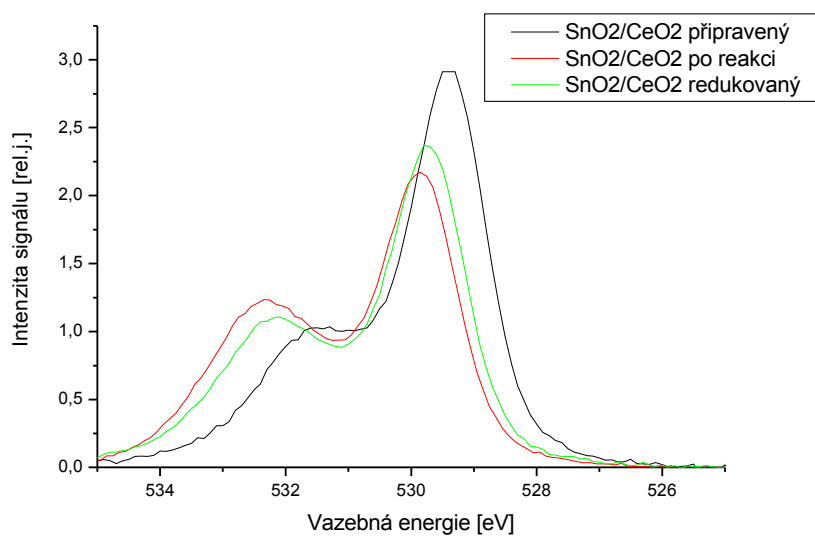
Na obrázku 7.4.5 je spektrum kyslíku O 1s. Zde je patrná největší změna a to na píku, který byl původně na vazebné energie 531,5 eV . Ten se po reakci nebo redukci posune až na 532,5 eV. Příčinu v současné době nedokážu přesně určit.

Spektrum hladiny Sn 3d na obrázku 7.4.6 naproti tomu nevykazuje téměř žádné výrazné změny, pouze nepatrný posun k vyšším vazebným energiím.

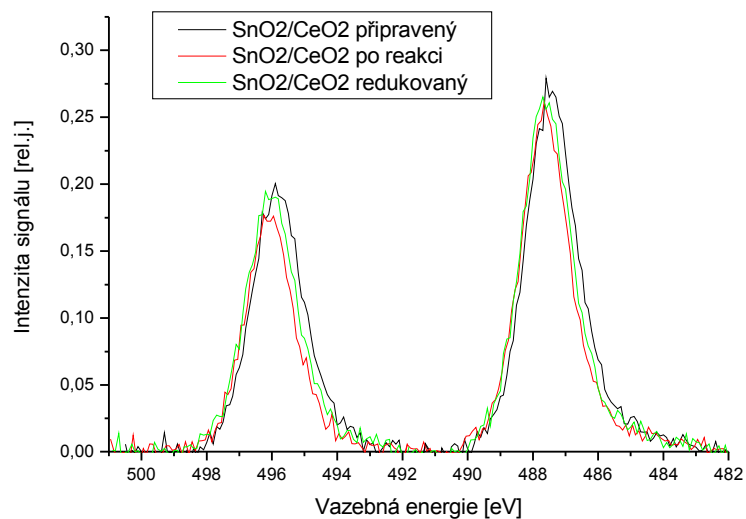
Pokud na povrchu vrstvy dochází k redukci, je zřejmě tato změna opět zakryta signálem z objemu vzorku.



Obrázek 7.4.4: XPS spektrum hladiny Ce 3d, porovnání změn po jednotlivých experimentech s vrstvou



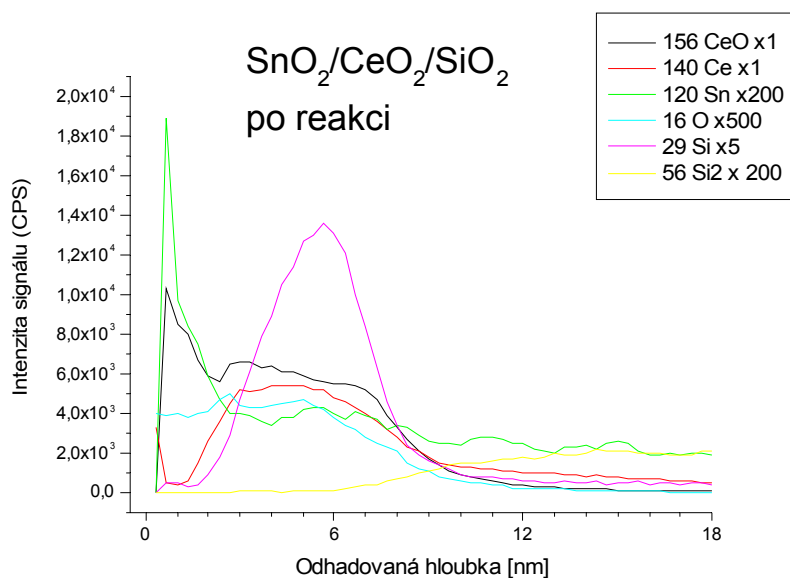
Obrázek 7.4.5: XPS spektrum hladiny O 1s, porovnání změn po jednotlivých experimentech s vrstvou



Obrázek 7.4.6: XPS spektrum hladiny Sn 3d, porovnání změn po jednotlivých experimentech s vrstvou

Ačkoliv pomocí metody XPS nebyl pozorován zásadní vliv reakce resp. redukce na zkoumanou vrstvou, hloubkový profil získaný metodou SIMS se změnil významně.

Hloubkový profil metodou SIMS byl prováděn za přibližně stejných podmínek jako v předchozím případě. Z obrázku 7.4.7 je patrné při srovnání s profilem 7.3.6, že se významně změnily poměry jednotlivých signálů, např. cín zůstal přibližně stejný, stejně tak křemík, zato signál  $\text{Ce}^+$  popř.  $\text{CeO}^+$  relativně významně poklesl. Je zde oproti předchozímu případu patrná nižší koncentrace kyslíku resp. klastrů bohatých na kyslík, zejména v nejsvrchnější vrstvě. To dobře koresponduje s tím, že je vrstva na povrchu vyredukována. Zatím není jasné, jakou roli v tom může hrát cín.

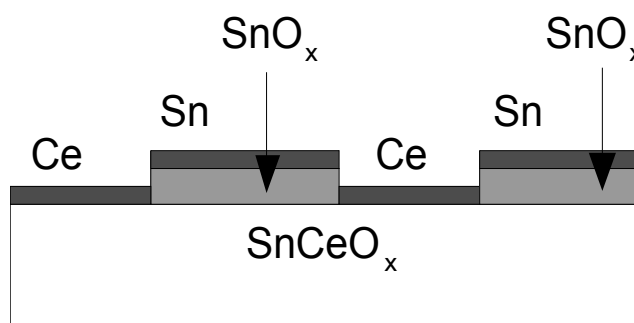


Obrázek 7.4.7: SIMS hloubkový profil vrstvy  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  po reakci

Relativně malý signál na začátku odprašování může být způsoben přítomností adsorbovaných nečistot. Avšak pravděpodobnější je vysvětlení, že došlo k redukci celé povrchové vrstvy. Signál  $\text{Ce}^+$  je na začátku velký a signál  $\text{CeO}^+$  je mnohem menší než na nevyredukovávané vrstvě. Slabý signál cínu na začátku odprašování lze vysvětlit tím, že ionizační pravděpodobnost pro  $\text{Sn}^+$  závisí značně na přítomnosti kyslíku, takže na čerstvě připravené vrstvě, která je na kyslík bohatá, je jeho signál na začátku velký.

Další zajímavou změnou oproti čerstvě připravené vrstvě je průběh signálu cínu pod povrchem. Zdá se, že se v podpovrchových vrstvách jeho koncentrace, což může být způsobeno difundováním atomů cínu do objemu po hranicích zrn  $\text{CeO}_2$ .

Když vyjdu z modelu na obrázku 7.3.5, mohl by model pro zredukovanou vrstvu  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  vypadat jako na obrázku 7.4.8.



Obrázek 7.4.8: Model zredukovaného povrchu vrstvy  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$

### 7.5. Vrstva $\text{Sn}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

Vzhledem k tomu, že role Sn je v procesech reakce a změn složení vrstev  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  nejasná rozhodli jsme se na závěr připravit modelový experiment, ve kterém jsme deponovali na povrch vrstvy oxidu ceru kovový cín napařování ve vakuu.

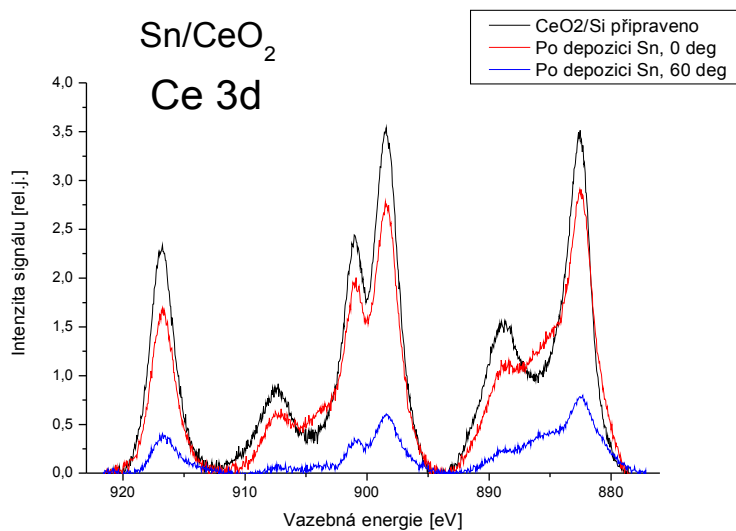
Celý experiment přípravy a charakterizování této vrstvy probíhal v aparatuře XPS, měření probíhalo se stejnými parametry jako v předchozích případech.

Na obrázku 7.5.1 je spektrum hladiny Ce 3d. Je zřejmé, že po depozici Sn na vrstvu ceru vyrostla intenzita píků příslušejících ceru ve stavu  $\text{Ce}^{3+}$  (885 eV), což znamená, že účinkem cínu došlo k redukci povrchové vrstvy ceru a transformaci  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . Že k redukci dochází nejsilněji na povrchu je patrné ze spektra získané pro úhel výstupu fotoelektronu 60 stupňů, tj. větší povrchovou citlivostí, kde jsou píky  $\text{Ce}^{3+}$  relativně intenzivnější.

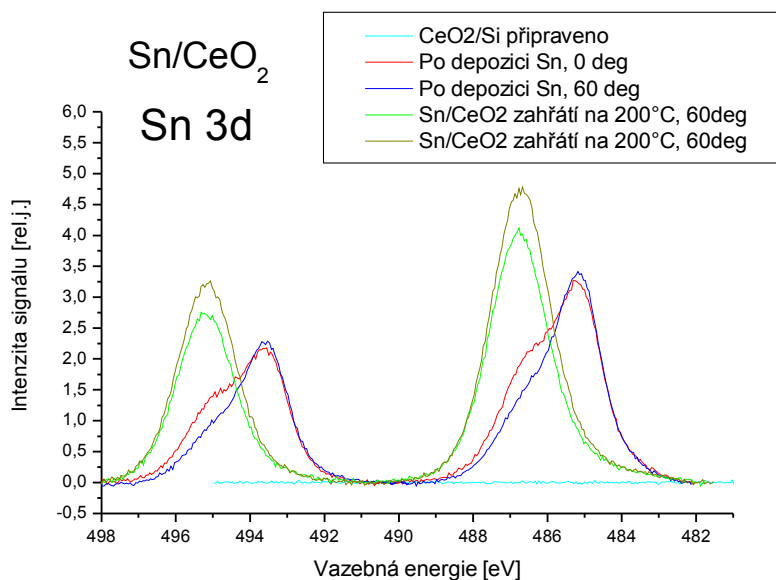
Na obrázku 7.5.2 je spektrum hladiny Sn 3d. Před depozicí není žádný signál, po depozici vznikne zřejmě cín ve dvou stavech: kovový cín a cín v chemické vazbě, kterou by mohla být Sn-O nebo Sn-Ce. Dochází zde tedy k intermetalické interakci mezi cerem a cínem.

Po zahřátí již deponované vrstvy je patrné, že prakticky všechen cín přejde do stavu ve výše uvedené chemické vazbě. Vzhledem k tomu, že je málo pravděpodobné,

že se kyslík pouze přesune od atomů Ce ke Sn (Ce je reaktivnější), dochází zřejmě k tomu, že vzniká komplexní sloučenina typu Sn-Ce-O, t.j.  $\text{SnCeO}_x$ .



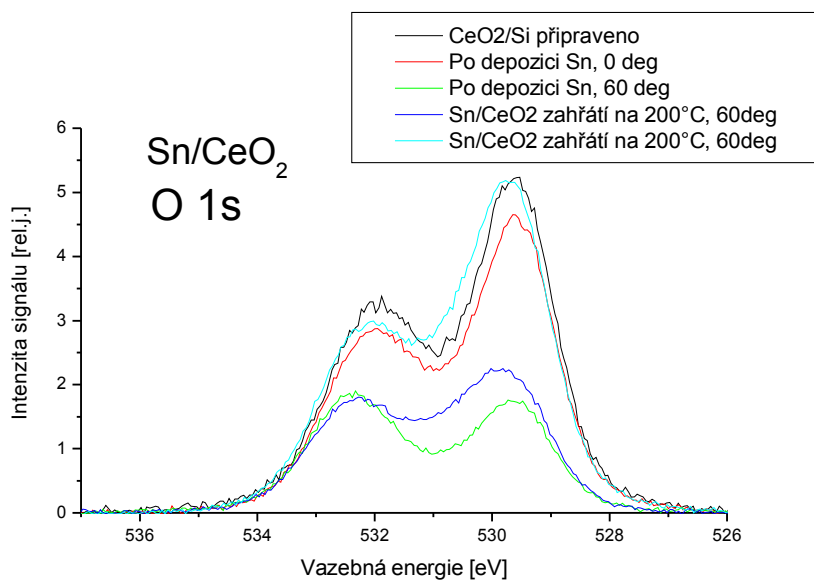
Obrázek 7.5.1: XPS spektrum hladiny Ce 3d



Obrázek 7.5.2: XPS spektrum hladiny Sn 3d

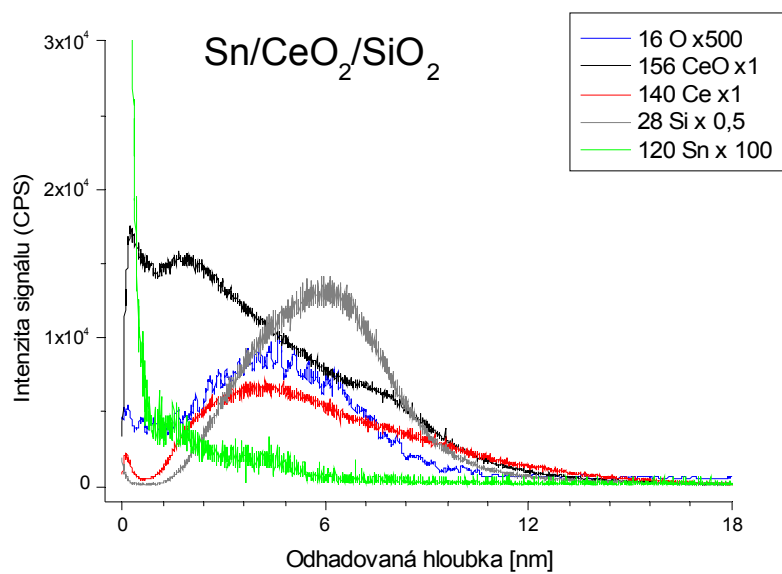
Na obrázku 7.5.3 je spektrum hladiny O 1s. Opět jsou zde patrné změny v důsledku depozice Sn. Navíc je zde zřejmé, že po zahřátí deponované vrstvy se změní poměr

dvou měřených píků. Interpretace těchto změn zatím není možná a bude vyžadovat další studium. V každém případě ale můžeme říci, že depozicí cínu dochází k významným změnám v chemickém stavu kyslíku.



Obrázek 7.5.3: XPS spektrum hladiny O 1s

Na obrázku 7.5.4 je hloubkový profil získaný metodou SIMS ze vzorku, se kterým byly prováděny předchozí experimenty. Je patrný relativně velký signál cínu na povrchu, to je zřejmě v důsledku zoxidování přenosem přes atmosféru do aparatury SIMS a i tím, že množství deponovaného cínu je větší než v případě přípravy chemickou cestou. Je patrné, že signál cínu měříme také z podpovrchové vrstvy. To celkem dobře dokládá, že i v tomto případě dochází k difuzi cínu do vrstvy CeO<sub>2</sub>.



Obrázek 7.5.4: SIMS hloubkový profil vrstvy  $\text{Sn/CeO}_2$

## 8. Závěr

V rámci diplomové práce byla ověřena možnost přípravy vrstev  $\text{CeO}_2$  pomocí magnetronového naprašování a vhodnost těchto vrstev pro další experimenty v oblasti heterogenní katalýzy na plochých vzorcích.

Vrstvy  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  připravené magnetronovým naprašováním byly charakterizovány pomocí metody XPS a bylo ukázáno, že vrstvy mají stechiometrii  $\text{CeO}_2$ . Vrstvy dopované oxidem cínu byly připraveny chemickou cestou rozkladem acetátu cínu a analýza XPS ukázala, že mají charakter  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ .

Na aparatuře mikroreaktoru byla ověřena možnost měřit reakci probíhající na plochém vzorku, avšak v této oblasti bude potřeba dále pracovat na odstranění rušivých vlivů a potlačení vlivů, které by mohly negativně ovlivňovat výsledek experimentu, především zlepšit odstup signálu od šumu.

Podstatná část práce byla věnována metodě SIMS a jejímu využití při studiu vrstev  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ . Byly provedeny úpravy aparatury SIMS s cílem zlepšit hloubkové rozlišení při měření koncentračních profilů. Výsledky ukázaly, že i v oblasti studia katalyzátorů, což není typická oblast využití metody SIMS v dynamickém modu, můžeme získat velmi cenné výsledky. Především u složitých systémů, jako je i náš systém  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  lze získat informace o charakteru rozhraní a difúzi jednotlivých složek. Koncentrační profily získané pro různé vzorky vykazují podstatné rozdíly a to i v případě kdy spektra XPS jsou identická. Metoda SIMS se ukázala jako cenným doplňkem metody XPS a výsledkem práce je, že budeme metodu intenzivněji využívat a budeme se snažit o lepší porozumění a interpretace hmotnostních spekter. Rád bych se této problematice nadále věnoval v rámci doktorské disertační práce.

V závěru práce jsme provedli modelové studium systému  $\text{Sn}/\text{CeO}_2$ , které ukázalo, že oxide ceru je cínem redukován, což vysvětluje vliv  $\text{SnO}_2$  na katalytické vlastnosti  $\text{CeO}_2$ .



Z výsledků práce můžeme učinit závěr, že při katalytické reakci  $\text{CO} + \text{NO}$  dochází k redukci povrchu oxidu cínu a vzniklý kovový cín silně interaguje s oxidem ceru, což vede k difúzi Sn do vrstvy a vytváření směsných oxidů typu  $\text{CeSnO}_x$ .

## 9. Seznam literatury

- [1]: Libra J., Matolín V., Angle resolved photoemission study of the Ce/Pd(111) interface, Surf. Sci. 600 (2006), 2317
- [2]: Briggs D., Seah M.P.(eds.), Practical Surface Analysis, second edition, VOLUME 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 1990
- [3]: Frank L., Král J., Metody analýzy povrchů - iontové, sondové a speciální metody, Academia Praha, 2002
- [4]: Briggs D., Seah M. P. (eds.), Practical Surface Analysis, Vol. 2 (Ion and Neutral Spectroscopy), Wiley Chichester, 1990
- [5]: Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [6]: B. Vincent Crist, Handbook of Monochromatic XPS Spectra - The Elements and Native Oxides, JOHN WILEY & SON, LTD, Chichester, 2000
- [7]: Thromat N., Gautier-Soyer M., Bordier G., Surf. Sci. 345 (1996), 290
- [8]: Mullins D.R., Overbury S.H., D.R. Huntley, Surf. Sci. 409 (1998), 307
- [9]: S. Fabris, G. Vicarin, G. Balducci, S de Gironocoli, S. Baroni, J Phys. Chem B 109 (2005) 22860