

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Bc. Jan Kubát

### **Epitaxní vrstvy oxidu ceru pro optoelektroniku**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Josef Mysliveček, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha rok 2020

Zde bych chtěl poděkovat docentu Myslivečkovi za pomoc v průběhu studia a za konzultace ohledně naměřených dat. Dále bych chtěl poděkovat doktoru Veisovi a Honzovi Hrabovskému za spolupráci při získávání a zpracování dat optické a magneto-optické aktivity. Také bych chtěl poděkovat doktoru Johánkovi za konzultace ohledně metody XPS a dat touto metodou změřených.

Nakonec bych chtěl poděkovat mé rodině, svým přátelům a kolegům za podporu a za to, že zvládali poslouchat mé dlouhé monology ohledně této práce.

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

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

V Praze dne 29.7.2020

podpis: 

**Název práce:** Epitaxní vrstvy oxidu ceru pro optoelektroniku

**Autor:** Bc. Jan Kubát

**Katedra:** Katedra fyziky povrchů a plazmatu

**Vedoucí diplomové práce:** doc. Mgr. Josef Mysliveček, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

**Abstrakt:** Tato diplomová práce se zabývá studiem magneto-optické (MO) odezvy epitaxních tenkých vrstev oxidu ceru dopovaných kobaltem. K charakterizaci a studiu vrstev jsou používány metody XPS, LEED, STM, spektroskopická elipsometrie a měření optické stáčitosti v magnetickém poli. Práce se zaměřuje na studium MO aktivity v závislosti na tloušťce vrstvy, koncentraci kobaltu, oxidačním stavu ceru a chemickém stavu kobaltu. Spektra MO odezvy se skládají z oblasti nižších energií, kde MO aktivitu přisuzujeme přechodům z defektních stavů do vodivostního pásu a z oblasti vyšších energií, ve které se objevuje pík MO odezvy, který přisuzujeme přechodům z valenčního pásu do vodivostního pásu. V práci jsou kvalitativně vysvětleny vlivy fyzikálně-chemických parametrů tenkých vrstev na strukturu MO spekter, především na přítomnost MO aktivity v oblasti nízkých energií a na změny polohy píku MO odezvy. Na rozdíl od jiných způsobů přípravy umožňují epitaxní tenké vrstvy docílit posunu píku MO odezvy k vyšším energiím fotonů.

**Klíčová slova:** Ultra tenké vrstvy, oxid ceru, zředěné magnetické oxidy, magneto-optická aktivita, Pt(111)



**Title:** Epitaxial films of ceria for opto-electronics

**Author:** Bc. Jan Kubát

**Department:** Department of Surface and Plasma Science

**Supervisor:** doc. Mgr. Josef Mysliveček, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

**Abstract:** This diploma thesis studies magneto-optical (MO) response of epitaxial thin films of Co-doped ceria. Thin films were characterized by XPS, LEED, STM, spectroscopic ellipsometry and measurement of MO activity. The work focuses on studying MO response of the films depending on film thickness, cobalt concentration, oxidation state of cerium and chemical state of cobalt. Spectra of MO response consist of low energy region where the MO activity is mediated by transitions from defect induced states to conduction band and high energy region where a peak of MO activity appears which we attribute to transitions from valence band to conduction band. In this work we qualitatively explain the effects of the physico-chemical states of the thin films on the structure of the obtained MO spectra, mainly on the appearance of the MO activity in the low energy region, and on the changes of the position of the MO peak. Compared to other preparation methods the epitaxial thin films allow achieving a shift of the MO peak in the direction of higher photon energy.

**Keywords:** ultrathin films, ceria, magnetic diluted oxides, magneto-optical activity, Pt(111)

<b>1.</b>	<b>Úvod / Předmluva.....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Oxid ceru.....</i>	4
<b>2.</b>	<b>Použité experimentální metody .....</b>	<b>10</b>
2.1	<i>Metody charakterizace vzorku ve vakuu .....</i>	12
2.1.1	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie – XPS.....	12
2.1.2	Skenovací tunelová mikroskopie – STM.....	20
2.1.3	Difrakce nízkenergetických elektronů – LEED .....	22
2.2	<i>Metody studia optických vlastností a MO odezvy.....</i>	25
2.2.1	Spektroskopická elipsometrie .....	25
2.2.2	Měření optické stáčitosti v magnetickém poli.....	27
<b>3.</b>	<b>Příprava vzorků <math>Ce_{1-x}Co_xO_2/Pt(111)</math> .....</b>	<b>31</b>
3.1	<i>Příprava substrátu .....</i>	31
3.2	<i>Příprava tenkých vrstev .....</i>	32
<b>4.</b>	<b>Studium oxidu ceru pomocí LEED a STM.....</b>	<b>37</b>
<b>5.</b>	<b>Studium <math>CeO_2/Pt(111)</math> a <math>Ce_{1-x}Co_xO_2/Pt(111)</math> pomocí XPS .....</b>	<b>39</b>
<b>6.</b>	<b>Studium magneto-optické a optické odezvy studovaných vrstev .....</b>	<b>44</b>
6.1	<i>Tloušťková závislost MO odezvy <math>CeO_2+CoO/Pt(111)</math> .....</i>	46
6.2	<i>Závislost MO odezvy vzorků s rozdílnými chemickými stavy kobaltu.....</i>	48
6.3	<i>Závislost MO odezvy vzorků <math>CeO_2</math> s rozdílnými koncentracemi Co .....</i>	52
6.4	<i>Studium MO aktivity <math>CeO_2/Pt(111)</math> a <math>Ce_{1-x}Co_xO_2/Pt(111)</math>.....</i>	53
6.5	<i>Studium MO aktivity oxidovaného a redukováného <math>CeO_x/Pt(111)</math> .....</i>	55
<b>7.</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>57</b>
<b>8.</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>60</b>
<b>9.</b>	<b>Seznam použitých zkratk .....</b>	<b>66</b>
<b>10.</b>	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>68</b>

# 1. Úvod / Předmluva

V posledních letech se hledají nové materiály, které by vykazovaly zajímavé magneto-optické (MO) a optické vlastnosti a byly by uplatnitelné v opto-elektronice a v zobrazovací technice. Tyto MO vlastnosti by poté bylo možné ladit a nastavovat složením, dopováním nemagnetické krystalové mřížky magnetickými ionty, aplikováním tlaku nebo změnou oxidačního stavu. Slibnými kandidáty pro tyto aplikace, a již dlouhodobě studovanými systémy, jsou oxidy. Oxidy mohou vykazovat širokou škálu technologicky relevantních vlastností. Mezi tyto vlastnosti mohou patřit obří magnetorezistence, vázaná ferroelektrická a ferromagnetická odezva v multiferoicích anebo ferromagnetismus za pokojové teploty (RT-FM z anglického room temperature ferromagnetism) v zředěných magnetických oxidech (DMO z anglického dilute magnetic oxide).

Od dob průkopnické Dietlovy publikace [1], kde předpověděl RT-FM pro zink blend systém galium arsenidu dopovaného 5% manganu Mn, byla pozorována MO aktivita při pokojové teplotě pro velké množství oxidů [2].

Mezi doposud studované systémy patří:

- $\text{TiO}_2$  dopovaný kobaltem
- $\text{ZnO}$  dopovaný kobaltem, titanem, vanadem, niklem, železem a manganem
- $\text{SnO}_2$  dopovaný kobaltem, chromem, manganem, železem a niklem
- $\text{HfO}_2$  dopovaný železem
- $\text{In}_2\text{O}_3$  dopovaný chromem
- $\text{LaTiO}_3$  dopovaný kobaltem

Mezi další studované DMO systémy patří kobaltem dopovaný oxid ceru. MO odezva tohoto systému byla studována pro různé metody přípravy (magnetronem naprášené vrstvy, vrstvy připravené pulsní laserovou depozicí – PLD, vrstvy vytvářené elektro depozicí, vrstvy připravované elektronovým vakuovým napařováním – PVD) a také pro různé formy systému (objemové vzorky, tenkovrstvé systémy, nanočástice, nanostruktury) [3].

Studium MO odezvy dopovaného oxidu ceru nám umožňuje nahlédnout do elektronové struktury tohoto materiálu a pozorovat její změny vlivem kontrolovaných parametrů. Dopovaný oxid ceru může být používán například jako detektor či zdroj modrého světla [4]. Tenkovrstvé systémy tohoto oxidu vykazující RT-FM by mohly být dále využívány v zobrazovacích technikách umožňující vytvoření prostorového světelného modulátoru (spacial light modulator-SLM), který má řadu výhod oproti dříve užívanému akusticko-optickému modulátoru (acoustic-optical modulator-AOM). Oproti AOM SLM neuvžívá mechanického skenování ani nepraktické osvětlovací systémy. SLM elementy by sloužily k následnému vytvoření holografických displejů [5–7].

V nadcházejících letech se křemíkové technologie výrazně přiblíží k limitní velikosti tranzistorů, kde se již začnou uplatňovat kvantové jevy. Z tohoto důvodu se hledají technologie, které by byly kompatibilní s křemíkovou technologií anebo jí dokonce nahradily. Mezi studované systémy, které by mohly křemíkové technologie nahradit patří 2D grafénu podobné sloučeniny či spintronická zařízení, která by prováděla operace pomocí překlápění spinu elektronů namísto jejich transportu [8]. Dalšími možnostmi je však úplně neopouštět křemíkovou technologii a vytvářet zařízení s ní kompatibilní. Výsledkem takového snažení mohou být opto-elektronické integrované obvody snoubící rychlost přenosu dat pomocí modulovaného světla, nízkou ztrátovost a malou citlivost na teplotě s vysokou rychlostí zpracování elektrického signálu elektronických integrovaných obvodů. K vytvoření opto-elektronických integrovaných obvodů jsou zapotřebí zařízení jako například magneto-optické izolátory, bistabilní optické spínače, magneto-plasmonické senzory nebo magneto-optické světelné modulátory [9–12]. Vytvoření těchto zařízení motivuje výzkum materiálů kompatibilních s křemíkovou technologií, které by vykazovaly MO odezvu. Takovýmto materiálem může opět být oxid ceru dopovaný kobaltem. Kompatibilita oxidu ceru s křemíkovou technologií byla ověřena v řadě studií [13].

V návaznosti na studii Mgr. Martina Veise, Ph.D. et al. [9], ve které byla studována MO odezva tenkých vrstev oxidu ceru dopovaného kobaltem připravených pomocí PLD, se bude tato diplomová práce zabývat přípravou ultratenkých epitaxních vrstev oxidu ceru dopovaných kobaltem na substrátu Pt(111) pomocí metody PVD, jejich charakterizací pomocí XPS, LEED, STM a spektroskopickou elipsometrií a analýzou MO odezvy. Tato práce přejímá empirický model MO odezvy a předpokládá RT-FM odezvu, která byla u PLD připravených vrstev prokázána [9]. Přednost metody PVD spočívá v tom, že umožňuje přípravu ultratenkých epitaxních vrstev. V závislosti na zvolených parametrech přípravy vrstev je možné přímo ovlivňovat koncentraci dopantu, tloušťku vrstvy, oxidační stav ceru či chemický stav dopantu, nepřímo pak také mřížovou konstantu či množství defektů ve vrstvě. Jako substrát byla zvolena platina, umožňující růst epitaxních vrstev CeOx [14,15], které jsou díky inertnímu charakteru Pt podložky stabilní na vzduchu. Další výhodou použitého substrátu Pt(111) je fakt, že Pt se používá jako materiál pro výrobu elektrod u některých opto-elektronických zařízení.

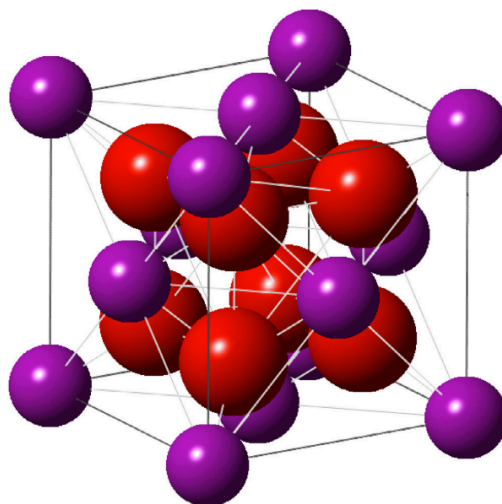
Výhodou charakterizace studovaných vrstev pomocí měření MO aktivity v porovnání s měřením magnetometrie (např.: SQUID – Superconducting quantum interference device) [16] je možnost pozorování vlivu elektronové struktury studovaných vrstev na MO odezvu. Snižuje se také možnost záměny RTFM aktivity vzorku za RTFM aktivitu z okolí. Typická hodnota magnetické odezvy zředěných magnetických oxidů je řádově  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  Am<sup>2</sup>, což je velice blízko prahu citlivosti některých přístrojů používaných k měření magnetické odezvy. VSM (vibrating sample magnetometr) má citlivost řádu  $10^{-9}$  Am<sup>2</sup>. AGF (altering gradient force) a SQUID magnetometry mají citlivost o jeden až dva řády vyšší. Dosud není přesně znám původ magnetické odezvy systému  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}/Pt(111)$ , a tudíž není vhodné měřit odezvu magnetometrem, který může detekovat parazitní magnetická pole. Problematika měření magnetické odezvy dopovaných tenkých vrstev DMO je podrobně popsána v nedávné přehledové práci [17].

## 1.1 Oxid ceru

Cer je prvním prvkem v periodické tabulce s částečně obsazeným f orbitalem. S jeho elektronovou strukturou jsou spojeny jeho specifické vlastnosti. Jako oxid se vyskytuje ve dvou fázích: redukované  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) a oxidované  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{CeO}_2$ ). Vlastnost oxidu ceru jednoduše přecházet mezi těmito oxidačními stavy je využívána v heterogenní katalýze, kde je využíván k urychlení řady chemických reakcí, například při přeměně škodlivých plynů ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ , uhlovodíky) na netoxické sloučeniny ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) v třicetném automobilovém katalyzátoru [18].

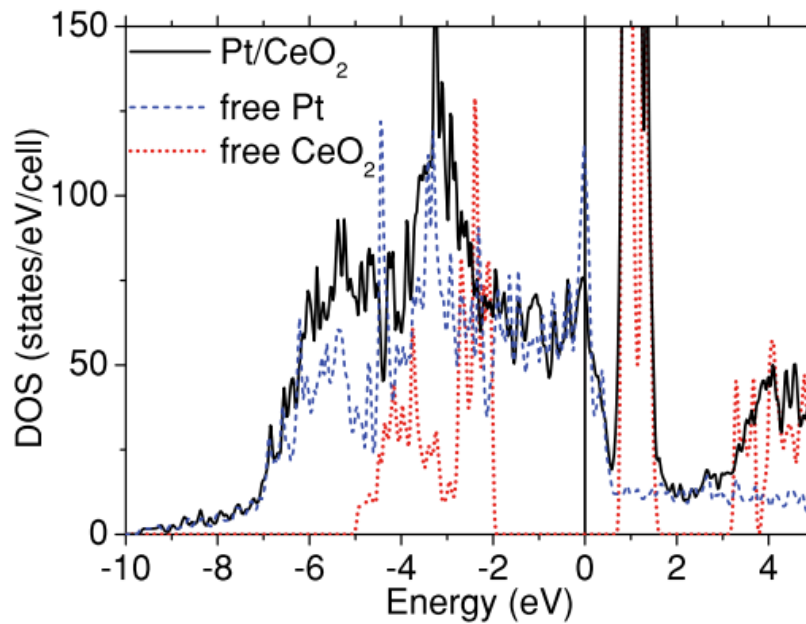
Oxid ceru  $\text{CeO}_2$  je izolant bledě žluté barvy s krystalografickou strukturou fluoritu, viz Obr. 2. S mřížovým parametrem  $5,41\text{Å}$  [3] je oxid ceru vhodným kandidátem pro využití v elektronice, důvodem je velmi dobrá shoda mřížového parametru s křemíkem, kdy je rozdíl mřížových parametrů (misfit)  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Si}$  pouze  $0,35\%$  [19].

Při redukci  $\text{CeO}_2$  odebráním kyslíku dochází k přesunu dvou elektronů z uvolněného  $\text{O}^{2-}$  do neobsazených 4f orbitalů sousedních atomů  $\text{Ce}$ , čímž dojde ke změně oxidačního stavu  $\text{Ce}^{4+}$  na  $\text{Ce}^{3+}$  a vzniku kyslíkové vakance (VO). Výpočty související elektronové struktury  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  se zabývá [20]. Iontový průměr  $\text{Ce}^{4+}$  je  $1,01\text{Å}$ , kdežto  $\text{Ce}^{3+}$  je  $1,15\text{Å}$ , při redukci tedy krystalová mříž expanduje až o  $3\%$  [3,21]. Kvůli obsazování 4f stavu  $\text{CeO}_x$  dochází při redukci k posuvu Fermiho meze směrem k valenčnímu pásu [22,23]. Pro práškové vrstvy bylo pozorováno, že se zvětšujícím se mřížovým parametrem během redukce se zmenšuje velikost zakázaného pásu [24]. V čistém  $\text{CeO}_2$  je k vytvoření VO zapotřebí mnohem více energie ( $4,55\text{eV}$ ), než při vzniku VO v okolí iontů  $\text{Ce}^{3+}$  ( $0,26\text{eV}$ ), VO mají tedy tendenci se lokalizovat v pozicích nejbližšího souseda (nearest neighbour – NN) vzhledem k redukovaným iontům  $\text{Ce}^{3+}$ . Kyslíkové vakance, dislokace a vliv rozhraní mezi substrátem a tenkou vrstvou  $\text{CeO}_x$  způsobují defektní stavy v zakázaném pásu  $\text{CeO}_x$  [25].



*Obr. 1 Krystalografická struktura stechiometrického  $\text{CeO}_2$ . Převzato z [3].*

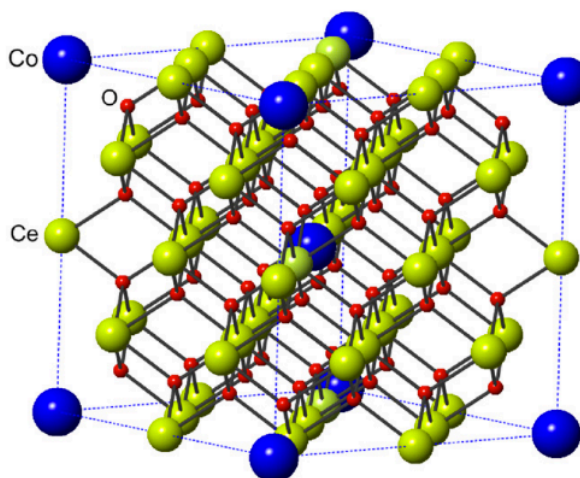
Pro tenké epitaxní vrstvy  $\text{CeO}_x$  dochází ke kontrakci mřížového parametru o 2-4 %, tato kontrakce je pozorována i při epitaxním růstu  $\text{CeO}_x$  na substrátu Pt(111). Epitaxní vrstvy s tloušťkou menší než 10 monovrstev (ML) mají kontrahovaný mřížový parametr, objemové mřížové konstanty rovnoběžné s povrchem vrstva dosahuje až pro cca 10 ML, objemové hodnoty mřížového parametru kolmého na povrch dosahuje až pro tloušťky větší než 10ML. Kontrakce je tady provázána tetragonální distorzí [26,27]. Jev vývoje mřížové konstanty s tloušťkou vrstvy byl zkoumán pro substrát Pt(111) [28] a velice podrobně byl změřen pro substrát Cu(111) [29]. Přítomnost substrátu a jeho epitaxní vztah k tenké vrstvě  $\text{CeO}_x$  má vliv i na elektronovou strukturu tenkých vrstev  $\text{CeO}_x$ . Na Obr. 2 je znázorněna vypočítaná hustota elektronových stavů (DOS) rozhraní jedné ML oxidu ceru a substrátu Pt(111) [30]. Pro porovnání jsou v grafu zaneseny i DOS čistého  $\text{CeO}_2$  a čisté Pt. Pozorujeme posun stavů 1 ML tenkého epitaxního  $\text{CeO}_x$  směrem k nižším energiím a můžeme předpokládat, že s rostoucí tloušťkou vrstvy se stavy Ce 4f budou posouvat blíže k vodivostnímu pásu, dokud nedosáhnou své objemové hodnoty.



Obr. 2 Hustota elektronových stavů (DOS) vypočítaná pro rozhraní substrátu Pt(111) a CeO<sub>2</sub>. Modře jsou vyznačeny stavy volného substrátu platiny, červeně stavy neadsorbovaného oxidu ceru. Červené DOS byly posunuty o 0,65 eV k nižším energiím, aby docházelo k překryvu jejich Ce 4f píku s Ce 4f píkem celkové hustoty elektronových stavů rozhraní. Fermiho mez znázorněna plnou čarou. Převzato z [30].

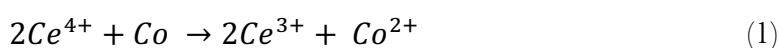


Pokud je do oxidu ceru  $CeO_x$  přidán iont magnetického 3d kovu, například kobaltu (Co), tak vzniklý systém vykazuje ferromagnetickou odezvu i za pokojové teploty [3]. Tento DMO vykazuje MO aktivitu, která může být regulována tloušťkou vrstvy, koncentrací dopantu nebo oxidačním stavem. Murgida et al. [31] předpokládá, že se Co dopant nachází v substitučních polohách krystalové mříže oxidu ceru, viz Obr. 3. Teoretické výpočty krystalových mříží oxidu ceru dopovaného kobaltem předpokládají, že mřížová konstanta s dopováním příliš nemění, připouštějí kontrakci mřížového parametru maximálně o 0,2%. [32]

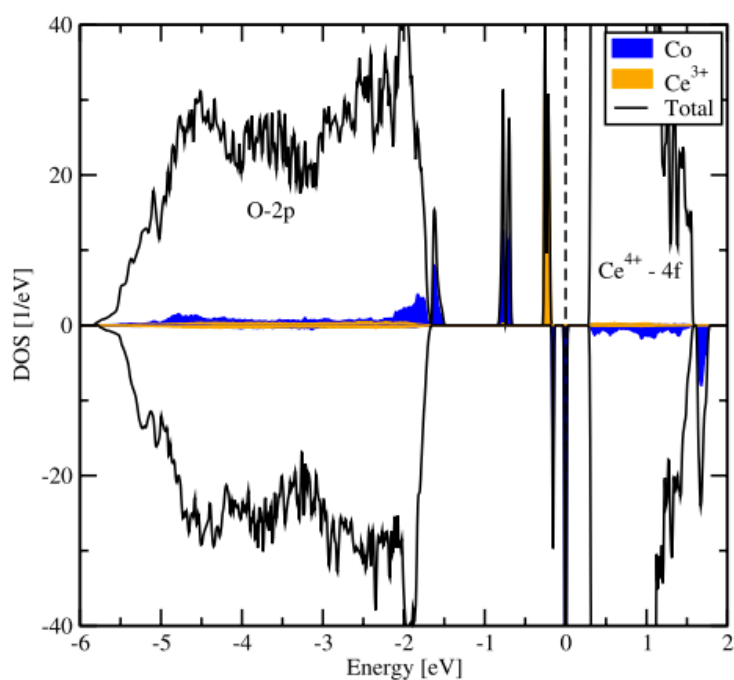


Obr. 3 Předpokládaná krystalová struktura  $CeO_2$  dopovaného Co, pro koncentraci Co 6,25%. Modré koule značí kobalt, červené kyslík a zelené cer. Převzato z [31]

I když přesný původ ferromagnetické odezvy dopovaného oxidu ceru není znám, vědci se shodují na tom, že v jejím původu hrají důležitou roli kyslíkové vakance (VO) [9,31,33–35]. Předpokládá se, že při substituci ceru ( $Ce^{4+}$ ) kobaltem ( $Co^{4+}$ ) v krystalové mříži vzniknou dvě VO a tím se uvolní čtyři přebývající elektrony, které se lokalizují na specifických sousedních pozicích ceru a kobaltu, čímž dojde ke změně oxidačního stavu dvou atomů ceru a jednoho atomu kobaltu (1). Takto vzniklé ionty  $Ce^{3+}$  mohou být magneticky aktivní.



Podle výpočtů mají VO tendenci vznikat v NN pozicích vzhledem k Co dopantu a ionty  $\text{Ce}^{3+}$  se nacházejí v polohách druhého nejbližšího souseda (next nearest neighbour – NNN). Při tomto procesu dochází k relaxaci krystalové mříže. Atomy kyslíku jsou vychýleny z rovnovážných poloh dále od iontů  $\text{Ce}^{3+}$  a blíže k atomům Co [31]. Na Obr. 4 je znázorněna hustota elektronových stavů (DOS) kobaltem dopovaného oxidu ceru, kde se kobalt nachází v substitučních polohách a jeho koncentrace je 6,25%. Co přispívá ke vzniku elektronových hladin v zakázaném pásu kobaltem dopovaného CeOx.



*Obr. 4 Hustota elektronových stavů (DOS) vypočítaná pro oxid ceru substitučně dopovaného 6,25% kobaltu. Modře jsou zvýrazněny stavy, ke kterým přispívá kobalt a oranžově stavy, ke kterým přispívají ionty  $\text{Ce}^{3+}$  vzniklé kobalťovým dopováním. Fermiho mez je znázorněna přerušovanou čarou. Převzato z [31].*

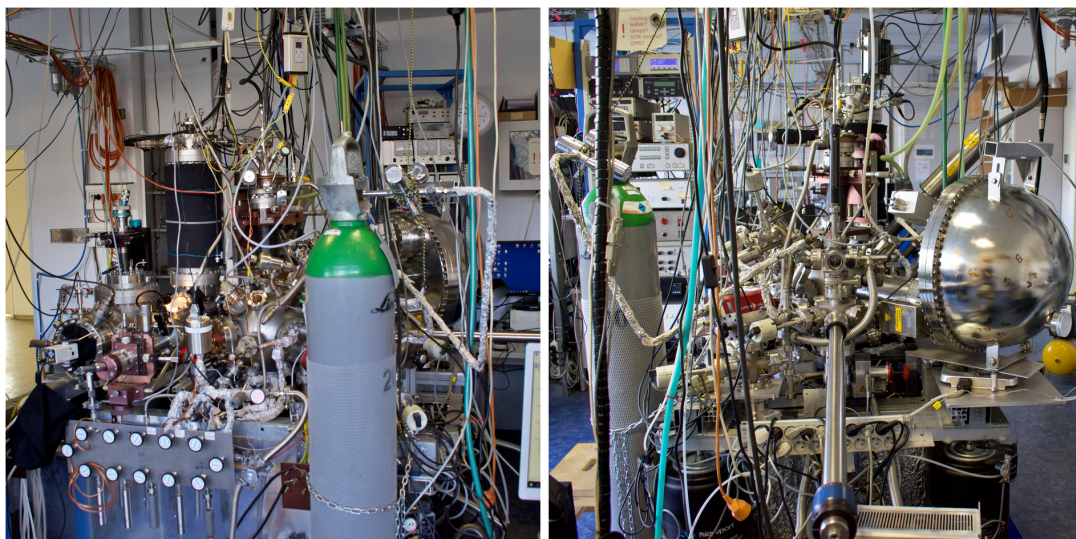
Se změnou mřížového parametru je velice citlivě spjata změna šířky zakázaného pásu a tím i poloha absorpční hrany optických přechodů. Například při redukci oxidu ceru dochází k zvětšení mřížové konstanty a s tím spojené zúžení zakázaného pásu, absorpční hrana se tedy posouvá k nižším energiím. V případě dopování mříže oxidu ceru kobaltem je hlášeno rozšíření [36] i zúžení [37] zakázaného pásu s rostoucí koncentrací. Tyto změny šířky zakázaného pásu a změny struktury zakázaného spojené s defekty, dopováním či vlivem rozhraní se projeví i na výsledném spektru MO odezvy.

V případě ideálního přechodu mezi dvěma hladinami je optická odezva popsána delta funkcí, v případě přechodů z valenčního pásu do vodivostního pásu, kde se v zakázaném pásu vyskytují defekty, dochází k snížení amplitudy a zvýšení šířky odezvové funkce. Hranové rozšíření způsobené defekty v zakázaném pásu se nazývá Urbachova hrana a její šířka je úměrná množství defektů v zakázaném pásu.

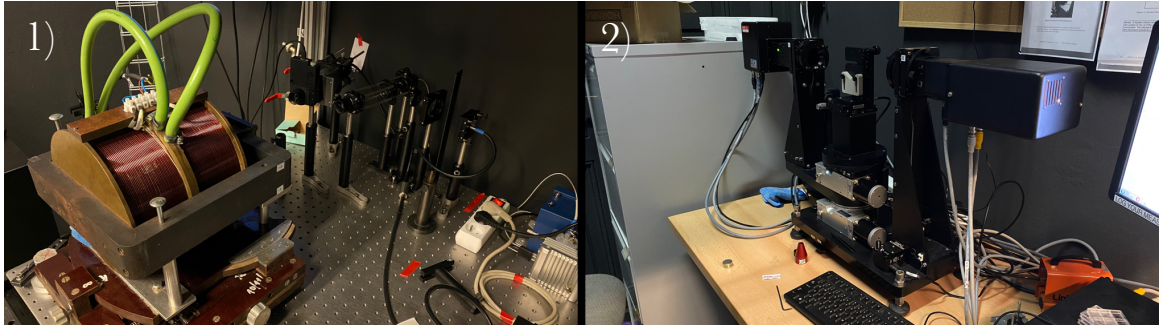
Z práce Veis et al. [9] tato diplomová práce přejímá empirický model podložený daty měření na vrstvách oxidu ceru dopovaného kobaltem pomocí metody PVD. V modelu jsou teoretická spektra MO odezvy spočtena s využitím 4x4 maticového formalismu pro popis optické odezvy anizotropních multivrstev. Tento formalismus využívá řešení obecné vlnové rovnice v opticky anizotropním prostředí a šíření napříč vrstvami popisuje pomocí podmínek spojitosti tečných složek elektrického pole světelné vlny na rozhraní dvou materiálů. Modelová struktura vzorku uvažovaná v diplomové práci odpovídá tenké vrstvě oxidu ceru na polonekonečném Pt substrátu. Použití polonekonečného substrátu je v našem případě odůvodnitelné vzhledem k velmi malé penetrační hloubce (desítky nm) světla v Pt. Jako tloušťka oxidové vrstvy byla použita hodnota získaná ze spektroskopické elipsometrie, dále byly použity fitované parametry diagonálních a off-diagonálních prvků tenzoru permitivity vzorků studovaných v [9]. Z výpočtu spektrální závislosti reflexních koeficientů vzorku pak byla, dle definice magnetooptických veličin, spočtena MO odezva [9].

## 2. Použité experimentální metody

Tenkovrstvý systém oxidu ceru dopovaného kobaltem na substrátu Pt(111) byl připravován a studován v aparatuře na Katedře fyziky povrchů a plazmatu, Matematicko-Fyzikální fakulty, Univerzity Karlovy. Tato aparatura operuje v ultra vysokém vakuu (UHV) při tlacích  $10^{-8} \text{ Pa} < 10^{-7} \text{ Pa}$ . Aparatura je vybavena na pracovišti vyvinutým skenovacím tunelovým mikroskopem umožňujícím studium morfologie vzorků, komerčním systémem měření difrakce nízkoenergetických elektronů LEED (Specs) pro studium krystalografické struktury vzorků a komerčním systémem rentgenové fotoelektronové spektroskopie k určování chemického složení vzorků. Dále aparatura umožňuje přípravu vysoce uspořádaných tenkých vrstev pomocí vakuového napařování PVD. Aparatura je uzpůsobena k čištění substrátů pomocí iontového bombardu a k žihání vzorků v atmosféře reakčních plynů. Optické a magneto-optické vlastnosti připravených tenkých vrstev byly charakterizovány v laboratoři Fyzikálního ústavu Univerzity Karlovy. Tato laboratoř je vybavena spektrometrickou elipsometrií, umožňující studium dielektrických vlastností tenkých vrstev a systémem umožňujícím měření optické stáčitosti MO aktivních vzorků v magnetickém poli.



*Obr. 5 Vybavení laboratoře MFF KFPP, aparatura je vybavena skenovacím tunelovým mikroskopem STM, foto-elektronovou spektroskopií XPS, difrakcí nízko-energetických elektronů LEED, hmotnostním analyzátořem umožňujícím teplotně programovanou desorpci TPD, dvěma zdroji kovových par (PVD) k přípravě vzorků a zdrojem energetických iontů umožňující iontový bombard*



*Obr. 6 Vybavení FÚ MFF, v části 1) experimentální vybavení umožňující měření MO odezvy tenkých vrstev, v části 2) komerční elipsometr používaný k charakterizaci vrstev*

## 2.1 Metody charakterizace vzorku ve vakuu

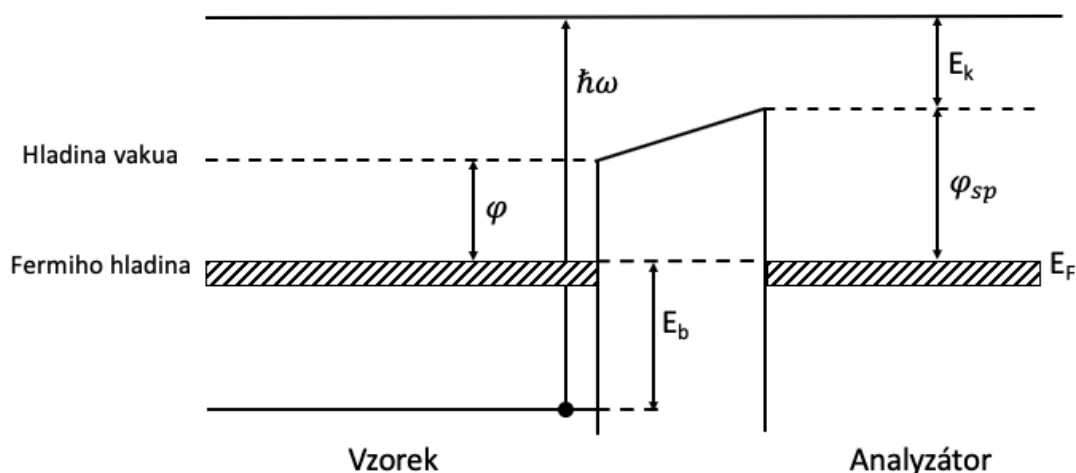
### 2.1.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie – XPS

Jednou z hlavních metod studia systému  $Ce_{1-x}Co_xO_2/Pt(111)$  je rentgenová fotoelektronová spektroskopie. Jedná se o integrální metodu poskytující informaci o prvkovém složení a chemickém stavu vzorku. Metoda je dále využívána k určení tloušťky studované tenké vrstvy či určení relativní koncentrace prvků. Metoda je založena na vnějším foto-elektrickém jevu. Dopadající foton o energii  $\hbar\omega$  je absorbován elektronem studované pevné látky s vazebnou energií  $E_b$ . Pokud je  $\hbar\omega$  větší, než  $E_b$  dochází k emisi elektronu. Jestliže při cestě elektronu k povrchu nedojde k žádným neelastickým srážkám je kinetická energie elektronu ve vakuu  $E_k$  rovna:

$$E_k = \hbar\omega - \varphi - E_b, \quad (2)$$

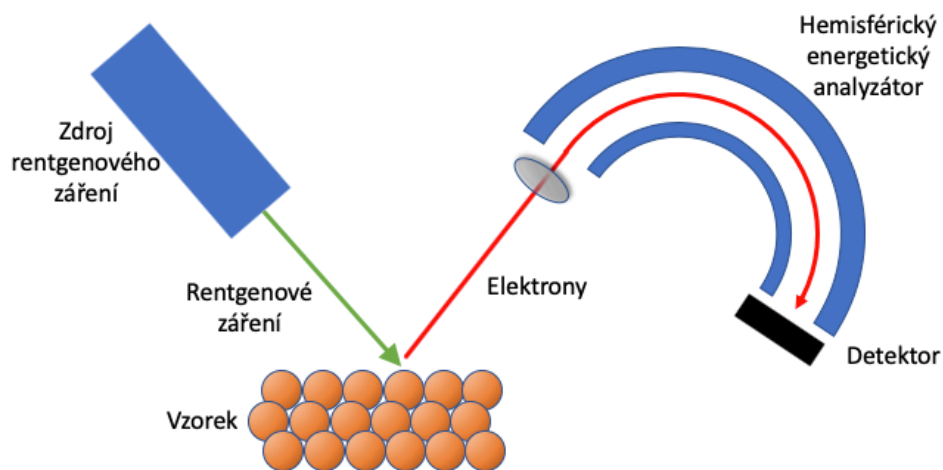
kde  $\varphi$  je výstupní práce látky, daná vlastnostmi povrchu a jeho blízkého okolí.

Metoda XPS spočívá v ozařování vzorku monochromatickým rentgenovým zářením a pozdější analýze změřeného energetického spektra emitovaných elektronů. V naší laboratoři je využívám zdroj rentgenového záření s hliníkovou Al a hořčíkovou Mg katodou. Při použití Al katody je energie fotonů  $\hbar\omega = 1487 \text{ eV}$ , v případě Mg katody  $\hbar\omega = 1254 \text{ eV}$ .



Obr. 7 Energetický diagram fotoemise pro systém vzorku spojeného s analyzátozem

K výběru detekovaných elektronů je používán hemisférický energetický analyzátor, kde v závislosti na nastaveném napětí na protilehlých elektrodách mohou procházet jen elektrony s konkrétní  $E_k$ . V systému analyzátoru spojeného se vzorkem dochází k vyrovnání Fermiho hladin, v důsledku toho je kinetická energie  $E_k$  detekovaná v systému analyzátor-detektor ovlivněna výstupní prací analyzátoru, nikoliv vzorku, viz Obr. 7. Závislost počtu detekovaných elektronů na vybrané  $E_k$  tvoří výsledné spektrum. Spektrum (Obr. 10) se běžně vynáší jako závislost počtu detekovaných částic na vazebné energii, která je přepočítána za pomoci znalosti výstupní práce analyzátoru a energie fotonů (2).



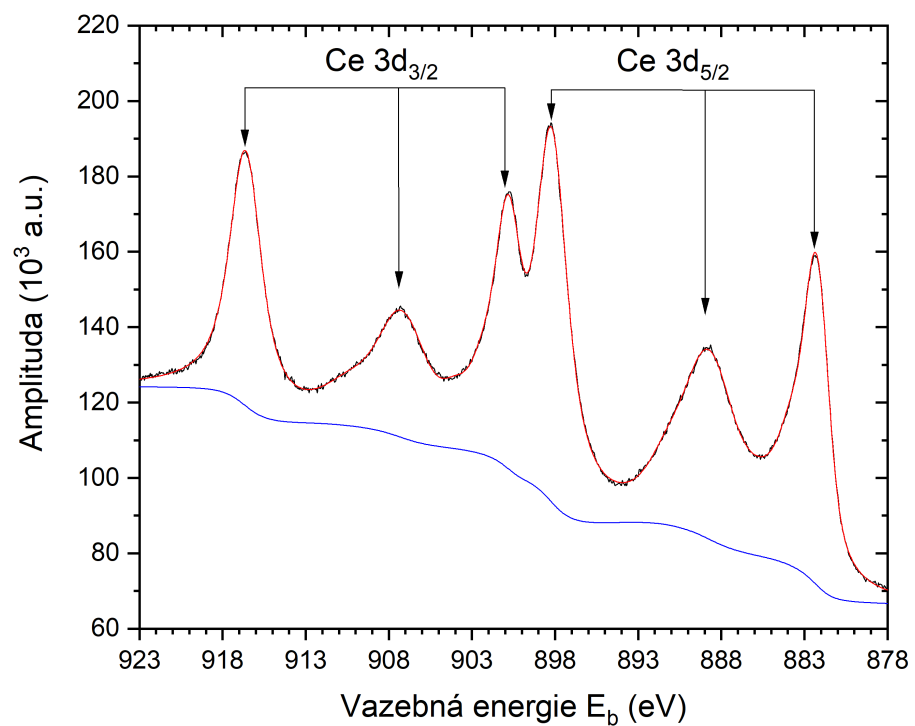
*Obr. 8 Schématické znázornění metody XPS*



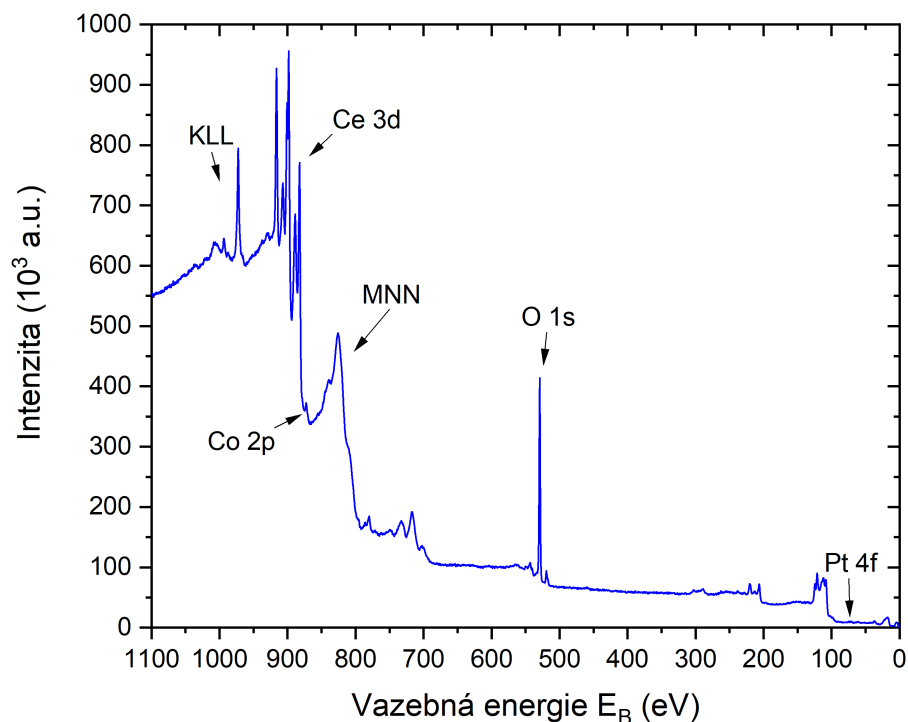
Tvar celého spektra je dán složitostí systému, hlavními komponenty spektra jsou píky náležící energiím vnitřních hladin atomů, Augerovy píky zapříčiněné Augerovými přechody a pozadí spektra. Vznik pozadí je zapříčiněn neelastickými interakcemi elektronů při výstupu na povrch. Polohy hlavních píků ve spektru jsou určeny nejen druhem atomu, ze kterého byl elektron emitován, ale také chemickým prostředím v jeho nejbližším okolí. Odchylku od běžné polohy píku označujeme chemický shift a jedná se o posuvy v řádu maximálně jednotek eV. Při různých interakcích emitovaných elektronů dochází ke štěpení jednoduchých píků nebo dochází ke vzniku satelitních píků.

1. Spin-orbitální interakce: Dává za vznik dubletním píků, protože emitovaný elektron interaguje s celkovým momentem hybnosti zbývajících elektronů ve vnitřní hladině. Celkový moment je dán složením spinu elektronu a momentu hybnosti, tyto dva momenty mohou být orientovány paralelně nebo anti-paralelně. Celkový moment hybnosti tedy může nabývat dvě hodnoty  $j = |l \pm s|$ . Vhodným příkladem je dublet hladiny Pt 4f, viz Obr. 11.
2. Multiplet splitting: Po excitaci elektronu z vnitřní hladiny vzniká na této hladině nepárový elektron. Ten interaguje s nepárovými elektrony ve valenčním pásu a dává vzniknout různým finálním stavům s různými energiemi. Emitovaný elektron interaguje s těmito různými stavy a tím vzniká nesymetrická obálka hlavního píku. [38]
3. Shake-up satelity: Vznikají po procesu fotoionizace excitací elektronu ve vnějších stavech do vázaných stavů emitovaným elektronem. Prvotní emitovaný elektron tímto procesem ztrácí kinetickou energii a jeví se tedy, jako by pocházel ze stavů s vyšší vazebnou energií.





*Obr. 9 XPS spektrum vnitřní hladiny Ce 3d znázorňující spin-orbitální štěpení a multiplet splitting. Hladina 3d by dala vzniknout spin-orbitálnímu dubletu, ale v důsledku interakcí finálního stavu je dublet dvakrát rozštěpen*



*Obr. 10 XPS spektrum tenkovrstvého systému oxidu ceru dopovaného kobaltem na substrátu Pt(111)*

Na Obr. 10 je znázorněno přehledné XPS spektrum kobaltem dopovaného  $\text{CeO}_x$  na substrátu Pt(111). Kvalitativní analýzou spektra mohou být jednotlivým hlavním píkům přiřazeny prvky a vnitřní hladiny, ze kterých pochází elektrony tvořící daný pík. Dále ze znalosti obsažených prvků mohou být určeny Augerovy píky. V případě Ce se jedná o pík MNN a v případě O se jedná o pík KLL. Chemický posuv píků poukazuje na oxidační a chemický stav prvků ve vzorku. Vysoká povrchová citlivost metody XPS je zřejmá z velikosti signálu Pt 4f, který je prakticky neměřitelný již pro velice tenké vrstvy, v tomto případě přibližně 10nm. Kvantitativní analýzou může být určena tloušťka tenké vrstvy nebo koncentrace dopantu.

Mezi další důsledky vlivu chemického prostředí může být u nanostrukturovaných vzorků zařazen tzv. Particle size effect, při kterém je  $E_b$  ovlivněna velikostí nanočástic [39]. Efekt je nejsilnější pro malé částice, s rostoucím poloměrem částice hodnota  $E_b$  klesá, dokud se nedostane na hodnotu objemového materiálu. Takovéto posuny  $E_b$  jsou řádově o desetiny eV. Polohy píků mohou být dále ovlivněny nabíjením nevodivého nebo špatně uzemněného vzorku. Tento posuv je pro XPS vždy směrem k vyšším vazebným energiím. U složitějších systémů může dojít k překryvu jednotlivých píků, může také dojít k překryvu s Augerovými píky jiných prvků; tento fakt může výrazně komplikovat následnou analýzu. Problémem určení plochy píku, u kterého došlo k překryvu s Augerovým píkem se bude dále práce zabývat v kap. 5. Kvalitativní analýzou spektra a poloh jednotlivých píků můžeme tedy získat informace o chemickém složení vzorku i o jeho chemickém stavu.

Amplituda signálu XPS je závislá na velkém množství parametrů. Ve zjednodušeném modelu, kde v homogenní matici je rozložen prvek X platí pro intenzitu signálu prvku X

$$I_X(C) = I_0 \cos(\vartheta) A \sigma_X(E_p) T(E_{PEX}) D(E_{PEX}) \int_0^\infty N_X(z) e^{\frac{-z}{\lambda_m(E_{PEX})\cos(\theta)}} dz, \quad (3)$$

kde  $I_0$  je intenzita primárního svazku,  $\vartheta$  je úhel pod kterým je vzorek ozařován,  $A$  je plocha vzorku,  $\sigma_X(E_p)$  je účinný průřez fotoionizace při primární energii  $E_p$ ,  $E_{PEX}$  značí energii emitovaného elektronu  $T(E_{PEX})$  je transmisní funkce analyzátoru,  $D(E_{PEX})$  je citlivost detektoru,  $N_X(z)$  je rozložení koncentrace prvku X ve vrstvě v závislosti na hloubce (v tomto zjednodušeném modelu se předpokládá laterální homogenita koncentrace),  $\lambda_m(E_{PEX})$  je střední volná dráha elektronu o energii  $E_{PEX}$  pohybujícího se v matici,  $\theta$  je detekční úhel [40].

Kvantitativní analýza měřených spekter nám umožňuje určení koncentrací jednotlivých prvků tvořících studovaný systém, k tomu můžeme využít rovnice [3]. Jestliže  $E_b$  příslušných prvků nejsou příliš rozdílné, můžeme předpokládat, že transmisní funkce a citlivost detektoru jsou stejné. Další předpoklad je, že studované prvky jsou homogenně rozloženy v celé matici. Poté jednoduchými úpravami [3] a zavedením citlivostních faktorů  $S_X$  získáme:

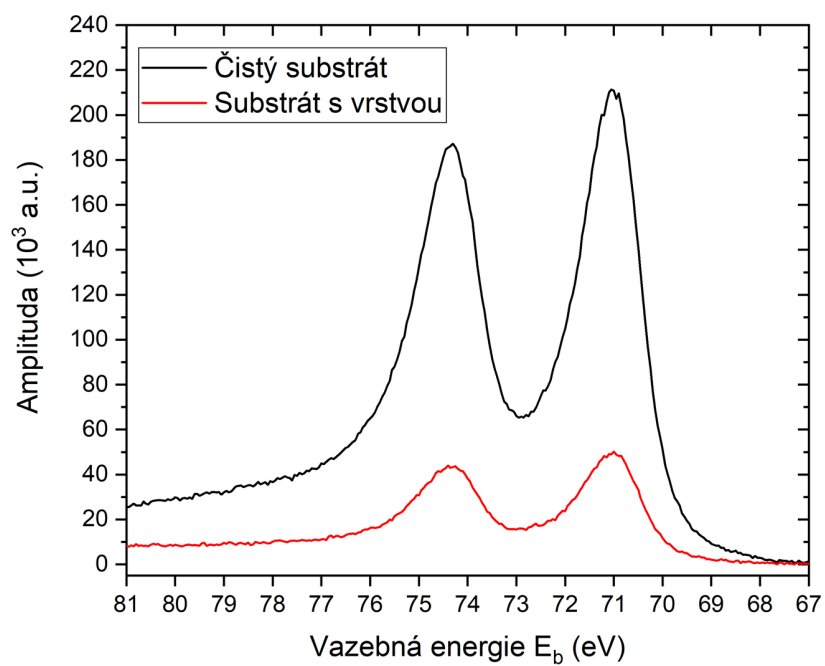
$$\frac{N_X}{N} = \frac{I_X/S_X}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (4)$$

kde citlivostní faktory  $S_X$  jsou buď určovány teoreticky anebo jsou experimentálně změřené pro dané prvky a experimentální parametry.

Kvantitativní analýza nám dále umožňuje určení tloušťky zkoumané vrstvy. Pro nejjednodušší metodu určení tloušťky je nutné provést měření energetického spektra před přípravou vrstvy a po přípravě vrstvy. Pro kovové substráty poté stačí určit plochu píku s nejvyšším signálem náležícím substrátu před přípravou,  $S_I$ , a po přípravě,  $S_F$ . Tloušťka vrstvy  $d$  se poté určí podle:

$$d = \lambda_m \ln \left( \frac{S_I}{S_F} \right), \quad (5)$$

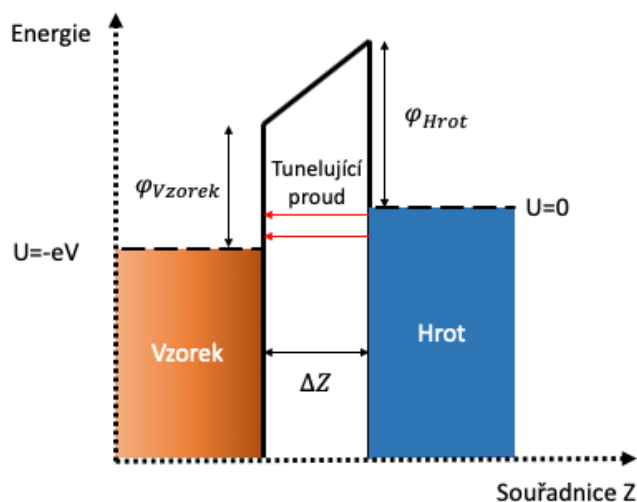
kde  $\lambda_m$  je střední volná dráha emitovaných elektronů pohybujícího se ve vrstvě při dané energii a v daném materiálu. V případě určování tloušťky  $\text{CeO}_x$  vrstvy ze signálu Pt je kinetická energie elektronů přibližně 1413 eV a výsledná  $\lambda_m$  pro tyto elektrony pohybující se v  $\text{CeO}_2$  je 2,231 nm [41]. Z důvodu exponenciálního poklesu signálu a malé střední volné dráhy je metoda XPS velice citlivou povrchovou metodou. Proto se definuje pojem informační hloubky, která odpovídá hloubce, ze které pochází 95% signálu. Se znalostí střední volné dráhy se informační hloubka určí jako trojnásobek střední volné dráhy elektronů.



*Obr. 11 XPS spektra vnitřní hladiny Pt 4f čistého platinového substrátu a platinového substrátu s připravenou vrstvou*

## 2.1.2 Skenovací tunelová mikroskopie – STM

Skenovací tunelový mikroskop slouží k mapování topografie vodivých vzorků nebo tenkých nevodivých vrstev na vodivém substrátu. Metoda je založena na kvantovém tunelovém jevu, při kterém elektrony tunelují skrze potenciálovou bariéru, v případě STM vakuem mezi vzorkem a rastrující sondou.

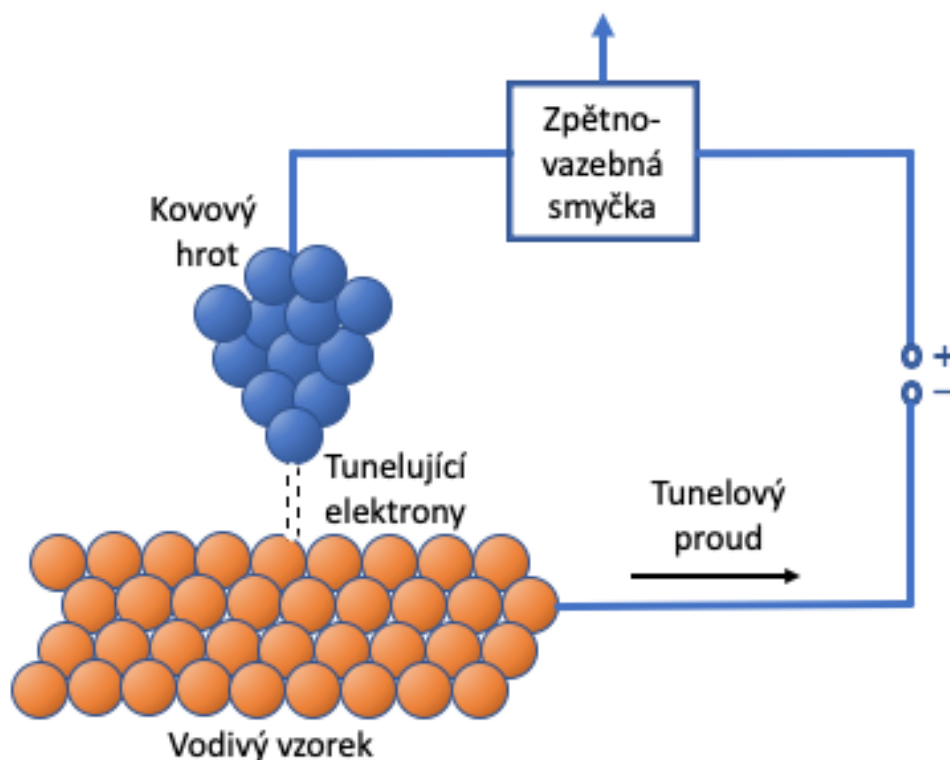


Obr. 12 Zjednodušený energetický diagram systému hrot, vzorek, mezi kterými je přivedeno napětí  $V$

Měření probíhá, tak že nad zkoumaným povrchem se pohybuje ostrý hrot ve vzdálenosti řádově 1nm, mezi hrot a vzorek je přivedeno napětí  $V$ , které umožňuje elektronům procházet bariérou. Závislost hustoty tunelového proudu  $j_t$  na vzdálenosti od povrchu je:

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi} \Delta Z}, \quad (6)$$

kde  $j_0$  je hustota tunelového proudu závislá na napětí  $V$ ,  $h$  je Planckova konstanta,  $\phi$  je lokální výstupní práce materiálu a  $\Delta Z$  je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem. V závislosti na polaritě napětí mohou elektrony tunelovat z hrotu do vzorku anebo naopak. Je zřejmé, že kvůli závislosti na  $\Delta Z$  a  $\phi$  je kontrast v STM kombinací topologické a elektronické informace.



Obr. 13 Žjednodušené schéma zapojení STM znázorňující interakci mezi hrotem a vzorkem

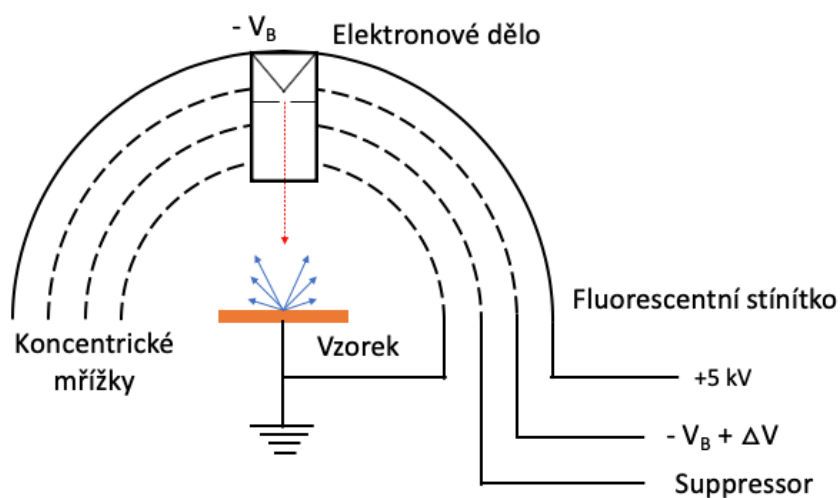
Při měření STM se používají dva základní módy. Prvním z nich je měření při konstantním proudu, při kterém zpětná vazba zajišťuje udržení stále stejného proudu protékajícího hrotem. Toho je docíleno změnou vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem (souřadnice  $Z$ ). Díky exponenciální závislosti proudu na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem metoda dosahuje v ose  $Z$  neobyčejné citlivosti, řádově desetiny Angström. Výsledkem takového měření je topografický obraz měřeného systému, který odráží rozdělení hustoty elektronových stavů v povrchové vrstvě. Takto mohou být zobrazovány atomární schody, deponované klastry a při vhodném nastavení parametrů lze docílit atomárního rozlišení, které umožňuje množství analýz. Druhým módem je mód konstantní výšky, který je vhodný pro zkoumání atomárně rovných povrchů. Při prvním měření se určí topografie systému, poté se nastaví vhodná vzdálenost od povrchu. V průběhu následujícího měření se již zachovává konstantní hodnota  $Z$  a zaznamenává se hodnota tunelového proudu.

### 2.1.3 Difrakce nízkoenergetických elektronů – LEED

Metoda LEED umožňuje studium krystalografie tenkovrstvých systémů. Je založena na difrakci elektronů, kterými je povrch vzorku ozařován. Elektrony interagují s periodickou mříží a jsou rozptýleny do specifických úhlů. Nejjednodušším vztahem popisujícím tuto interakci je Braggovská rovnice pro difrakci, (7).

$$2d_{hkl}\sin\vartheta = n\lambda \quad (7)$$

Kde  $d_{hkl}$  je mezivzrostová vzdálenost pro roviny označené Millerovými indexy  $hkl$ .  $\vartheta$  je úhel pod kterým dopadá svazek elektronů,  $n$  je přirozené číslo a  $\lambda$  je vlnová délka elektronů. Braggova podmínka nám umožňuje určit směry, do kterých se dopadající elektrony rozptylují a umožňuje nám určení mřížového parametru  $d_{hkl}$ . Experimentální zapojení metody LEED je znázorněno na obr. Obr. 14.



Obr. 14 Zjednodušené schéma reprezentující upořádání u metody LEED

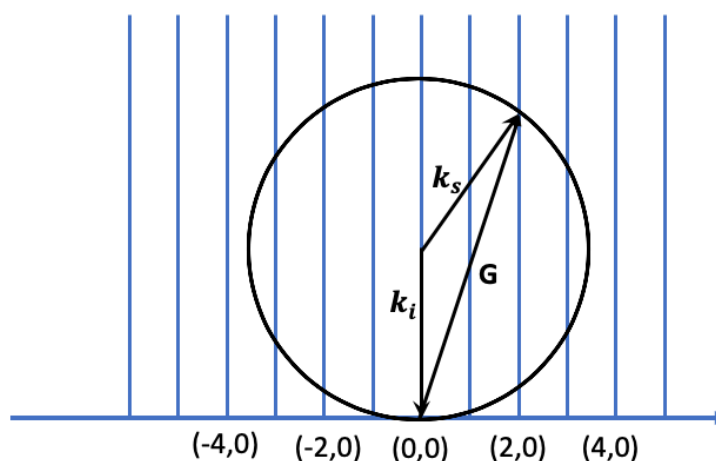


U metody LEED svazek nízko energetických elektronů dopadá kolmo na vzorek a zpětně rozptýlené elektrony jsou energeticky filtrovány sérií sférických koncentrických mřížek a poté urychleny směrem k fluorescentnímu stínítku, kde způsobí vznik světelné stopy. Vzniklý difrakční obrazec zaznamenává CCD kamera. Energie primárních elektronů jsou voleny v rozmezí 0 až 200 eV, kvůli vysoké povrchové citlivosti.

Pro přesnější popis vzniku difrakčního obrazce byla vytvořena tzv. kinetická teorie difrakce. Jedním z jejich předpokladů je elastický rozptyl, tedy že dopadající a rozptýlené elektrony mají stejnou energii. Jedním z výsledků této teorie je rovnice (8), která umožňuje určení směrů difrakčních maxim

$$\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = \mathbf{G} \quad (8)$$

Kde  $\mathbf{k}_i$  je vlnový vektor reprezentující dopadající elektrony,  $\mathbf{k}_s$  je vlnový vektor rozptýlených elektronů a  $\mathbf{G}$  je vektor reciproké krystalové mříže. Z rovnice (8) vyplývá, že difrakční maxima se nachází ve směrech, pro které platí, že rozptylový vektor  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$  je roven některému vektoru reciproké krystalové mříže. Z toho vyplývá známá Ewaldova konstrukce, která umožňuje jednoduché pochopení vztahu a vzniku difrakčních maxim, viz Obr. 15.



Obr. 15 Schéma Ewaldovy konstrukce, dopadající elektron  $\mathbf{k}_i$ , difraktovaný elektron  $\mathbf{k}_s$  a vektor reciproké mříže  $\mathbf{G}$ . Reciproká mříž reálného rovinného povrchu je reprezentována modrými „tyčemi“

Svislé modré tyče reprezentují reciproký prostor dvourozměrné povrchové mříže. Kolmo na povrch vzorku dopadají elektrony reprezentované vektorem  $\mathbf{k}_i$ , jehož velikost je úměrná energii elektronů. Konec tohoto vektoru se umístí do bodu reciproké mříže a poté se opíše kružnice o poloměru  $|\mathbf{k}_i|$  se středem v počátku  $\mathbf{k}_i$ . Body, ve kterých se protínají tyče s konstruovanou kružnicí splňují podmínku (8). Vektory  $\mathbf{k}_s$  vytvořené spojením středu kružnice s průsečíky kružnice a tyčí určují směry difrakčních maxim. Ve směrech  $\mathbf{k}_s$  se vytvoří na stínítku difrakční obrazec, který je reciprokým obrazem dvourozměrné povrchové mříže.

## 2.2 Metody studia optických vlastností a MO odezvy

Měření probíhala na Karlově v laboratoři Fyzikálního ústavu Univerzity Karlovy pod vedením RNDr. Martina Veise, Ph.D. Měření dále prováděl Mgr. Jan Hrabovský. Byla prováděna měření spektroskopické elipsometrie umožňující určení optických vlastností studovaného tenkovrstvého systému a měření MO aktivity v magnetickém poli. Výsledkem MO měření je spektrum magnetooptické stáčivosti v rozmezí energií fotonů od 1,4eV do 4,5 eV.

### 2.2.1 Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je optická metoda zkoumající vlastnosti a parametry tenkých vrstev, například dielektrickou funkci, tloušťku vrstvy, koncentraci dopantu, hrubost povrchu. Je založena na měření změny polarizace lineárně polarizovaného záření, které se odrazí nebo projde zkoumanou vrstvou. Měřící uspořádání je znázorněno na Obr. 16. Výsledkem měření je dvojice parametrů  $\Psi$  a  $\Delta$ . Parametr  $\Psi$  je definován rovnicí

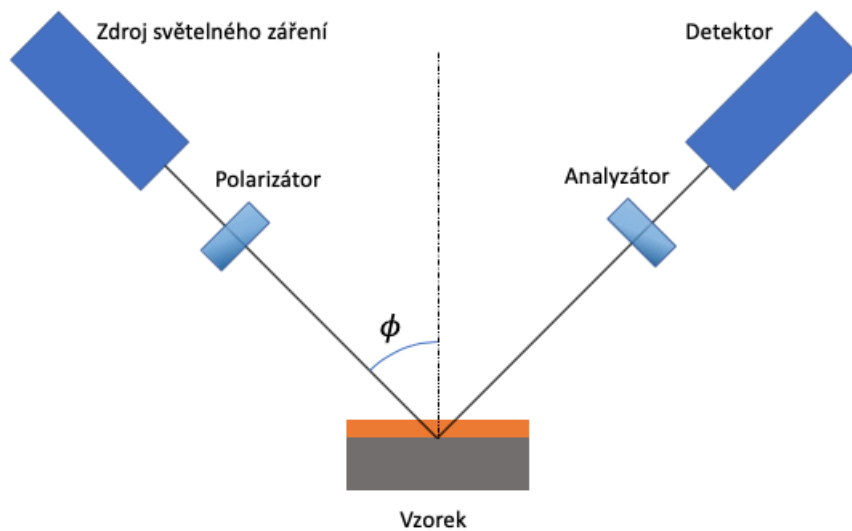
$$\tan(\Psi) = \frac{|R^p|}{|R^s|}, \quad (9)$$

kde  $R^p$  a  $R^s$  jsou komplexní koeficienty reflexivity korespondující s Fresnelovými koeficienty, indexy p a s značí složky záření rovnoběžné s rovinou dopadu (parallel), respektive kolmé k rovině dopadu (senkrecht). Parametr  $\Delta$  je fázový rozdíl způsobený odrazem záření. Základní rovnice elipsometrie poté spojuje tyto dva parametry:

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}, \quad (10)$$

K určení požadovaných parametrů charakterizujících tenkou vrstvou je poté nutné vytvořit model a z něj určit pomocí Fresnelových vzorců parametry  $\Psi$  a  $\Delta$ . Hodnoty získané z modelu jsou srovnávány s těmi měřeními a pomocí iterativních metod, například metodou nejmenších čtverců, jsou upravovány parametry tenké

vrstvy, dokud se dostatečně neshodují modelované parametry  $\Psi$  a  $\Delta$  s těmi naměřenými. Bližší informace jsou v odkazech [42–46].



*Obr. 16 Zjednodušené schéma uspořádání u metody spektroskopické elipsometrie*

## 2.2.2 Měření optické stáčivosti v magnetickém poli

Důležitou vlastností studovaných vrstev je tzv. optická stáčivosti vrstvy. Během měření optické stáčivosti studovaného tenkovrstvého systému v magnetickém poli se primárně uplatňují dva jevy, Faradayův jev a Kerrův jev.

K Faradayovu jevu, někdy také nazývanému „Magnetic circular birefringence“, dochází při průchodu lineárně polarizovaného světla pevnou látkou v magnetickém poli podél osy magnetického pole v pevné látce. Projevem tohoto jevu je stočení roviny polarizace lineárně polarizovaného světla o úhel  $\Theta$ . Jev může být jednoduše popsán rovnicí:

$$\Theta = VBL, \quad (11)$$

Kde  $V$  je Verdetova konstanta. Je definována jako úhel stočení na jednotku délky a na jednotku velikosti magnetického pole, je závislá na frekvenci procházejícího záření, vlastnostech pevné látky, kterou se záření šíří a teplotě  $T$ ,  $B$  je velikost magnetického pole a  $L$  je tloušťka materiálu.

Znaménko změny úhlu  $\Theta$  je závislé na znaménku magnetického pole. Proto v případě, že záření projde pevnou látkou dvakrát, poprvé ve směru  $B$ , poté se odrazí na rozhraní a projde opět pevnou látkou proti směru  $B$ , je hodnota úhlu  $\Theta$  dvojnásobná. Díky tomu je možné separovat od MO aktivity přirozenou aktivitu materiálu, u které je úhel  $\Theta$  po dvojnásobném průchodu nulový.

Faradayův jev je na základní úrovni vysvětlován tak, že lineárně polarizované světlo může být chápáno jako superpozice levotočivě a pravotočivě kruhově polarizovaných vlnění se stejnou fází. Při průchodu pevnou látkou v magnetickém poli mají tato vlnění rozdílné indexy lomu, a tudíž dochází ke změně fázového rozdílu, který se při interferenci obou záření projeví jako změna roviny polarizace. Jev může být potom popsán rovnicí:

$$\Theta = \frac{\omega}{2c} (n_+ - n_-)L, \quad (12)$$

Kde  $\omega$  je úhlová frekvence záření,  $c$  je rychlost světla,  $n_+$ ,  $n_-$  jsou indexy lomu pravotočivě, respektive levotočivě polarizovaného záření. Pro získání vztahu (11) musíme zavést tenzor permitivity materiálu na kterou magnetické pole  $B$  působí ve směru osy  $z$ , ten může být vyjádřen.

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon & -i|\Gamma| & 0 \\ i|\Gamma| & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix}, \quad (13)$$

kde  $i$  je imaginární jednotka a  $\Gamma$  je vektor gyrace, který je přímo úměrný magnetickému poli  $B$ . Diagonalizací tenzoru a použitím vztahu mezi indexem lomu a permitivitou, získáme hodnoty indexu lomu levo a pravo točivé vlny.

$$n_{\pm} = n_0 \pm \frac{\Gamma}{2n_0}, \quad (14)$$

Kde  $n_0$  je index lomu materiálu bez působení magnetického pole. Dosazením vztahu (14) do vztahu (12) získáme.

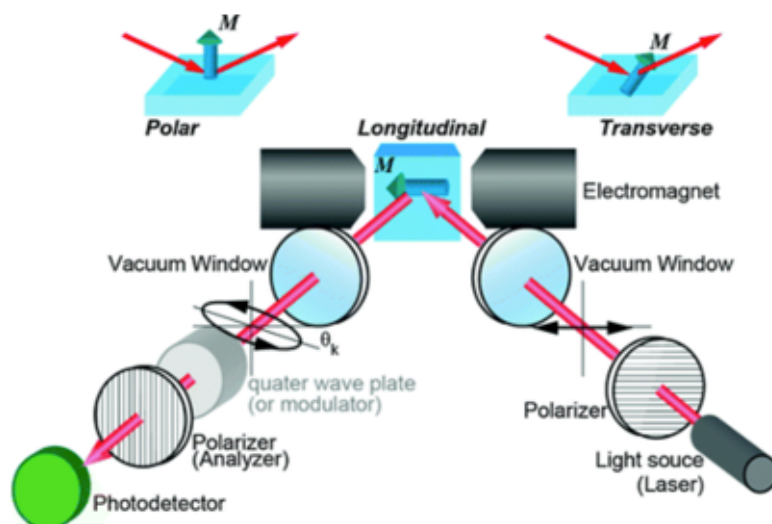
$$\Theta = \frac{\pi\gamma}{\lambda n_0} LB, \quad (15)$$

kde  $\gamma$  je materiálová konstanta určující cirkulární anizotropii materiálu. Označením zlomku ve výrazu (15) jako  $V$  získáme výraz (11).

Optická anisotropie systému se také projevuje při odrazu záření na rozhraní. Takovýmto jevům se přezdívá Kerrovy jevy a jsou založeny na vlivu magnetizace pevné látky na parametr záření odraženého na rozhraní s touto pevnou látkou. Rozlišují se tři druhy Kerrova jevu podle orientace magnetického pole v pevné látce vůči dopadajícímu záření a rovině dopadu:

1. Polární Kerrův jev – pole  $B$  je orientováno kolmo k rozhraní a rovnoběžně s rovinou dopadu. Efektem odrazu na takovémto rozhraní je stočení roviny polarizace a výskyt nenulové elipticity lineárně polarizovaného záření.
2. Longitudiální Kerrův jev – pole  $B$  je orientováno rovnoběžně s povrchem a s rovinou dopadu. Efekt je stejný jako v případě polárního uspořádání.
3. Transversální Kerrův jev – pole  $B$  je orientované rovnoběžně s povrchem a kolmo na rovinu dopadu. Pozorovaným efektem na takovémto rozhraní je změna intenzity a fáze odraženého lineárně polarizovaného záření.

Měření optické stáčivosti bylo prováděno v polárním uspořádání pole  $B$  vůči dopadajícímu záření, viz Obr. 17 V tomto zapojení dochází k průchodu paprsku studovanou vrstvou, následnému odrazu na rozhraní vrstvy s Pt(111) a poté k druhému průchodu vrstvou. Výsledkem tohoto měření je spektrum optické stáčivosti v rozsahu 1 až 4,5 eV. Bližší informace k měřicí metodě mohou být nalezeny v [9,10,47–51].



Obr. 17 Zjednodušené schéma uspořádání měření Kerrova jevu

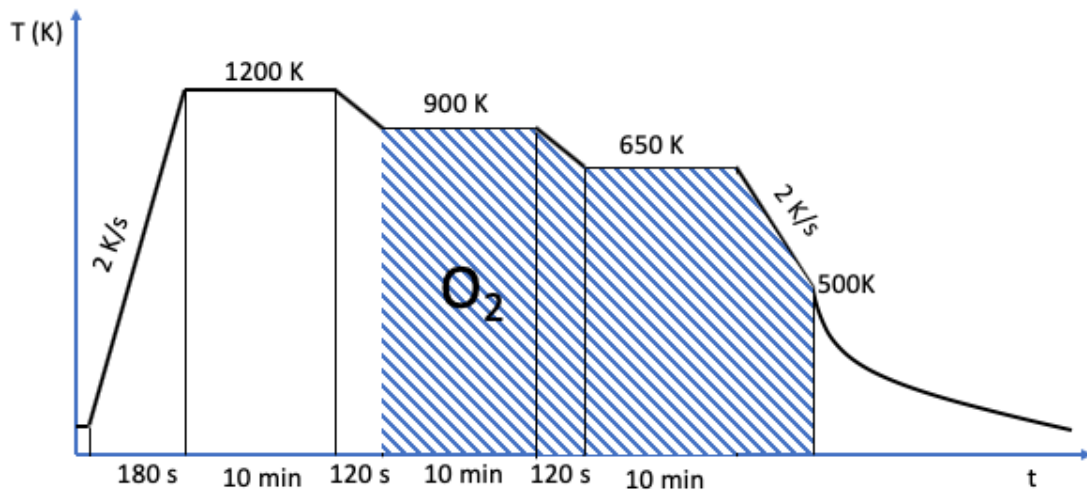


## 3. Příprava vzorků $Ce_{1-x}Co_xO_2/Pt(111)$

Studované tenké vrstvy  $Ce_{1-x}Co_xO_2/Pt(111)$  byly připravovány v UHV aparatuře pomocí vakuového napařování – PVD (z anglického physical vapor depositon). Proces přípravy vzorku může být rozdělen do dvou kroků: čištění substrátu Pt(111) (Mateck) a příprava tenké vrstvy.

### 3.1 Příprava substrátu

Důležitým předpokladem pro provádění reprodukovatelných experimentů je správně připravený povrch substrátu. Čištění substrátu probíhá v několika krocích, které se v případě potřeby opakují. Prvním krokem je odstranění předešlých nadeponovaných vrstev a adsorbovaných materiálů na povrchu substrátu pomocí iontového odprašování, při kterém je na vzorek namířen svazek urychlených iontů inertního plynu. V naší aparatuře jsou využívány ionty argonu urychlené na energii 1keV. Při srážce iontů s povrchem dochází k erozi povrchu a na něm přítomných nečistot. Poté je substrát vyžhán na vysokou teplotu, při níž dochází k opětovné krystalizaci povrchu. Při žhání může docházet k difuzi uhlíku, který je obsažen v objemu substrátu, směrem k povrchu. Proto se žhání někdy provádí v kyslíkové atmosféře, aby se uhlík navázal na přítomný kyslík a opustil povrch. Pro získání ideálního povrchu Pt(111) byl použit teplotní a časový profil žhání znázorněný na Obr. 18. Při teplotě 900 K je do aparatury napuštěna atmosféra kyslíku  $p_{O_2}=5 \cdot 10^{-5}$  Pa, přívod kyslíku je opět uzavřen poté, co teplota vzorku klesne pod 500 K. Pro zakončení tohoto cyklu je provedeno měření XPS, kde je možné zkontrolovat přítomnost zbytkových nečistot. V případě, že povrch není zcela čistý je možné celý proces opakovat.



Obr. 18 Teplotní profil žihání Pt(111) substrátu

### 3.2 Příprava tenkých vrstev

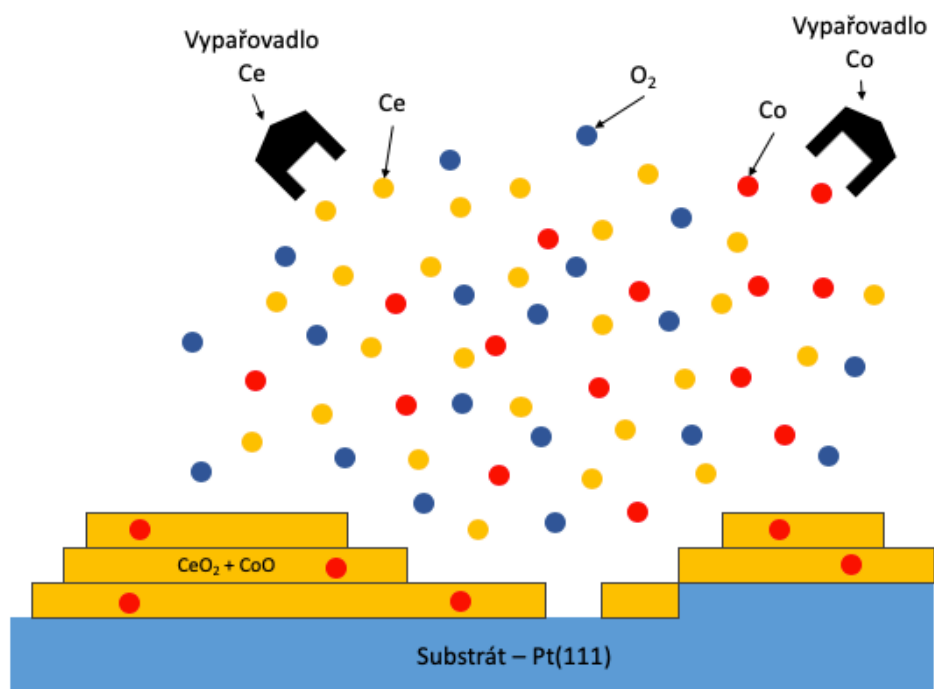
Druhým krokem v přípravě studovaného systému je příprava tenké vrstvy samotné. Tenké vrstvy jsou připravovány pomocí PVD a jsou epitaxní – vykazují specifickou krystalografickou orientací vůči povrchu substrátu. Pro přípravu kovových vrstev je využíván zdroj kovových par, které vznikají při ohřevu kovového drátku proudem elektronů, uvolněným při termoemisi z nedaleké katody.

Z rozžhaveného drátu se vypařují atomy, které se šíří vakuem směrem ke vzorku, kde jsou adsorbovány. Pro určení množství nadeponovaných částic je využívána křemenná váha – QCM (z anglického quartz crystal microbalance) [52,53]. K měření jsou využívány speciální křemenné piezoelektrické krystaly s rovinou řezu AT, s rezonanční frekvencí  $f_0=6$  MHz. Křemenný krystal je umístěn v blízkosti substrátu, ideálně tak, aby tok částic při depozici byl na krystal i substrát stejný. Tento křemenný krystal je zapojený do oscilačního obvodu, který kmitá s frekvencí  $f$ . Tato frekvence velice citlivě reaguje na mechanické změny krystalu, tedy i na změny hmotnosti. Závislost změny frekvence  $\Delta f$  obvodu na změně hmotnosti  $\Delta m$  je dána tzv. Sauerbrey equation.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m, \quad (16)$$

kde  $A$  je aktivní plocha krystalu,  $\rho_q = 2.648 \text{ gcm}^{-3}$  je hustota křemenného krystalu,  $\mu_q = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ gcm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ . Změna frekvence je zaznamenávána a slouží k určení depoziční rychlosti nebo k určení tloušťky vrstvy. Chybu určení tloušťky pomocí QCM odhadujeme menší než 20 % [54].

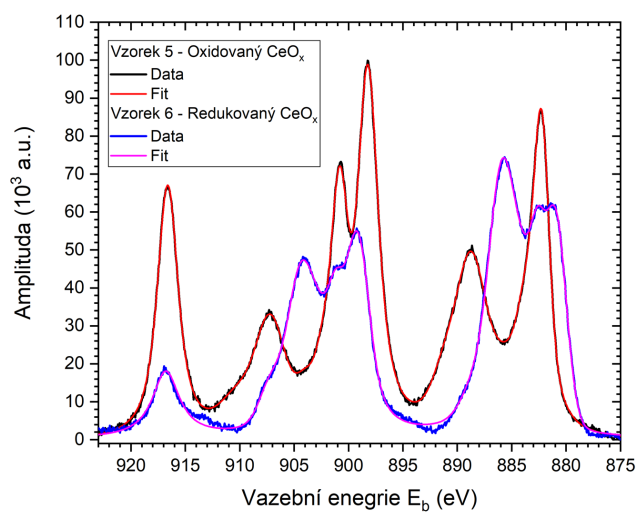
Při přípravě oxidových vrstev je proces prováděn v atmosféře kyslíku. Jak kyslík, tak páry kovu adsorbují na povrch, kde dále difundují a vytvoří oxid. Příprava dopovaných systému probíhá obdobně jako příprava běžných tenkých vrstev s tím rozdílem, že jsou v komoře přítomna dvě vypařovadla. Požadovaná koncentrace je dopantu úměrná poměru depozičních rychlosti jednotlivých vypařovadel. Na Obr. 19 je znázorněna příprava dopovaných tenkých vrstev.



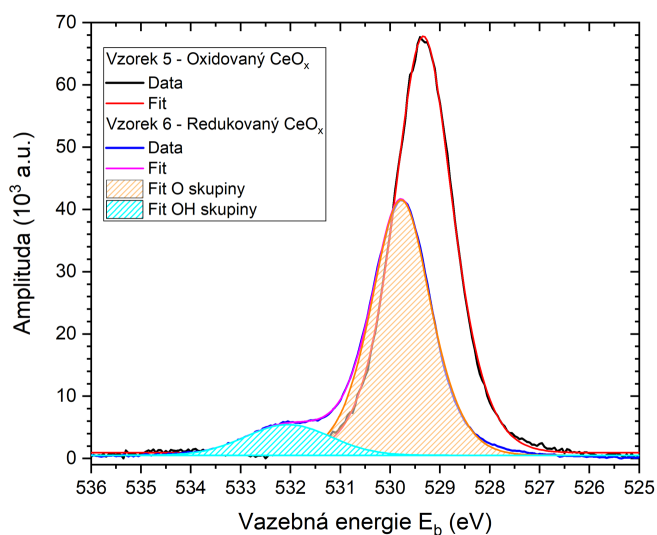
Obr. 19 Zjednodušené schéma uspořádání přípravy tenkých vrstev pomocí PVD

V diplomové práci bylo připraveno a analyzováno 9 vzorků  $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$  na substrátu  $\text{Pt}(111)$ . Vzorky se se tloušťkou, koncentrací kobaltu a oxidačním stavem ceru a kobaltu. Postup přípravy tenké vrstvy byl shodný pro oba substráty. K zajištění dostatečné pohyblivosti atomů na povrchu byl platinový substrát  $\text{Pt}(111)$  ohřát na 523K. Před odkrytím clony, která chrání vzorek, byly zvláště nastaveny depoziční rychlosti Ce (Goodfellow 99,5%) a Co (99,995%, Alfa Aesar) za pomoci QCM. Před začátkem depozice je aparatura naplněna kyslíkem na tlak  $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ . Depozice začíná odkrytím clonky před vzorkem. Průměrná depoziční rychlost je 6 nm/h. Po provedení depozice je připravená vrstva vyžhána v kyslíkové atmosféře na teplotu 900K na dobu 10 min, což umožňuje prooxidování vrstvy a její krystalografické uspořádání.

Jedním z připravovaných vzorků byl redukovaný vzorek  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bez kobaltového dopantu podle postupu popsáno v práci [55]. Redukce byla provedena depozicí kovového Ce na předešle připravenou vrstvu  $\text{CeO}_2$ . Depozice je prováděna v UHV podmínkách za pokojové teploty (RT) a poté je vzorek vyžhán na 900 K po dobu 10 min v UHV. V průběhu tohoto žhání získají atomy kyslíku ve vrstvě dostatečnou energii k difuzi a dochází k tzv. vyhojení vrstvy, kde se snižuje množství defektů ve vrstvě. Množství deponovaného ceru odpovídá přibližně 60% již přítomného ceru. Takto redukovaná vrstva je poté před vyjmutím na vzduch pasivována v UHV vodními parami za teploty 110K a následně ohřata na RT, toto bylo provedeno v pěti cyklech. Během každého cyklu je vrstva exponována 5L (tlak par  $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$  po dobu 250s) vodních par. XPS výsledného redukovaného oxidu ceru je znázorněna na Obr. 20. Na Obr. 21 je zobrazen vývoj píku O 1s před redukcí a po redukcí. Redukce způsobila pokles amplitudy O 1s, posun k vyšším vazebným energiím a vznik píku, náležícímu OH skupině. Posun k vyšším vazebným energiím je způsoben závislostí vazebné energie na stechiometrii vrstvy [55]. Pokles amplitudy je spojen s poklesem objemové koncentrace atomů O ve vzorku, s pasivací vrstvy vodními parami a vznikem OH píku.



Obr. 20 Vzorové spektrum srovnávající oxidovaný a parciálně redukováný oxid ceru

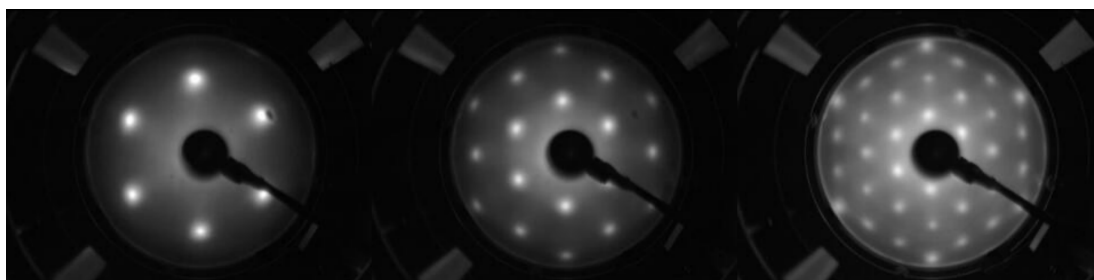


Obr. 21 Ilustrační obrázek znázorňující pík O 1s oxidu ceru před a po redukcii.

Po přípravě a charakterizaci vrstev pomocí LEED, STM a XPS v UHV byly vzorky vyjmuty na vzduch a převezeny na Karlov, kde bylo provedeno měření MO odezvy a elipsometrie. Následně byly vzorky opět převezeny do laboratoře KFPP, vloženy do UHV aparatury a znovu charakterizovány, aby byl určen vliv atmosféry na vzorek. Dále diskutované parametry vrstev jsou ty, které byly určeny po expozici vrstev na vzduchu a měření MO odezvy. Předpokládáme, že ke změnám parametrů vrstev dochází okamžitě po vystavení vzorku působení atmosféry a nadále se parametry vrstev nemění. Parametry vrstvy určené po měření MO odezvy tedy předpokládáme shodné s parametry vrstvy během měření MO odezvy.

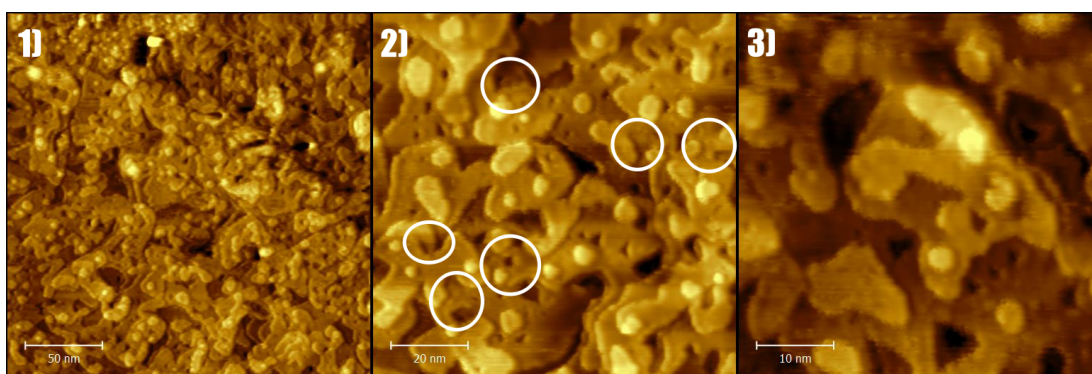
## 4. Studium oxidu ceru pomocí LEED a STM

Připravené vzorky byly charakterizovány pomocí metod LEED a STM. Mezi měřeními na jednotlivých vzorcích metodami STM a LEED nebyly pozorovány zřejmé rozdíly, v následující kapitole tedy bude diskutováno jedno měření od každé metody. Měření byla prováděna v UHV podmínkách při tlaku  $p=10^{-8}$  Pa. Metoda LEED byla měřena v zapojení popsaném v kapitole 2.1.3. Při měřeních se energie primárních elektronů pohybovala v rozmezí od 15 eV až do 230 eV. Při měření na vzorku 8 byly pořízeny tři reprezentativní obrázky, viz Obr. 22. Můžeme pozorovat šestičetnou symetrii roviny (111) oxidu ceru s typickým rozmazáním stop, které je způsobeno charakterem růstu oxidu ceru. Rostoucí vrstva je prostoupena šroubovými dislokacemi. Tím je povrch korugován a dochází k rozmítnutí normály povrchu o malý úhel, což způsobí neostrou stopu v LEEDu. S rostoucí tloušťkou vzorků rozmazání stop roste [56]. Na zkoumaných obrázcích nejsou pozorovatelné další stopy, které by se daly přiřadit přítomnosti substitučního kobaltu. Z toho můžeme usuzovat, že kobalt není uspořádaný v pravidelné mříži, tak jak předpokládá Murgida [31]. Jednou z možností je, že koncentrace kobaltu ve vrstvě je příliš nízká na to, aby se kobalt zformoval, tak jak Murgida předpokládá. Tento fakt potvrzují i měření na nanočásticových vzorcích, kde také nebyly pozorovány superstruktury [36].



Obr. 22 Obrázky pořízené metodou LEED při energiích dopadajících elektronů 40, 105 a 225 eV.

Připravené byly dále zkoumány metodou STM. Měření byla prováděna při tlaku  $10^{-8}$  Pa. Měření byla omezena pouze na tenké vzorky, jejichž tloušťka byla menší než 8nm. U tlustších vrstev není možné ustanovení tunelového kontaktu, protože  $\text{CeO}_2$  je izolantem. Na Obr. 23 můžeme pozorovat tři obrázky se třemi rozdílně velkými zobrazovanými oblastmi. Je vidět, že vrchní čtyři monovrstvy vrstev jsou nespojitě a zbylé jsou již spojitě. Kvalitativně jsou tyto obrázky srovnatelné s obrázky z [18,55,57], kde byly studovány systémy nedopovaného  $\text{CeO}_2$ . V případě, že by se ve vrstvě vyskytoval substitučně dopovaný Co nejsme schopni na obrázku rozlišit atomy na povrchu. Dále na našem povrchu nejsou pozorovatelné žádné zformované klastry  $\text{CoO}$  nebo  $\text{Co}$ . Na studovaných vrstvách se vyskytují šroubové dislokace. Na Obr. 23 2) jsou vyznačeny šroubové dislokace, jejich hustota je  $1 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ .



*Obr. 23 STM obrázky povrchu tenké vrstvy  $\text{CeO}_2+\text{CoO}$ , kde koncentrace kobaltu je přibližně 4%*

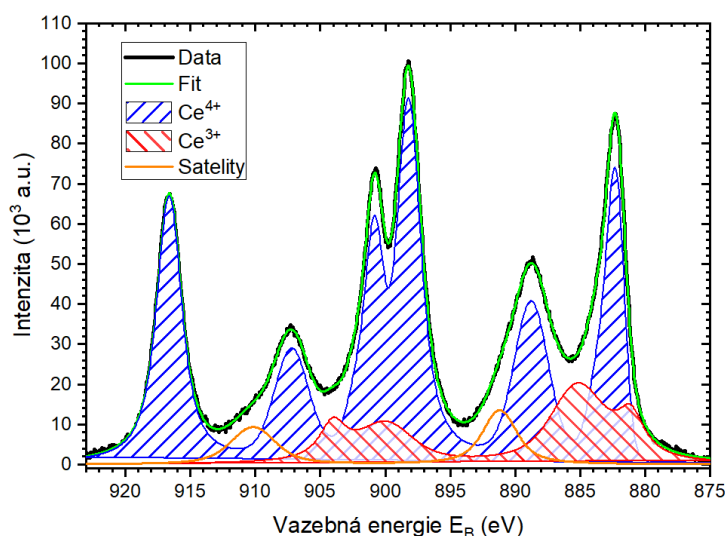
Metody LEED a STM u připravovaných vzorků naznačují vysokou disperzi Co dopantu, který nevytváří povrchové klastry  $\text{Co}$  nebo  $\text{CoO}_x$  a nevytváří povrchové uspořádané struktury. Metodami LEED a STM nebyly pozorovány žádné odchylky připravených dopovaných vrstev od nedopovaného  $\text{CeO}_2$  pro nízké koncentrace Co, které se u většiny vzorků pohybuje v rozmezí od 1-3%. Fázová separace  $\text{Co}$  nebo  $\text{CoO}_x$  a  $\text{CeO}_x$  pro vyšší koncentrace Co byla detekována pomocí XPS a je popsána v kapitole 6.2.



## 5. Studium $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ a $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ pomocí XPS

Klíčovým aspektem studia připravených vrstev byla jejich charakterizace pomocí rentgenové foto-elektronové spektroskopie. Pomocí XPS se určoval oxidační stav ceru a kobaltu, relativní koncentrace kobaltu vzhledem k ceru a tloušťka vrstvy. K analýze dat XPS byl používán software KolXPD, který umožňuje fitování naměřených hodnot a následné určování ploch a amplitud fitovaných křivek. Primárně bylo při fitování používáno Shirleyovo pozadí.

Oxidační stav ceru byl určován z píku Ce 3d jako poměr ploch křivek náležících  $\text{Ce}^{3+}$  vzhledem ploše celého píku, viz Obr. 24. Při fitování bylo použito sedm Voigtových dubletů, čtyři fitující složku  $\text{Ce}^{4+}$  s tím, že jeden dublet byl podmínkami svázan k dalšímu, tak aby výsledná obálka těchto dvou dubletů byla asymetrický dublet [58], dva dublety fitovaly složku  $\text{Ce}^{3+}$  a poslední dublet fitoval satelitní signál, který je v Obr. 24 vyznačen oranžově. Ve skutečnosti se jedná o složitou satelitní strukturu, která je složena ze satelitů jednotlivých peaků Ce, které se nacházejí na nižších energiích. Při určování plochy celého peaku je plocha satelitu započítána. Neuvažuje se, ale při určování podílu složek  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ , protože náleží oběma složkám.

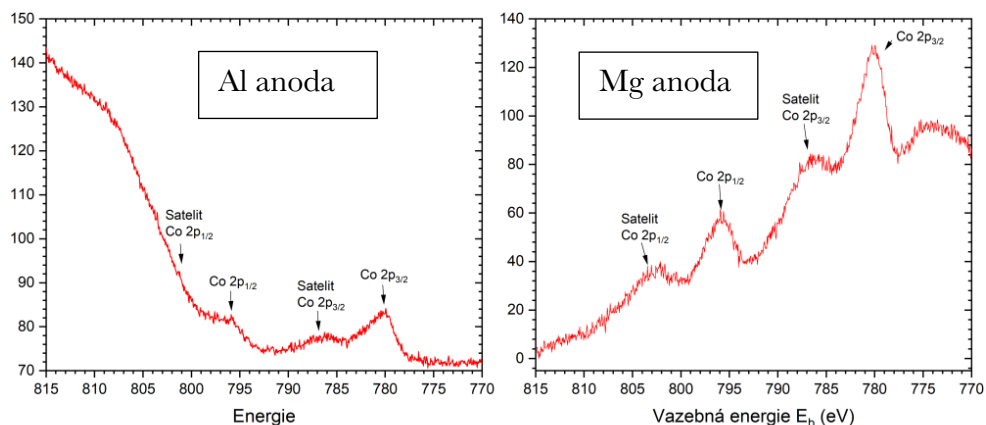


Obr. 24 Fit píku oxidu ceru a fit jednotlivých oxidačních stavů  $\text{Ce}^3$  (Červeně) a  $\text{Ce}^{4+}$  (Modře) s odečteným Shirleyovým pozadím

Oxidační stav kobaltu byl určen z píku Co 2p jako převažující Co<sup>2+</sup> díky existenci výrazného satelitu hlavního dubletu Obr. 26. Veškeré vzorky projevovaly stejné kobaltové satelitní píky a předpokládá se tedy, že oxidační stav kobaltu se pro různé vzorky neměnil [59].

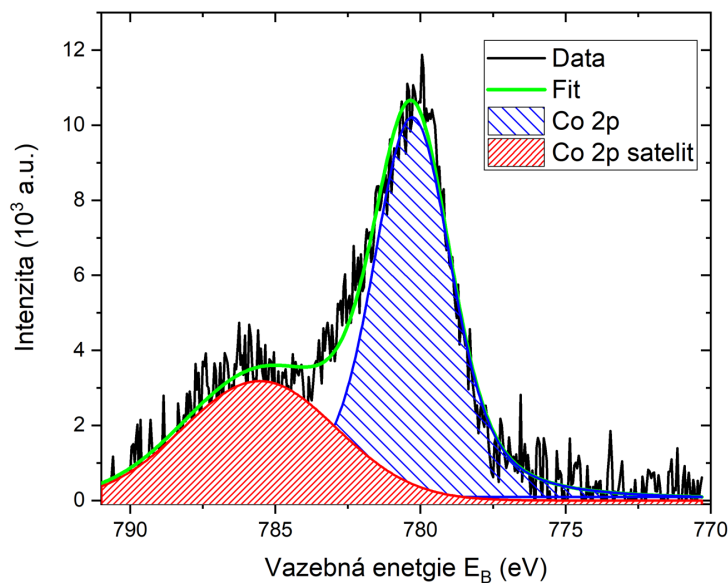
K určování tloušťky vrstvy bylo využíváno signálu dubletu Pt 4f. Jak již bylo zmíněno v 2.1.1, k tomu, abychom určili tloušťku vrstvy je zapotřebí mít změřené XPS spektrum čistého substrátu a poté substrátu, na kterém je nanášena studovaná vrstva. Použitím KolXPD se fitováním asymetrického dubletu získá plocha Pt 4f dubletu a pomocí vzorce [5] se určí tloušťka vrstvy. Jelikož střední volná dráha pro elektrony emitované z hladiny Pt 4f rentgenovým zářením o energii 1487eV pohybující se v CeO<sub>2</sub> je 2,23 nm [41], metoda umožňuje určování tloušťky vrstev, u kterých je tloušťka menší než informační hloubka metody (přibližně 7nm). Pro silnější vrstvy se již výrazně projevuje exponenciální útlum signálu. Z tohoto důvodu byly kromě útlumu signálu Pt 4f tloušťky vrstev určovány nezávisle za použití křemenných vah používaných k určování depoziční rychlosti. Ze znalosti množství nadeponovaného materiálu a hustoty daného materiálu byla určována tloušťka vrstvy. K zjištění množství nadeponovaného materiálu je používána rovnice 10. V průběhu depozice vrstvy však může být depoziční rychlost nestabilní, což se může projevit jako chyba v určení „hmotnostní tloušťky“ vrstvy. Dalším nezávislým způsobem určení tloušťky byl pak parametr tloušťky určený z výsledků modelování systému studované vrstvy při měření její elipsometrie. O takto určené tloušťce se dále bude mluvit jako o optické tloušťce.

Posledním parametrem vrstvy, který se určoval, byla relativní koncentrace atomů kobaltu vůči atomům ceru. Kombinace těchto dvou materiálů ve formě oxidu má za následek, že není možné přesně fitovat plochu celého píku kobaltu Co 2p. Důvodem je, že pík kobaltu Co 2p se nachází v oblasti, kde se vyskytuje Augerův pík ceru MNN při použití hliníkové anody u zdroje rentgenového záření. Při použití hořčíkové anody se pak do oblasti píku Co 2p posouvá Augerův pík KLL kyslíku, viz Obr. 25.



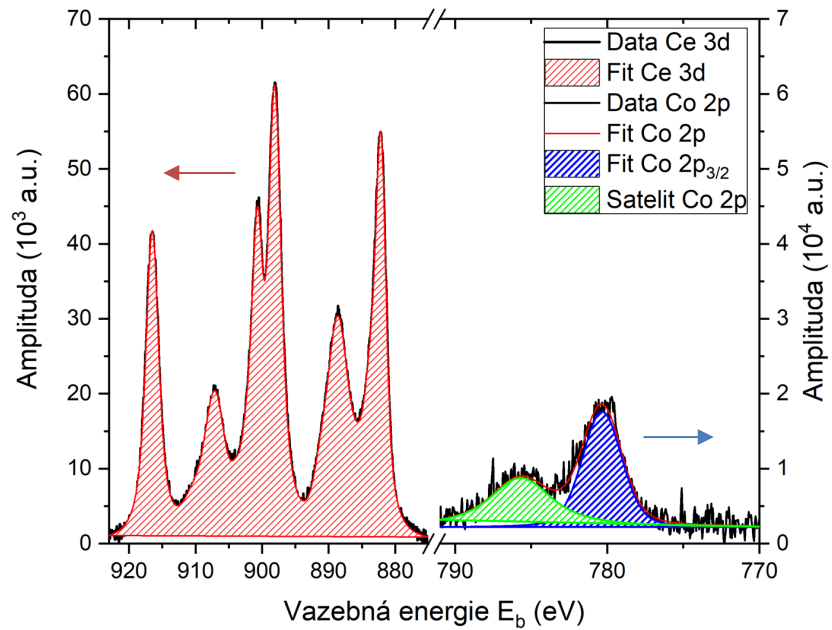
*Obr. 25 Ukázka problému určení plochy píku Co 2p za použití Al a Mg anody. Pozadí píku Co 2p je deformováno překryvem s Co MNN pro Al anodu a O KLL pro Mg anodu.*

Problém byl vyřešen, tak že byla provedena redukce rozsahu změřeného spektra Co 2p hořčikovou anodou, tak aby náběžná hrana Augerova píku MNN ceru nezasahovala do redukovaného rozsahu vazebných energií. Zvolený omezený rozsah je 770-791 eV pro potřeby fitování, pro kvalitativní analýzu píku Co 2p je používán rozsah 770-815 eV. V rozsahu 770-791 eV jsou nafitovány dva píky, jeden reprezentující pík Co 2p<sub>3/2</sub> a druhý jeho satelit. Výsledek fitu je zobrazen na Obr. 26.



*Obr. 26 Ukázka fitu píku Co 2p<sub>3/2</sub> za použití dvou Voightových píků a odečtení Shirleyova pozadí*

Plocha celého dubletu je poté určena jako 1.5 násobek vyšrafované plochy z Obr. 26, protože píky  $\text{Co } 2p_{3/2}$  a  $\text{Co } 2p_{1/2}$  vzniklé spin-orbitální interakcí jsou v očekávaném poměru amplitud 2:1. Se znalostí plochy píku  $\text{Ce } 3d$ , která je získána z určování oxidačního stavu ceru a plochy píku  $\text{Co } 2p$  je určena koncentrace kobaltu za použití rovnice (4) a citlivostních faktorů z [60] pro  $\text{Ce } 3d$  a  $\text{Co } 2p$ .



Obr. 27 Srovnání fitu píku  $\text{Ce } 3d$  a fitu  $\text{Co } 2p$  k určování koncentrace kobaltu ve vrstvě.

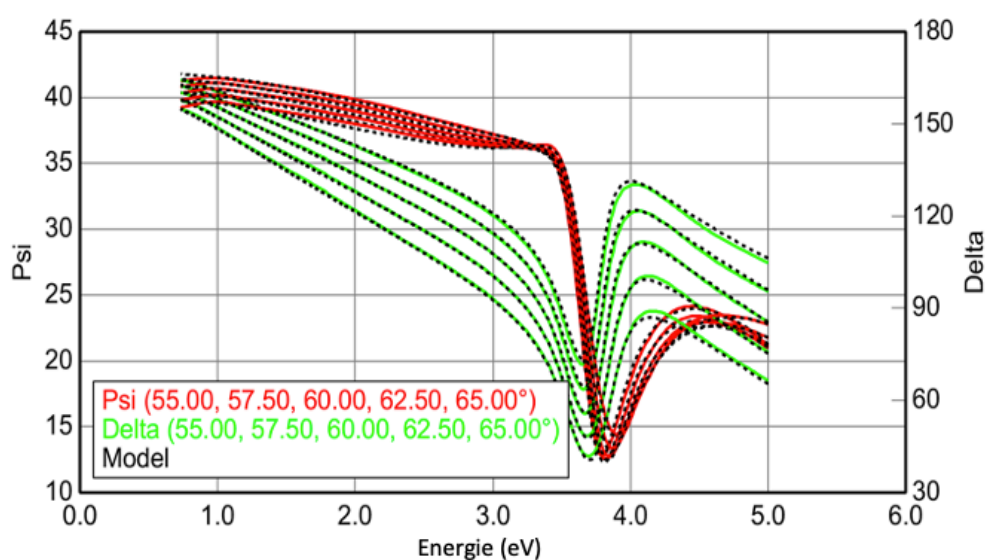
V rámci diplomové práce bylo připraveno deset vrstev  $\text{CeO}_x$  s různým obsahem kobaltu, různým oxidačním stavem složek vrstvy a různou tloušťkou. Devět bylo připraveno na substrátu Pt(111). V následující tabulce jsou vyneseny jednotlivé vzorky s pořadovým číslem, datem přípravy a kvantitativními a kvalitativními parametry získanými z XPS, QCM a elipsometrie.

Číslo vzorku	XPS tloušťka vrstvy (nm)	Hmotnostní tloušťka (nm)	Optická tloušťka (nm)	Koncentrace Co	Oxidační stav ceru	Substrát
1	3,5	3,5	3,5	3,5%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)
2	6,4	5,7	7,8	3,5%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)
3	10,9	10,0	10	7,5%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)
4	7,2	7,8	7,8	5%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Si(111)
5	11	8,4	7,8	0%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)
6	Vrstva praskla	13,1	12,9	0%	$\text{Ce}^{3+} = 28\%$	Pt(111)
7	8,4	8,6	8,6	1,7%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)
8	Neurčitelná	11,1	11,1	4,5%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)
9	Neurčitelná	20,8	20,6	19,7%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)
10	14,5	15,4	9,8	4,4%	$\text{Ce}^{4+} \gg \text{Ce}^{3+}$	Pt(111)

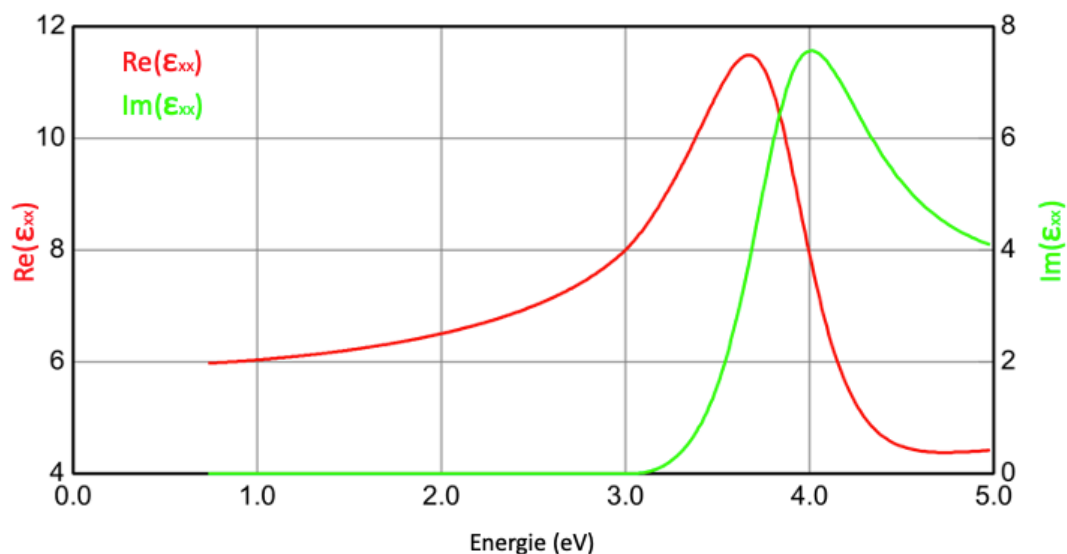
*Tabulka 1 Tabulka výsledků charakterizace vrstev pomocí XPS, QCM a elipsometrie.*

## 6. Studium magneto-optické a optické odezvy studovaných vrstev

Pro měření elipsometrie byl použit komerční elipsometr, měření byla prováděna pro několik rozdílných úhlů ( $55^\circ$ ,  $57.5^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $62.5^\circ$ ,  $65^\circ$ ). Naměřené hodnoty byly modelovány dvěma spřaženými Tauc-Lorentzovými oscilátory pro vzorky, které neabsorbovaly v oblasti do 3 eV a spřaženými Tauc-Lorentzovými a Lorentzovými oscilátory pro vzorky, které v oblasti do 3 eV projevovaly absorpci. Modely také simulovaly hrubost povrchu, pro všechny vzorky vycházela optická hrubost nulová. Na Obr. 28 jsou pro ilustraci znázorněny naměřené hodnoty parametrů  $\psi$  a  $\Delta$  a jejich náležité fity podle modelu u vzorku 10. Na Obr. 29 jsou pro ilustraci znázorněny výsledné křivky reálné a imaginární části složky tenzoru permitivity u vzorku 10.

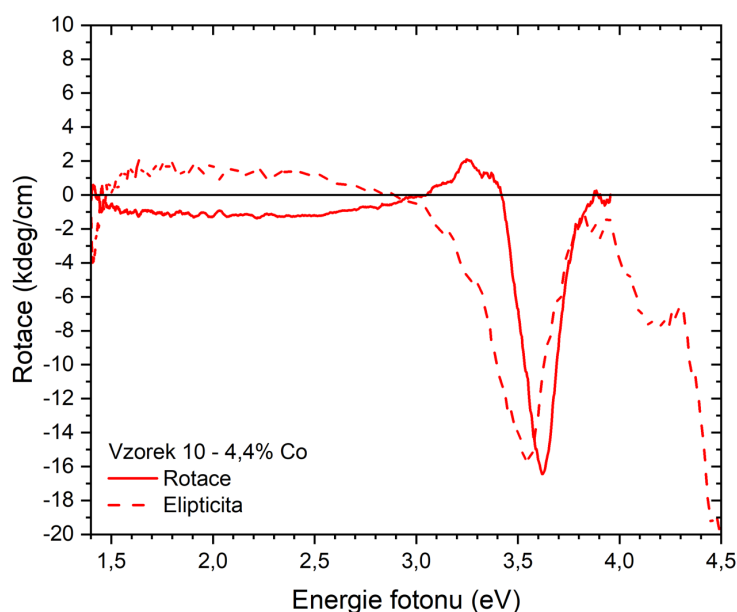


Obr. 28 Naměřené hodnoty  $\psi$  a  $\Delta$  při měření elipsometrie pro různé úhly u vzorku 10 a fity naměřených hodnot pomocí spřažených Tauc-Lorentzových oscilátorů. Naměřené hodnoty parametrů  $\psi$  a  $\Delta$  jsou znázorněny červeně a zeleně. Fitované modelové hodnoty jsou znázorněny černými tečkami.



Obr. 29 Výsledné hodnoty reálné a imaginární části diagonální složky permitivity vzorku 10.

Měření MO aktivity je založeno na metodě rotujícího analyzátoru s detektorem Ocean Optics. Zapojení s rotujícím analyzátozem umožňuje měření komplexního magneto-optického Kerrova jevu, kde reálná část udává stočení roviny polarizace a imaginární část udává míru elipticity odraženého záření. Měření je prováděno v konfiguraci na odraz v polární konfiguraci, kde intenzita magnetického pole byla 1,2T a siločáry byly kolmé k povrchu. Takto silné pole zajišťuje, že vzorek je blízko magnetické saturace. Dopadající záření dopadá na povrch téměř kolmo, což umožňuje použití aproximace malých úhlů. Měřený interval energií byl od 1,2 do 4,5 eV. Na Obr. 30 můžeme pozorovat naměřené spektrum MO odezvy, to je možné rozdělit do dvou částí, 1. část s nízkou MO aktivitou od 1,4 do 3 eV a 2. část s vysokou MO aktivitou v oblasti od 3 do 4,5 eV. Aktivitu v 1. části přisuzujeme optickým přechodům z defektních stavů uvnitř zakázaného pásu CeOx do vodivostního pásu. Aktivitu v druhé části spektra přisuzujeme přechodům z valenčního pásu do vodivostního pásu CeOx. Vznik defektních stavů a jevy ovlivňující šířku zakázaného pásu byly diskutovány v 1.1.



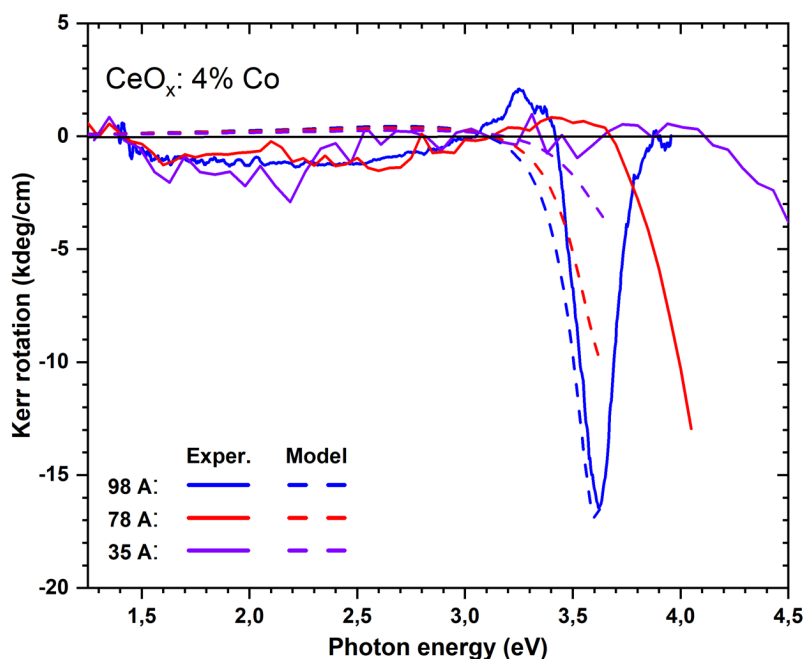
Obr. 30 Vzorová křivka měření MO odezvy studovaného systému. Plnou čarou je vynesena rotace roviny polarizace a přerušovanou čarou vynesena elipticita detekovaného signálu.

## 6.1 Tloušťková závislost MO odezvy

### $\text{CeO}_2 + \text{CoO} / \text{Pt}(111)$

Prvním pozorovaným jevem byl vliv tloušťky vrstev  $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  na MO odezvu. Byla provedena měření MO odezvy u vzorků 1, 2 a 10. U vzorků uvažujeme v rámci chyby stejnou koncentraci Co 4% (Tabulka 1). Na Obr. 31 jsou vyneseny naměřené hodnoty rotací roviny polarizace pro tyto tři vzorky a k nim náležící modelové křivky diskutované v kap. 1.1 popisující MO odezvu materiálu. V oblasti nižších energií (1,5 – 3,0 eV) můžeme pozorovat pro všechny tři vzorky kvalitativně podobný jev, který přisuzujeme přechodům z defektních stavů uvnitř zakázaného pásu do stavů VB. V modelu MO odezvy (kap. 1.1) není započítána struktura zakázaného pásu, tudíž model předpovídá nulovou odezvu v oblasti nižších energií. Měření elipsometrie ukazují, že v této oblasti je absorpce pro vzorek 10 zanedbatelná (Obr. 29). Pro vzorky 1 a 2 nebyla elipsometrie měřena.



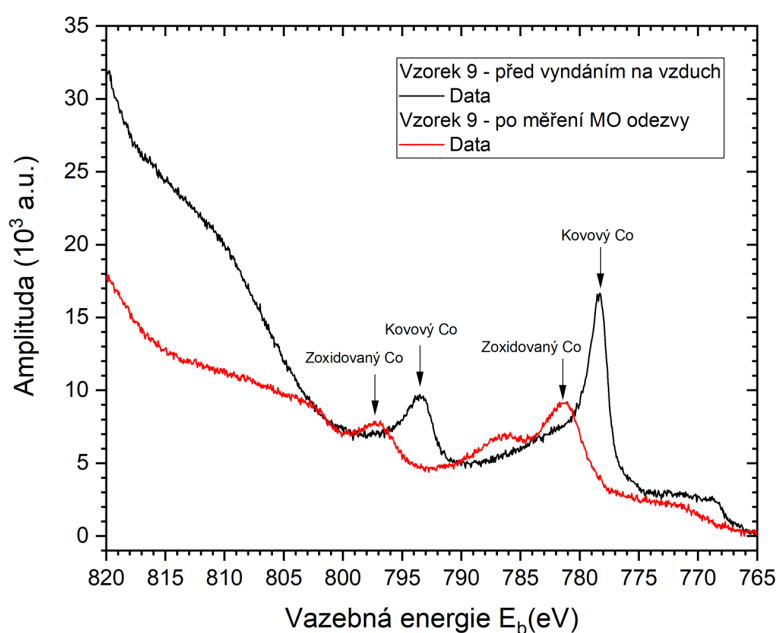


*Obr. 31 Spektrum optické stáčitosti tří vrstev tloušťky 35 Å (vzorek 1), 78 Å (vzorek 2) a 98 Å (vzorek 10) se stejnou koncentrací Co 4% a modelové křivky popisující závislost MO odezvy na tloušťce vrstvy.*

V oblasti vyšších energií (3,0 – 4,5eV), se objevuje pík MO odezvy, tento pík přisuzujeme přechodům z CB do VB. S klesající tloušťkou tenké vrstvy dochází ke zmenšování strmosti náběhu píku a k posunu píku k vyšším energiím. Tento jev vysvětlujeme tloušťkovou závislostí Kerrova jevu v kombinaci se změnou mřížového parametru vrstev v závislosti na jejich tloušťce (kap. 1.1). Výsledky modelu MO odezvy (kap. 1.1) pro vzorky 1, 2 a 10 jsou v Obr. 31 vyznačeny čárkovanými křivkami. Model MO odezvy správně replikuje změnu náběhu píku MO odezvy, ale ne změnu polohy píku. Důvodem je, že model neuvažuje změnu mřížového parametru v závislosti na tloušťce vrstvy. Pro epitaxní vrstvy CeO<sub>x</sub> na Pt(111) je pozorována kontrakce mřížového parametru (kap. 1.1), která dále u CeO<sub>x</sub> způsobuje zvětšování zakázaného pásu (kap. 1.1). Pozorovaný směr posunu polohy píku MO aktivity kvalitativně odpovídá očekávané kontrakci mřížového parametru pro vrstvy se zmenšující se tloušťkou.

## 6.2 Závislost MO odezvy vzorků s rozdílnými chemickými stavy kobaltu

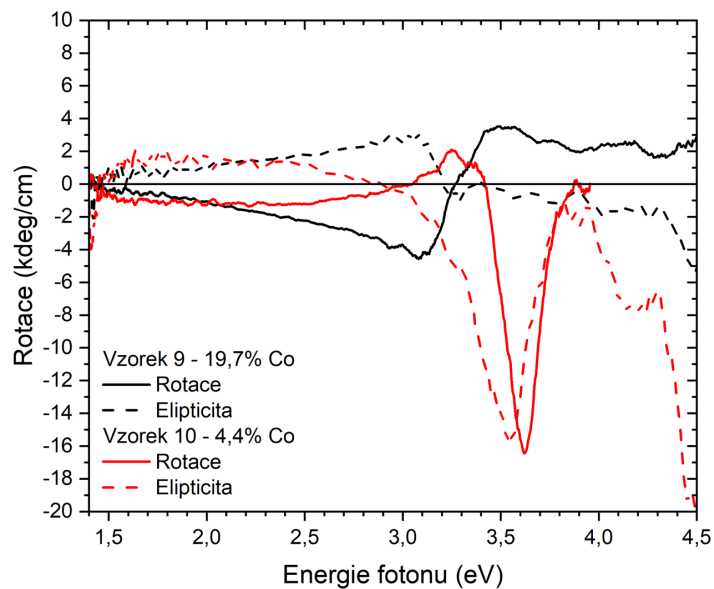
Během příprav vzorků se podařilo připravit vzorek 9 kvalitativně odlišný od vzorků 1, 2 a 10. Příprava probíhala odlišným způsobem tak, že byl proveden pokus o redukci hotového vzorku  $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  (vzorek 8) simultánní deposicí Ce a Co v UHV, analogicky k postupu redukce popsanému v kapitole 3.2. Při žhání vzorku ve vakuu po deposici Ce a Co došlo k segregaci kovového kobaltu, protože kyslík obsažený v mřížce  $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  se navázal pouze na atomy Ce. Na Obr. 32 můžeme vidět XPS spektrum Co 2p po přípravě vzorku 9 v UHV, kde je vidět silný signál kovového kobaltu a poté spektrum Co 2p po měření MO odezvy vzorku 9 na atmosféře, kde velká část Co zoxidovala. Tloušťka vzorku 9 byla 20,6 nm, což je násobně víc než informační hloubka XPS. Vzhledem k fázové separaci Co a  $\text{CeO}_x$  ve vzorku 9 před vyjmutím na vzduch můžeme předpokládat fázovou separaci Co/ $\text{CoO}_x$  a  $\text{CeO}_x$  i po vyjmutí na vzduch.



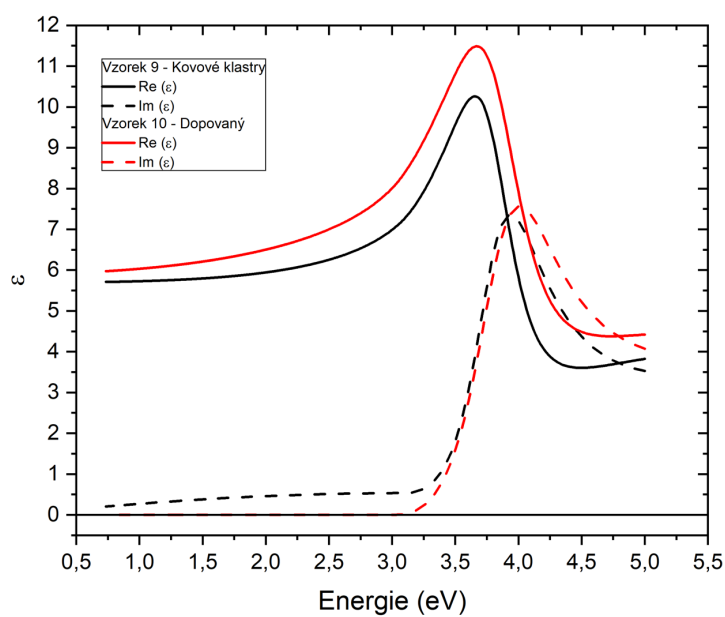
Obr. 32 Srovnání XPS spekter Co 2p vzorku 9 po přípravě vrstvy (černě) a po měření MO odezvy na atmosféře (červeně)

Na Obr. 33 můžeme pozorovat srovnání MO odezvy vzorků 9 a 10. Zřetelná je kvalitativní změna MO odezvy vzorku 9 oproti vzorku 10 v celém rozsahu energií.

Odezva vzorku 9 odpovídá MO odezvě kovového Co [61]. V objemu vrstvy tedy musí i po její povrchové oxidaci zůstat nezanedbatelné množství kovového Co, které není detekováno pomocí XPS.

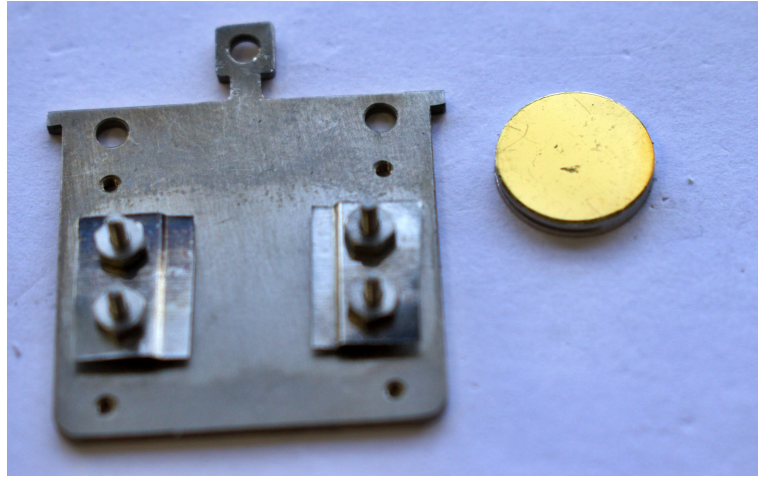


*Obr. 33 Spektrum MO stáčitivosti a vzorku 9 s koncentrací Co=19,7 %, ve kterém došlo k fázové separaci  $CeO_2+CoO$  (černě) a vzorku 10 s koncentrací Co=4,4 %, ve kterém je Co rozptýlen ve formě dopantu (červeně) a příslušných měření elipticity (přerušovanou čarou)*



*Obr. 34 Srovnání disperzních křivek pro vzorky 9 a 10. Plnou čarou jsou znázorněny reálné části dielektrické konstanty a přerušovanou čarou jsou znázorněny imaginární části dielektrické konstanty.*

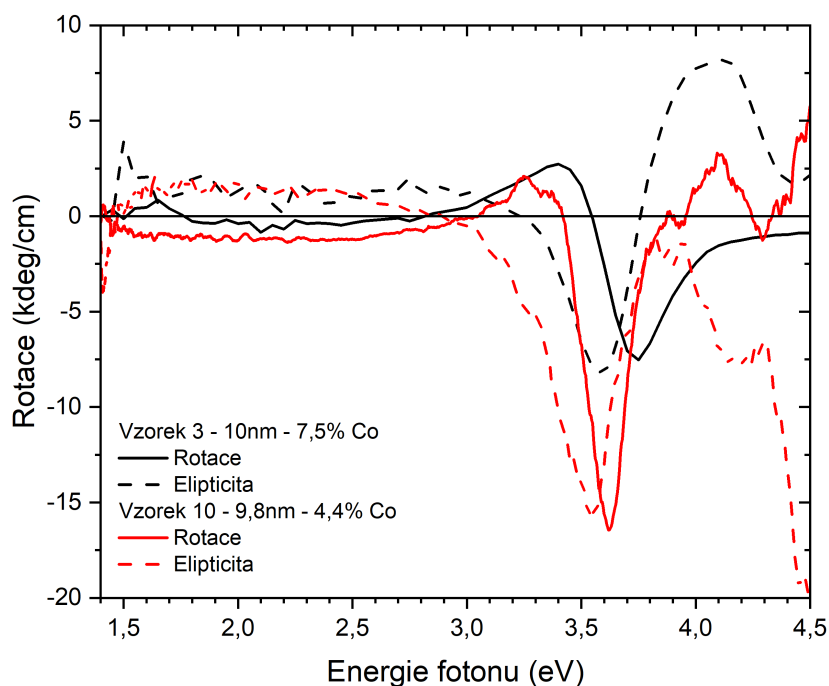
Pro vzorky 9 a 10 byla změřena elipsometrie, data k ní jsou vynesena na Obr. 34, což nám umožňuje pozorovat rozdíl absorpce v oblasti nižších energií. Můžeme pozorovat, že dopovaný vzorek 10 má v oblasti nižších energií zanedbatelnou absorpci, kdežto vzorek 9 s Co klastry a povrchovou vrstvou CoO vykazuje silnou absorpci kovového charakteru. Tato absorpce byla pozorovatelná pouhým okem a byla zdokumentována jako zbarvení vzorku ve viditelném světle na Obr. 35.



*Obr. 35 Fotodokumentace držák vzorku pro měření MO odezvy a substrát Pt(111) s vrstvou  $CeO_x+Co$ , s vrchní vrstvou  $CoO$ , v objemu kovový  $Co$ .*

## 6.3 Závislost MO odezvy vzorků CeO<sub>2</sub> s rozdílnými koncentracemi Co

Při vynesení křivek MO odezvy pro vzorky 3 a 10, tedy vzorků stejné tloušťky, ale rozdílné koncentrace Co, můžeme u vzorku 3 s vyšší koncentrací Co pozorovat posun píku MO odezvy k vyšším energiím. Jelikož ostatní parametry vrstev kromě koncentrace dopantu jsou shodné, přisuzujeme tuto rozdílnost dopování kobaltem. V literatuře popisující závislost optických vlastností Co dopovaného CeO<sub>x</sub> je popisováno zvětšování i zmenšování šířky zakázaného pásu s rostoucí koncentrací Co (kap. 1.1). Můžeme spekulovat, že posun k vyšším energiím s rostoucí koncentrací Co pozorovaný na Obr. 36 je vlastností epitaxních vrstev připravovaných v této práci. Kromě posunu píku v závislosti na koncentraci Co dochází k rozšíření píku, které vysvětlujeme rozšířenou absorpční hranou v důsledku větší hustoty defektních stavů Co dopantu uvnitř zakázaného pásu (kap. 1.1). Průběh obou křivek v oblasti nižších energií je kvalitativně velice podobný. Pozorovaný rozdíl může být způsoben offsetem měření.

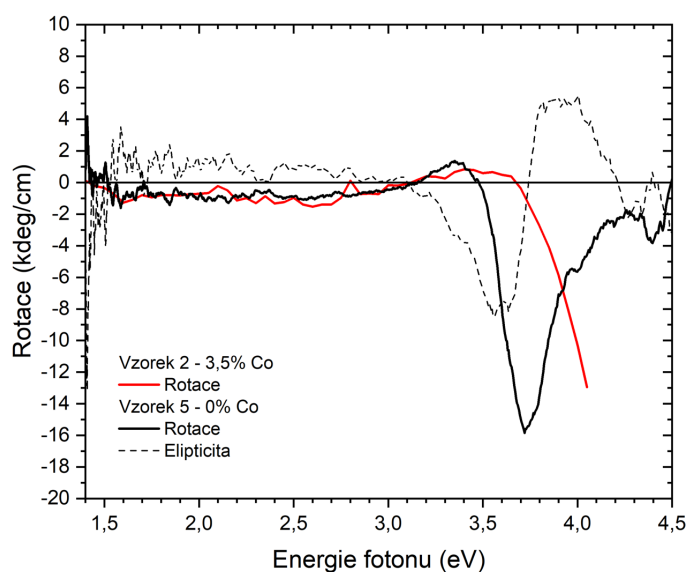


Obr. 36 Spektrum optické stáčitivosti vzorku 3 s koncentrací Co=7,5 % (černě) a vzorku 10 s koncentrací Co=4,4 % (červeně) a příslušných měření elipticity (přerušovanou čarou)

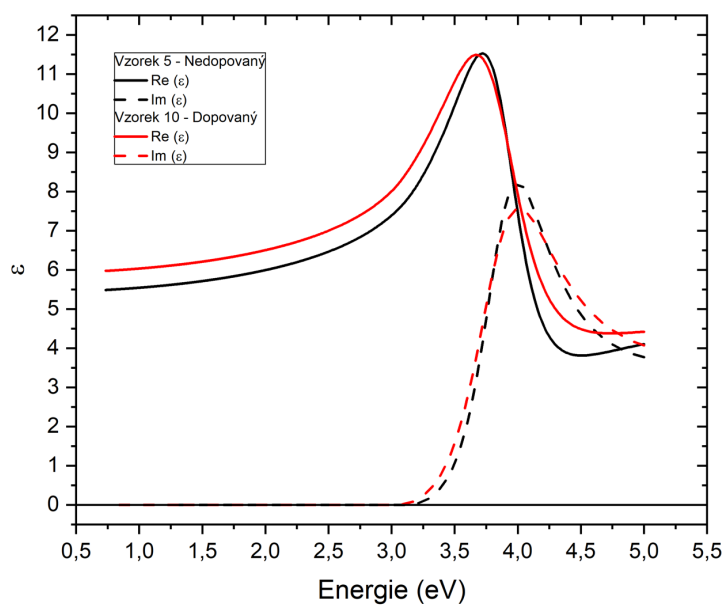
## 6.4 Studium MO aktivity $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ a $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2/\text{Pt}(111)$

Jako referenční byly v rámci diplomové práce připraveny také vzorky nedopovaného  $\text{CeO}_2$ , vzorek 5, a nedopovaného redukováného  $\text{CeO}_x$ , vzorek 6. Nejprve jsou srovnávány křivky MO odezvy vzorků 2 a 5, tedy MO odezvy dopované a nedopované vrstvy  $\text{CeO}_2$  stejné tloušťky. Na Obr. 37 jsou vynesena naměřená spektra pro vzorky 2 a 5. MO odezvy vzorků jsou v oblasti nižších energií prakticky totožné. Toto pozorování naznačuje, že MO aktivita vzorků v oblasti nižších energií není vázána na dopant Co, ale spíše na poruchové stavy společné vzorkům  $\text{CeO}_x$  dopovaným i nedopovaným. V úvahu přicházejí poruchy krystalové mřížky (šroubové dislokace (Obr. 23), a vliv rozhraní  $\text{CeO}_x/\text{Pt}$  (přenos náboje a vznik  $\text{Ce}^{3+}$ , kap. 1.1) Odezva v oblasti MO peaku je rozdílná. Dochází zde jak k posuvu píku dopované vrstvy k vyšším energiím, které je spojeno s Co dopováním, tak ke změně směrnice náběhu k maximu u vzorku 2, které je způsobeno Urbachovou hranou. V důsledku dopování dochází ke kontrakci krystalové mřížky a rozšíření zakázaného pásu.

Pro vzorek 2 nejsou k dispozici výsledky elipsometrie, proto jsou pro kvalitativní srovnání vyneseny disperzní křivky pro vzorky 5 a 10 (Obr. 38). Disperzní křivky dopovaného i nedopovaného vzorku jsou kvalitativně shodné, absorpce vzorků v oblasti nižších energií je zanedbatelná.



Obr. 37 Spektrum optické stáčitivosti vzorku 2 s koncentrací  $Co=3,5\%$  (Červeně) a vzorku 5 – čistého  $CeO_2$  (Černě) s příslušným měřením elipticity (přerušovanou čarou)



Obr. 38 Srovnání disperzních křivek pro vzorky 5 a 10. Plnou čarou jsou znázorněny reálné části dielektrické konstanty a přerušovanou čarou jsou znázorněny imaginární části dielektrické konstanty.

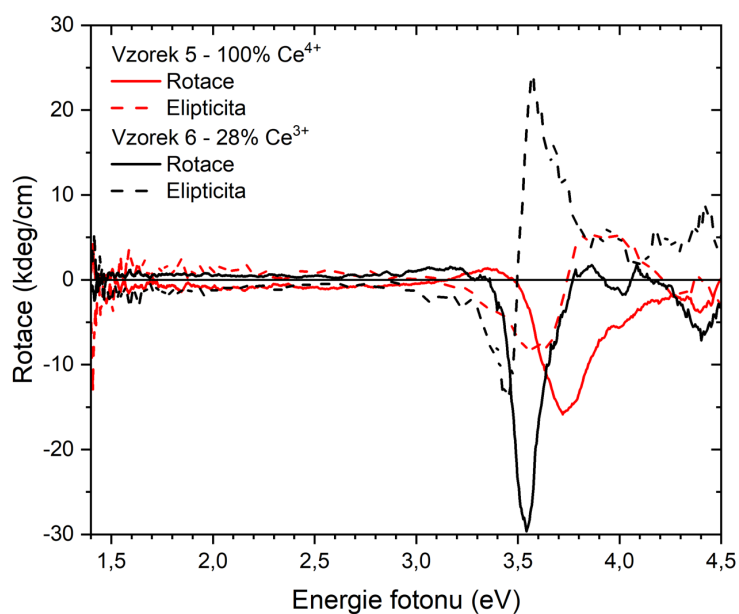


## 6.5 Studium MO aktivity oxidovaného a redukováného $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$

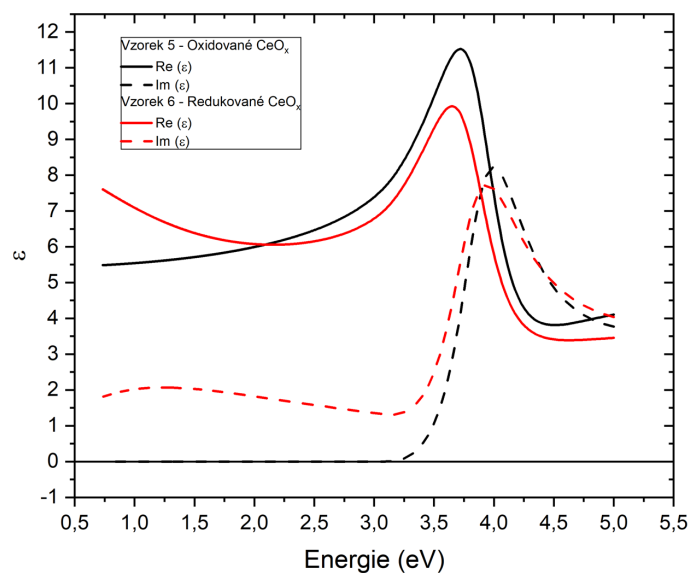
V návaznosti na měření MO odezvy nedopovaného oxidovaného vzorku 5 jsme provedli jeho následnou redukci, jejíž postup je popsán v 3.2. Redukce vzorku 6 přetrvala do značné míry i po vyjmutí vzorku na vzduch a bylo tedy možno uvažovat její vliv na MO odezvu vzorku. Na Obr. 39 jsou vynesena naměřená data MO odezvy pro vzorky 5 a 6. Na Obr. 40 jsou pak vyneseny příslušné disperzní křivky. V oblasti nižších energií můžeme pozorovat rozdílné chování mezi oxidovaným a redukováným vzorkem. Zatímco oxidovaný vzorek v této oblasti má nenulovou MO odezvu, redukováný vzorek má jako jediný z připravených vzorků v této oblasti odezvu nulovou. Maximum MO odezvy odpovídající přechodu z valenčního do vodivostního pásu je velmi ostré a tedy se téměř neprojevuje Urbachova hrana (kap. 1.1).

Vysvětlení tohoto pozorování může spočívat ve snížení hustoty krystalografických defektů ve vzorku  $\text{CeO}_x$  po jeho redukci přidáním kovového Ce a žíháním ve vakuu (kap. 3.2). U tohoto způsobu redukce tenkých vrstev  $\text{CeO}_x$  bylo dříve popsáno výrazné snížení hustoty povrchových krystalografických defektů. Při snížení hustoty krystalografických defektů a absenci Co dopantu klesá i hustota elektronických defektů uvnitř zakázaného pásu a elektronová struktura redukováného  $\text{CeO}_x$  blíží ideální struktuře. Zůstává zřejmý posuv píku MO aktivity redukováného vzorku vůči oxidovanému směrem k nižším energiím, který je způsoben rozpínáním krystalové mřížky během redukce a tedy následnou změnou šířky zakázaného pásu [62].

Redukovaný vzorek  $\text{CeO}_x$  vykazuje v elipsometrii výraznou absorpci v oblasti nižších energií (Obr. 40). Během redukce  $\text{CeO}_x$  dochází k posunu Fermiho meze, která se lokalizuje na stavech  $\text{Ce}^{3+} 4f$  uvnitř zakázaného pásu. Tím se otvírá excitace pro nižší energie fotonů ze stavů  $\text{Ce}^{3+} 4f$  do stavu  $\text{Ce}^{4+} 4f$ .



Obr. 39 Spektrum optické stáčitosti oxidovaného  $\text{CeO}_2$  (černě) a redukováného  $\text{CeO}_x$  (červeně) a jejich příslušných měření elipticity (přerušovanou čarou)



Obr. 40 Srovnání disperzních křivek vzorků 5 a 6. Plnou čarou jsou znázorněny reálné části dielektrického parametru a přerušovanou čarou jsou znázorněny imaginární části dielektrických parametrů.

## 7. Závěr

V této diplomové práci byla vytvořena a charakterizována řada ultratenkých epitaxních vrstev oxidu ceru dopovaného kobaltem, které se lišily koncentrací dopantu, tloušťkou vrstvy, chemickým stavem dopantu či oxidačním stavem ceru. U připravených vrstev byla provedena měření magneto-optické odezvy a měření elipsometrie. Elipsometrická měření umožnila pozorovat optickou absorpci studovaných vzorků, určení optické hrubosti povrchu a určení optické tloušťky studovaných vrstev. Měření optické stáčivosti umožnilo studium magneto-optické odezvy vzorků, jejíž trendy byly kvalitativně vysvětleny.

V oblasti nízkých energií fotonů (1.4–3.0 eV) byla MO aktivita přisouzena optickým přechodům z defektních stavů v zakázaném pásu  $\text{CeO}_x$  do vodivostního pásu. Na tuto odezvu měly vliv především tyto faktory:

- Množství defektních stavů v zakázaném pásu: tyto defekty jsou způsobeny dopováním Co, přítomností iontů  $\text{Ce}^{3+}$  a defekty krystalové mříže  $\text{CeO}_x$  (kap. 6.3, Obr. 36)
- Rozhraní: rozhraní substrátu Pt(111) a vrstvy oxidu ceru má kvalitativně odlišnou elektronovou strukturu (kap. 6.1, Obr. 31)
- Poloha Fermiho meze: při posuvu Fermiho meze směrem k valenčnímu pásu dochází k vyprazdňování některých defektních stavů v zakázaném pásu a tedy znemožnění některých přechodů, což má za následek snížení MO aktivity (kap. 6.5, Obr. 39)

V oblasti vyšších energií (3.0-4.5 eV) byla MO aktivita přisouzena přechodům z valenčního pásu do vodivostního pásu. Na tuto odezvu měly vliv především tyto faktory:

- Množství defektních stavů v zakázaném pásu a s ním spojená Urbachova hrana: rozšíření píku Mo aktivity a pokles jeho amplitudy (kap. 6.5, Obr. 39)
- Oxidační stav ceru: Při redukci dochází k expanzi krystalové mříže CeOx a snížení šířky zakázaného pásu (kap. 6.5, Obr. 39)
- Množství Co dopantu: s vyšším množstvím dochází ke kontrakci krystalové mříže a rozšíření zakázaného pásu (kap. 6.3, Obr. 37)
- Tloušťka vrstvy: se zmenšující se tloušťkou vrstvy je spojena zvětšující se kontrakce mříže a tedy rozšíření zakázaného pásu (kap. 6.1, Obr. 31)
- Rozhraní: rozhraní substrátu Pt(111) a vrstvy oxidu ceru má kvalitativně odlišnou elektronovou strukturu a tento rozdíl se výrazněji projevuje pro tenké vrstvy (kap. 6.1, Obr. 31)

Přítomnost kovových klastrů Co kvalitativně mění MO odezvu v celém měřeném rozsahu energií fotonů. MO odezva celé vrstvy odpovídá odezvě kovového Co.

Příprava tenkých epitaxních vrstev Co dopovaného oxidu kobaltu se v této diplomové práci prokázala jako flexibilní metoda umožňující do značné míry deterministicky konfigurovat MO aktivitu a optickou odezvu vzorků CeOx v různých pásmech optického spektra. Pro epitaxní tenké vrstvy specifická a pro magnetooptické aplikace perspektivní se jeví možnost kontroly MO aktivity vrstev v oblasti nízkých energií fotonů (1.4–3.0 eV) pomocí kontroly krystalografických defektů a možnost posunu maxima MO aktivity směrem k vyšším energiím pomocí kontrakce krystalové mříže CeOx.

Výhledově v návaznosti na tuto práci by bylo velmi zajímavé získat potvrzení ferromagnetického charakteru vzorků (RTFM), který je v této práci pro vzorky dopované Co pouze předpokládán na základě předchozích měření na vrstvách připravovaných pomocí metody PLD [9]. Určení ferromagnetického charakteru by se mělo týkat epitaxních vrstev dopovaného oxidu ceru a pro referenci i nedopovaných oxidovaných a redukovaných vrstev, které stejně jako dopované vrstvy vykazují MO aktivitu ve vnějším magnetickém poli. Dalším potenciálně zajímavým směrem výzkumu studia MO odezvy vrstev Co dopovaného  $\text{CeO}_x$  by byl přechod k vrstvám o větší tloušťce okolo 100nm. Pro takovéto vrstvy bude již zanedbatelný vliv rozhraní  $\text{CeO}_x$  a substrátu na MO odezvu. Pro výzkum vrstev s takovouto tloušťkou jsou však potřeba využít metody umožňující studium vlastností vrstev v jejich objemu. Takovými metodami jsou vysoce energetická foto-elektronová spektroskopie (HAXPS) a difrakce rentgenového záření (XRD). Z praktických důvodů přípravy takto silných vrstev již není možné používat metodu laboratorního PVD. Alternativou umožňující epitaxní růst ve větším měřítku je průmyslová implementace metody molekulárních svazků (MBE).

## 8. Seznam použité literatury

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*. 442 (2006) 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [2] B. Vodungbo, F. Vidal, Y. Zheng, M. Marangolo, D. Demaille, V.H. Etgens, J. Varalda, A.J.A. De Oliveira, F. Maccherozzi, G. Panaccione, Structural , magnetic and spectroscopic study of a diluted magnetic oxide : Co doped CeO<sub>2</sub> -  $\delta$ , (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/12/125222>.
- [3] K. Ackland, J.M.D. Coey, Room temperature magnetism in CeO<sub>2</sub>—A review, *Phys. Rep.* 746 (2018) 1–39. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2018.04.002>.
- [4] R. Leonard, S.X. Liu, Violet / blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates, 1647 (2005) 4–7.
- [5] K.I. Aoshima, N. Funabashi, K. MacHida, Y. Miyamoto, K. Kuga, T. Ishibashi, N. Shimidzu, F. Sato, Submicron magneto-optical spatial light modulation device for holographic displays driven by spin-polarized electrons, *IEEE/OSA J. Disp. Technol.* 6 (2010) 374–380. <https://doi.org/10.1109/JDT.2010.2058998>.
- [6] K. Aoshima, K. Machida, D. Kato, T. Mishina, K. Wada, Y.F. Cai, H. Kinjo, K. Kuga, H. Kikuchi, T. Ishibashi, N. Shimidzu, A magneto-optical spatial light modulator driven by spin transfer switching for 3D holography applications, *IEEE/OSA J. Disp. Technol.* 11 (2015) 129–135. <https://doi.org/10.1109/JDT.2014.2341243>.
- [7] K. Aoshima, H. Kinjo, K. Machida, D. Kato, K. Kuga, T. Ishibashi, H. Kikuchi, Active matrix magneto-optical spatial light modulator driven by spin-transfer-switching, *J. Disp. Technol.* 12 (2016) 1212–1217. <https://doi.org/10.1109/JDT.2016.2591061>.
- [8] B.Y.M.M. Waldrop, O.F.M.S. Law, M. Interesting, MORE THAN WILL SOON ABANDON ITS PURSUIT, (2016).
- [9] M. Veis, M. Kucera, M. Zahradnik, R. Antos, J. Mistrik, L. Bi, H. Kim, G.F. Dionne, C.A. Ross, Optical and magneto-optical properties of Co-doped CeO<sub>2</sub> d films in the 0.5 to 4 eV range, 142511 (2015) 0–3.
- [10] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, *Mod. Magneto-optics Magneto-optical Mater.* (1997). <https://doi.org/10.1887/075030362x>.

- [11] I.P. Kaminow, Optical integrated circuits: A personal perspective, *J. Light. Technol.* 26 (2008) 994–1004. <https://doi.org/10.1109/JLT.2008.922149>.
- [12] Y.P. Li, C.H. Henry, Silica-based optical integrated circuits, *IEE Proc. Optoelectron.* 143 (1996) 263–280. <https://doi.org/10.1049/ip-opt:19960840>.
- [13] A. Tiwari, V.M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, A. Gupta, Ferromagnetism in Co doped CeO<sub>2</sub>: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 2004–2007. <https://doi.org/10.1063/1.2193431>.
- [14] K.D. Schierbaum, Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt (111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS, *Surf. Sci.* 399 (1998) 29–38. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00808-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00808-X).
- [15] P. Luches, F. Pagliuca, S. Valeri, Structural and morphological modifications of thermally reduced cerium oxide ultrathin epitaxial films on Pt(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 18848–18857. <https://doi.org/10.1039/c4cp02723j>.
- [16] A. Tiwari, V.M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, A. Gupta, Ferromagnetism in Co doped CeO<sub>2</sub>: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 93–96. <https://doi.org/10.1063/1.2193431>.
- [17] J.M.D. Coey, Dilute magnetic oxides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.12.002>.
- [18] F. Dvořák, Studium tenkých vrstev oxidu ceru metodami rastrovací tunelové mikroskopie (STM) a spektroskopie (STS) Katedra fyziky povrchů a plazmatu, (2010) 1–47.
- [19] Y. Nishikawa, T. Yamaguchi, M. Yoshiki, H. Satake, N. Fukushima, Interfacial properties of single-crystalline CeO<sub>2</sub> high-*k* gate dielectrics directly grown on Si (111), *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4386–4388. <https://doi.org/10.1063/1.1526169>.
- [20] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson, B.I. Lundqvist, Electronic, bonding, and optical properties of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from first principles, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 64 (2001) 1151081–1151089. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.115108>.
- [21] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing materials, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 38 (1996) 439–520.

<https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.

- [22] D.R. Mullins, S.H. Overbury, D.R. Huntley, Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces, *Surf. Sci.* 409 (1998) 307–319. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00257-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00257-X).
- [23] D.R. Mullins, P. V. Radulovic, S.H. Overbury, Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111), *Surf. Sci.* 429 (1999) 186–198. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00369-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00369-6).
- [24] P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, S. Kennou, Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 68 (2003) 1–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035104>.
- [25] L. Sun, D. Marrocchelli, B. Yildiz, Edge dislocation slows down oxide ion diffusion in doped CeO<sub>2</sub> by segregation of charged defects, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms7294>.
- [26] V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín, Epitaxial cubic Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films via Ce-CeO<sub>2</sub> interfacial reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 866–871. <https://doi.org/10.1021/jz400187j>.
- [27] P. Luches, L. Giordano, V. Grillo, G.C. Gazzadi, S. Prada, M. Campanini, G. Bertoni, C. Magen, F. Pagliuca, G. Pacchioni, S. Valeri, Atomic Scale Structure and Reduction of Cerium Oxide at the Interface with Platinum, *Adv. Mater. Interfaces.* 2 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1002/admi.201500375>.
- [28] P. Luches, S. Valeri, Structure, morphology and reducibility of epitaxial cerium oxide ultrathin films and nanostructures, *Materials (Basel).* 8 (2015) 5818–5833. <https://doi.org/10.3390/ma8095278>.
- [29] K. Mašek, J. Beran, V. Matolín, RHEED study of the growth of cerium oxide on Cu(1 1 1), *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.014>.
- [30] C. Spiel, P. Blaha, Y. Suchorski, K. Schwarz, G. Rupprechter, CeO<sub>2</sub>/Pt(111) interface studied using first-principles density functional theory calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045412>.
- [31] G.E. Murgida, V. Vildosola, V. Ferrari, A.M. Llois, Charge localization in Co-



- doped ceria with oxygen vacancies, *Solid State Commun.* 152 (2012) 368–371. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.12.010>.
- [32] V. Ferrari, A.M. Llois, V. Vildosola, Co-doped ceria: tendency towards ferromagnetism driven by oxygen vacancies, (2010). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/27/276002>.
- [33] Y.Q. Song, H.W. Zhang, Q.Y. Wen, L. Peng, J.Q. Xiao, Direct evidence of oxygen vacancy mediated ferromagnetism of Co doped CeO<sub>2</sub> thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/25/255210>.
- [34] V. Ferrari, A.M. Llois, V. Vildosola, Co-doped ceria: Tendency towards ferromagnetism driven by oxygen vacancies, *J. Phys. Condens. Matter.* 22 (2010). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/27/276002>.
- [35] L.R. Shah, B. Ali, H. Zhu, W.G. Wang, Y.Q. Song, H.W. Zhang, S.I. Shah, J.Q. Xiao, Detailed study on the role of oxygen vacancies in structural, magnetic and transport behavior of magnetic insulator: Co – CeO<sub>2</sub>, (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/48/486004>.
- [36] A.A. Ansari, J. Labis, M. Alam, S.M. Ramay, N. Ahmad, A. Mahmood, Effect of cobalt doping on structural, optical and redox properties cerium oxide nanoparticles, *Phase Transitions.* 89 (2016) 261–272. <https://doi.org/10.1080/01411594.2015.1116532>.
- [37] T.S. Wu, Y.W. Chen, S.C. Weng, C.N. Lin, C.H. Lai, Y.J. Huang, H.T. Jeng, S.L. Chang, Y.L. Soo, Dramatic band gap reduction incurred by dopant coordination rearrangement in Co-doped nanocrystals of CeO<sub>2</sub>, *Sci. Rep.* 7 (2017) 2–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05046-0>.
- [38] P.S. Bagus, C.J. Nelin, Y. Al-Salik, E.S. Ilton, H. Idriss, Multiplet splitting for the XPS of heavy elements: Dependence on oxidation state, *Surf. Sci.* 643 (2016) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.06.002>.
- [39] Y. Lykhach, S.M. Kozlov, T. Skála, A. Tovt, V. Stetsovych, N. Tsud, F. Dvořák, V. Johánek, A. Neitzel, J. Mysliveček, S. Fabris, V. Matolín, K.M. Neyman, J. Libuda, Counting electrons on supported nanoparticles, *Nat. Mater.* 15 (2016) 284–288. <https://doi.org/10.1038/nmat4500>.
- [40] V. Johánek, Přednáška KFPP - NEVF113, (n.d.).
- [41] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation, *Surf.*

- Interface Anal. 35 (2003) 268–275. <https://doi.org/10.1002/sia.1526>.
- [42] A. Witko, Handbook of ellipsometry, 2003.
- [43] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical Properties of Crystalline semicond, Phys. Rev. B. 38 (1988) 1865–1874. <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.38.1865>.
- [44] T. Nakamura, T. Moriyama, N. Nabatova-Gabain, S. Adachi, Emission decay rate of a light emitter on thin metal films, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014). <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.045201>.
- [45] O.S. Heavens, S.F. Singer, Optical Properties of Thin Solid Films, Phys. Today. 9 (1956) 24–26. <https://doi.org/10.1063/1.3059910>.
- [46] G. Balakrishnan, S.T. Sundari, P. Kuppusami, P.C. Mohan, M.P. Srinivasan, E. Mohandas, V. Ganesan, D. Sastikumar, A study of microstructural and optical properties of nanocrystalline ceria thin films prepared by pulsed laser deposition, Thin Solid Films. 519 (2011) 2520–2526. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.013>.
- [47] S. Vandendriessche, V.K. Valev, T. Verbiest, Faraday rotation and its dispersion in the visible region for saturated organic liquids, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 1860–1864. <https://doi.org/10.1039/c2cp23311h>.
- [48] M. Mansuripur, The Faraday Effect, Opt. Photonics News. 10 (1999) 32. <https://doi.org/10.1364/opn.10.11.000032>.
- [49] T. Yokoyama, T. Nakagawa, Y. Takagi, Magnetic circular dichroism for surface and thin film magnetism: Measurement techniques and surface chemical applications, 2008. <https://doi.org/10.1080/01442350802127608>.
- [50] P. Weinberger, John Kerr and his effects found in 1877 and 1878, Philos. Mag. Lett. 88 (2008) 897–907. <https://doi.org/10.1080/09500830802526604>.
- [51] W.K. Tse, A.H. MacDonald, Giant magneto-optical kerr effect and universal faraday effect in thin-film topological insulators, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.057401>.
- [52] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, Zeitschrift Für Phys. 155 (1959) 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>.
- [53] Www.thinkSRS.com, QCM100- Quartz Crystal Microbalance Theory and Calibration The QCM oscillator, Appl. Note. 9040 (2010).

www.thinkSRS.com.

- [54] M. Ronoský, Highly ordered cobalt oxide thin films for model catalysis, (2020).
- [55] T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, V. Matolín, Ordered phases of reduced ceria as epitaxial films on Cu(111), *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 357–365. <https://doi.org/10.1021/jp409220p>.
- [56] M. Henzler, LEED studies of surface imperfections, *Appl. Surf. Sci.* 11–12 (1982) 450–469. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(82\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(82)90092-7).
- [57] F. Dvořák, O. Stetsovych, M. Steger, E. Cherradi, I. Matolínová, N. Tsud, M. Škoda, T. Skála, J. Mysliveček, V. Matolín, Adjusting morphology and surface reduction of CeO<sub>2</sub>(111) thin films on Cu(111), *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 7496–7503. <https://doi.org/10.1021/jp1121646>.
- [58] T. Skála, F. Šutara, K.C. Prince, V. Matolín, Cerium oxide stoichiometry alteration via Sn deposition: Influence of temperature, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 169 (2009) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2008.10.003>.
- [59] J. Fester, Z. Sun, J. Rodríguez-Fernández, A. Walton, J. V. Lauritsen, Phase Transitions of Cobalt Oxide Bilayers on Au(111) and Pt(111): The Role of Edge Sites and Substrate Interactions, *J. Phys. Chem. B.* 122 (2018) 561–571. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04944>.
- [60] C.D. Wagner, L.E. Davis, M. V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211–225. <https://doi.org/10.1002/sia.740030506>.
- [61] S. Visnovsky, M. Nyvlt, V. Parizek, P. Kielar, V. Prosser, R. Krishnan, Magneto-Optical Studies of Pt/Co Multilayers and Pt-Co Alloy Thin Films, *IEEE Trans. Magn.* 29 (1993) 3390–3392. <https://doi.org/10.1109/20.280824>.
- [62] T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, V. Matolín, Ordered phases of reduced ceria as epitaxial films on Cu(111), *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 5058–5059. <https://doi.org/10.1021/jp412439b>.

## 9. Seznam použitých zkratek

- MO – Magneto-optická
- XPS – Rentgenová foto-elektronová spektroskopie (z anglického X-ray photoelectron spectroscopy)
- LEED – Difrakce nízko-energetických elektronů (z anglického Low energy electron diffraction)
- STM – Skenovací tunelový mikroskop
- RT-FM – Ferromagnetismus za pokojové teploty (z anglického Room temperature ferromagnetism)
- DMO – Zředěný magnetický oxid (z anglického dilute magnetic oxide)
- PLD – Pulsní laserová depozice
- PVD – Elektronové vakuové napařování (z anglického Physical vapor deposition)
- AOM – Akusticko-optický modulátor
- SLM – Prostorový světelný modulátor
- SQUID – Magnetometrická metoda (z anglického Superconducting quantum interference device)
- AGF – Magnetometrická metoda (z anglického Altering gradient force)
  
- VO – Kyslíková vakance (z anglického Oxygen vacancy)
- NN – Nejbližší sused (z anglického Nearest neighbour)
- NNN – Druhý nejbližší sused (z anglického Next nearest neighbour)
- DOS – Hustota elektronových stavů (z anglického Density of states)
- ML – Monovrstva (z anglického monolayer)
- CCD – Zařízení vázaného náboje (z anglického Charge coupled device)
- UHV – Ultra vysoké vakuum (z anglického Ultra high vacuum)
- QCM – Křemíkové mikrováhy (z anglického Quartz crystal microbalance)
- RT – Pokojová teplota (z anglického Room temperature)
- KFPP – Katedra fyziky povrchů a plazmatu
- VB – Valenční pás (z anglického Valence band)

- CB – Vodivostní pás (z anglického Conduction band)

## 10. Seznam obrázků

Obr. 1 Krystalografická struktura stechiometrického CeO <sub>2</sub> . Převzato z [3].....	5
Obr. 2 Hustota elektronových stavů (DOS) vypočítaná pro rozhraní substrátu Pt(111) a CeO <sub>2</sub> . Modře jsou vyznačeny stavy volného substrátu platiny, červeně stavy neadsorbovaného oxidu ceru. Červené DOS byly posunuty o 0,65eV k nižším energiím, aby docházelo k překryvu jejich Ce 4f píku s Ce 4f píkem celkové hustoty elektronových stavů rozhraní. Fermiho mez znázorněna plnou čarou. Převzato z [29]. .....	6
Obr. 3 Předpokládaná krystalová struktura CeO <sub>2</sub> dopovaného Co, pro koncentraci Co 6,25%. Modré koule značí kobalt, červené kyslík a zelené cer. Převzato z [30] .....	7
Obr. 4 Hustota elektronových stavů (DOS) vypočítaná pro oxid ceru substitučně dopovaného 6,25% kobaltu. Modře jsou zvýrazněny stavy, ke kterým přispívá kobalt a oranžově stavy, ke kterým přispívají ionty Ce <sup>3+</sup> vzniklé kobaltovým dopováním. Fermiho mez je znázorněna přerušovanou čarou. Převzato z [30]......	8
Obr. 5 Vybavení laboratoře MFF KFPP, aparatura je vybavena skenovacím tunelovým mikroskopem STM, foto-elektronovou spektroskopií XPS, difrakcí nízkenergetických elektronů LEED, hmotnostním analyzátozem umožňujícím teplotně programovanou desorpci TPD, dvěma zdroji kovových par (PVD) k přípravě vzorků a zdrojem energetických iontů umožňující iontový bombard.....	10
Obr. 6 Energetický diagram fotoemise pro systém vzorku spojeného s analyzátozem.....	12
Obr. 7 Schématické znázornění metody XPS .....	13
Obr. 8 XPS spektrum vnitřní hladiny Ce 3d znázorňující multiplet splitting, hladina 3d by dala vzniknout dubletu, ale v důsledku interakcí finálního stavu je dublet dvakrát rozštěpen .....	15
Obr. 9 XPS spektrum tenkovrstvého systému oxidu ceru dopovaného kobaltem na substrátu Pt(111).....	16
Obr. 10 XPS spektra vnitřní hladiny Pt 4f čistého platinového substrátu a platinového substrátu s připravenou vrstvou .....	19
Obr. 11 Zjednodušený energetický diagram systému hrot, vzorek, mezi kterými je přivedeno napětí V .....	20

Obr. 12 Zjednodušené schéma zapojení STM znázorňující interakci mezi hrotem a vzorkem .....	21
Obr. 13 Zjednodušené schéma reprezentující upořádání u metody LEED ..	22
Obr. 14 Schéma Ewaldovy konstrukce, dopadající elektron $\mathbf{k}_i$ , difraktovaný elektron $\mathbf{k}_s$ a vektor reciproké mříže $\mathbf{G}$ , reciproká mříž reálného rovinného povrchu je reprezentována modrými „tyčemi“ .....	23
Obr. 15 Zjednodušené schéma uspořádání u metody spektroskopické elipsometrie .....	26
Obr. 16 Zjednodušené schéma uspořádání měření Kerrova jevu .....	30
Obr. 17 Teplotní profil žíhání Pt(111) substrátu .....	32
Obr. 18 Zjednodušené schéma uspořádání přípravy tenkých vrstev pomocí PVD.....	33
Obr. 19 Vzorové spektrum srovnávající oxidovaný a parciálně redukovaný oxid ceru.....	35
Obr. 20 Ilustrační obrázek znázorňující pík O 1s oxidu ceru před a po redukcii. ....	35
Obr. 21 Obrázky pořízené metodou LEED při energiích dopadajících elektronů 40, 105 a 225 eV. ....	37
Obr. 22 STM obrázky povrchu tenké vrstvy CeO <sub>2</sub> +CoO, kde koncentrace kobaltu je přibližně 4% .....	38
Obr. 23 Fit píku oxidu ceru a fit jednotlivých oxidačních stavů Ce <sup>3</sup> (Červeně) <sup>+</sup> a Ce <sup>4+</sup> (Modře) s odečteným shirleyovo pozadím .....	39
Obr. 24 Ukázka problému určení plochy Co píku za použití Al a Mg anody41	
Obr. 25 Ukázka fitu píku Co 2p <sub>3/2</sub> za použití dvou Voightových píků a shirley pozadí.....	41
Obr. 26 Srovnání fitu píku Ce 3d a fitu Co 2p sloužící k určování koncentrace kobaltu ve vrstvě.....	42
Obr. 27 Naměřené hodnoty Psi a Delta při měření elipsometrie pro různé úhly u vzorku 10 a fity naměřených hodnot pomocí spřažených Tauc-Lorentzových oscilátorů. ....	44
Obr. 28 Výsledné hodnoty reálné a imaginární části diagonální složky permitivity vzorku 10. ....	45

Obr. 29 Vzorová křivka měření MO odezvy studovaného systému. Plnou čarou je vynesena rotace roviny polarizace a přerušovanou čarou vynesena elipticita detekovaného signálu. ....	46
Obr. 30 Spektrum optické stáčivosti tří vrstev různé tloušťky se stejnou koncentrací Co 3% a modelové křivky popisující závislost MO odezvy na tloušťce na tloušťce vrstvy. ....	47
Obr. 31 Srovnání XPS spekter Co 2p vzorku po přípravě vrstvy(černě) a po měření MO odezvy na atmosféře (červeně) .....	48
Obr. 32 Spektrum optické stáčivosti CeO <sub>2</sub> +CoO s koncentrací Co=19,7 % (černě) a CeO <sub>2</sub> +CoO s koncentrací Co=4,4 % (červeně) a jejich příslušných měření elipticity (přerušovanou čarou) .....	49
Obr. 33 Srovnání disperzních křivek pro vzorky 9 a 10. Plnou čarou jsou znázorněny reálné části dielektrické konstanty a přerušovanou čarou jsou znázorněny imaginární části dielektrické konstanty. ....	50
Obr. 34 Fotodokumentace držák vzorku pro měření MO odezvy a substrát Pt(111) s vrstvou CeO <sub>x</sub> +Co, svrchní vrstva CoO, v objemu kovový Co. ....	51
Obr. 35 Spektrum optické stáčivosti CeO <sub>2</sub> +CoO s koncentrací Co=7,5 % (černě) a CeO <sub>2</sub> +CoO s koncentrací Co=4,4 % (červeně) a jejich příslušných měření elipticity (přerušovanou čarou) .....	52
Obr. 36 Spektrum optické stáčivosti CeO <sub>2</sub> +CoO s koncentrací Co=3,5 % (Červeně) a CeO <sub>2</sub> (Černě) s jeho příslušným měřením elipticity (přerušovanou čarou) .....	54
Obr. 37 Srovnání disperzních křivek pro vzorky 5 a 10. Plnou čarou jsou znázorněny reálné části dielektrické konstanty a přerušovanou čarou jsou znázorněny imaginární části dielektrické konstanty. ....	54
Obr. 39 Spektrum optické stáčivosti oxidovaného CeO <sub>2</sub> (černě) a redukováného CeO <sub>x</sub> (červeně) a jejich příslušných měření elipticity (přerušovanou čarou) .....	56
Obr. 40 Srovnání disperzních křivek vzorků 5 a 6. Plnou čarou jsou znázorněny reálné části dielektrického parametru a přerušovanou čarou jsou znázorněny imaginární části dielektrických parametrů. ....	56