

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Jan Beran

## **Studium struktury modelových systémů kov-CeO<sub>2</sub>/Cu (111) metodou RHEED**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

Studijní program: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

2010

Děkuji Doc. Maškovi za téma diplomové práce, za pomoc při zpracování a interpretaci dat i za vedení během mého studia. Také bych chtěl poděkovat všem, kteří mi pomáhali při měření a studiu, poskytovali konzultace a díky kterým jsem mohl napsat tuto práci.

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

V Praze dne 30. 4. 2010

Bc. Jan Beran

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b>	<b>8</b>
2.1	Elektronová difrakce, RHEED .....	8
2.2	Fotoelektronová spektroskopie, XPS .....	16
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>21</b>
3.1	Metody přípravy vzorků .....	21
3.1.1	Iontový bombard .....	21
3.1.2	Ohřev v UHV .....	22
3.1.3	Vakuové napařování .....	22
3.2	Aparatura RHEED .....	23
<b>4</b>	<b>Výsledky</b>	<b>25</b>
4.1	Studium epitaxních vrstev CeO <sub>2</sub> /Cu (111) .....	26
4.1.1	Růst vrstev za stálé teploty .....	26
4.1.2	Růst vrstvy s gradientem teploty .....	31
4.2	Studium růstu paládia na CeO <sub>2</sub> (111) .....	36
4.2.1	Růst ostrůvků Pd .....	36
4.2.2	Teplotní stabilita systému Pd/CeO <sub>2</sub> (111) .....	40
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>Použitá literatura</b>	<b>45</b>

**Název práce:** Studium struktury modelových systémů kov-CeO<sub>2</sub>/Cu (111) metodou RHEED

**Autor:** Bc. Jan Beran

**Katedra:** Katedra fyziky povrchů a plazmatu

**Vedoucí bakalářské práce:** Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

**e-mail vedoucího:** karel.masek@mff.cuni.cz

**Abstrakt:** Oxid ceru byl deponován vakuovým reaktivním napařováním na povrch monokrystalu mědi (111) v kyslíkové atmosféře při konstantních teplotách 25°C, 300°C a 450°C a při rostoucí teplotě od 25 do 450°C. Ve všech případech byl pozorován epitaxní růst oxidu ceru s rovinou (111) rovnoběžnou se substrátem. Mřížový parametr oxidu během depozice postupně rostl až na hodnotu 5,31 Å. Při depozici s rostoucí teplotou začaly navíc vznikat 3D domény se čtyřčetnou symetrií a s epitaxní rovinou (100) rovnoběžnou se substrátem. Mřížový parametr těchto domén měl hodnotu 5,36 Å ve směru rovnoběžném s povrchem. Tyto domény byly pozorované rovněž pomocí STM.

Depozice paládia vedla k růstu epitaxních ostrůvků s rovinou (111) rovnoběžnou se substrátem a k částečné redukci oxidu ceru způsobené interakcí mezi atomy paládia a kyslíku s následným vznikem fáze PdO na rozhraní ostrůvek - oxid. Další redukce vrstvy oxidu ceru byla pozorována při ohřevu na 300°C. Při ohřevech na vyšší teplotu pak docházelo ke koalescenci ostrůvků paládia a tepelnému rozkladu oxidu paládia.

**Klíčová slova:** RHEED, XPS, epitaxe, Cu (111), oxid ceru, paládium

**Title:** Structural study of metal-CeO<sub>2</sub>/Cu (111) model system by RHEED

**Author:** Bc. Jan Beran

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

**Supervisor:** Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

**Supervisor's e-mail:** karel.masek@mff.cuni.cz

**Abstract:** The cerium oxide was deposited by reactive vacuum evaporation on the (111) surface of copper single-crystal in oxygen atmosphere at constant substrate temperatures of 25°C, 300°C and 450°C and at increasing temperature from 25°C to 450°C. In each case, the cerium oxide grew epitaxially with the (111) plane parallel to the substrate. The lattice parameter of the oxide increased up to the value of 5,28 Å during the deposition. At increasing temperature the growth of additional three-dimensional domains with tetrafold symmetry and (100) plane parallel to the surface was observed. Lattice parameter of these domains exhibited the value of 5,36 Å in the direction parallel to the surface. These domains were also observed by STM.

The palladium grew on the cerium oxide surface in form of epitaxial islands having (111) epitaxial plane parallel to the substrate surface. The palladium deposition resulted in the partial reduction of the oxide layer. The reduction was caused by the interaction of the palladium and oxygen atoms leading to the formation of PdO phase. This feature became more pronounced during annealing at 300°C. Annealing at higher temperatures led to coalescence of the palladium islands and thermal induced decomposition of the palladium oxide.

**Key Words:** RHEED, XPS, epitaxy, Cu (111), cerium oxide, palladium

## Kapitola 1

# Úvod

Fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů pevných látek nabývají v posledních desetiletích na stále větším významu v mnoha technologických a výzkumných oborech. Jednou z těchto látek je i oxid ceru, moderní materiál s řadou zajímavých a užitečných chemických a fyzikálních vlastností s širokým využitím v průmyslu. Používá se v otěruvzdorných, antikoročních a antireflexních vrstvách, v samočisticích troubách a slouží jako substrát pro růst supravodivých vrstev [1]. Jako nejzajímavější, a zřejmě nejperspektivnější, vlastnost oxidu ceru se jeví jeho schopnost sloužit jako zásobník kyslíku (ang. Oxygen Storage Capacity), která se dá vyjádřit následující rovnicí:



Tato reverzibilní reakce, s relativně nízkou aktivační energií, předurčuje oxid ceru jako katalyzátor redoxních reakcí. V automobilovém průmyslu tak nachází použití při sledování poměru směsi kyslík/palivo nebo pro oxidaci CO a redukcí NO<sub>x</sub> v palivových splodinách, a to i za nízkých teplot těsně po nastartování motoru. Aktivními místy pro tyto reakce jsou kyslíkové vakance na povrchu oxidu. Jedná se o částečně redukované atomy Ce<sup>3+</sup>, tedy defekty v krystalové mříži CeO<sub>2</sub>. V mříži oxidu ceru se postupně střídají roviny ceru a kyslíku, čímž je umožněn snadný transport atomů kyslíku krystalem. Cer se ale dá snadno oxidovat zpět do stavu Ce<sup>4+</sup>.



Obr. 1.1 – Oxid ceru CeO<sub>2</sub>

Kyslíková kapacita se dá ovlivnit postupem přípravy katalyzátoru, zejména přidáním příměsí. Jednou z důležitých skupin těchto

příměsí jsou další oxidy jako třeba  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$ , tedy materiály, které se často používají jako substráty katalyzátorů. Jejich interakce s cerem může změnit povrchovou strukturu a chemicky ovlivnit kyslíkovou kapacitu. Silnější vzájemná interakce může vést ke vzniku směsných oxidů (např. Sn-Ce-O), které vykazují větší katalytickou aktivitu než jednotlivé oxidy [2]. Tyto směsné oxidy se dají připravit i samotnou depozicí kovu (Sn, Ga) na povrch oxidu ceru.

Druhou důležitou skupinou příměsí jsou přechodové kovy (Pt, Pd, Au). Tyto prvky, hojně používané v katalýze, se často deponují na povrchy oxidů, kde tvoří ostrůvky nanometrových rozměrů. Na katalyticky aktivních substrátech tyto kovy tvoří adsorpční pozice pro reaktanty a zdatelně tak zvyšují katalytickou aktivitu systému.

Jedním z nejpoužívanějších katalytických kovů je paládium. Typickou reakcí, využívající vlastností tohoto kovu, je oxidace oxidu uhelnatého na povrchu systému Pd/CeO<sub>2</sub>. Paládium je typickým zástupcem přechodových kovů, na jejichž povrchu snadno adsorbují molekuly CO. Oxid ceru dodává do reakce potřebný kyslík [3,4]. Systém paládium/oxid ceru se dá použít i v dalších reakcích, například reformace metanu a jeho spalování [5,6], hydrogendetchlorinace chlorbenzenu [7], rozklad metanolu a etanolu [8], nebo redukce NO<sub>x</sub> [9].

Katalytické chemické reakce probíhají na povrchu vzorku, proto je potřeba mít co největší efektivní plochu katalyzátoru. Naproti tomu, některé používané kovy (Pd, Pt, Au) jsou poměrně drahé, a je tudíž žádoucí maximalizovat poměr plochy vůči objemu, což vede ke snížení ceny katalyzátoru. V praxi se tedy v katalýze používají nanoprášky, s aktivním povrchem až 1m<sup>2</sup>/g. Obecně má vliv na aktivitu katalyzátoru mnoho faktorů, ať už je to velikost aktivního povrchu, krystalová struktura, chemický stav nebo postup přípravy. Nanoprášky jsou příliš složitým systémem na to, aby se na něm daly studovat všechny tyto zákonitosti. Pro výzkum katalyzátorů, a nejenom jich, se proto používají modelové systémy s dobře definovanou strukturou i podmínkami růstu. V našem případě se jedná o epitaxní vrstvy, tedy monokrystalické vrstvy o tloušťce několika nanometrů. Na takovém vzorku je potom možné oddělit vliv jednotlivých parametrů na jeho katalytické vlastnosti.

Epitaxní vrstvy oxidu ceru se v principu dají připravit dvěma způsoby. První je oxidace kovového monokrystalu ceru ve vakuu. Problémem tohoto postupu je v manipulaci se samotným vzorkem. Kovový cer je vysoce reaktivní a na vzduchu se rychle přeměňuje na oxid. Během krátké doby se doslova rozpadne na prach. Proto je nutné ho přechovávat v argonové atmosféře. Druhým možným postupem je příprava epitaxní vrstvy na jiném materiálu reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře.

Dobře definované epitaxní vrstvy oxidu ceru se dají připravit na površích Ru (0001) [10], Pt (111) [11], Pd (111) [12], Rh (111) [13] nebo na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14]. Epitaxní vrstvy se ale dají vytvořit i na povrchu Cu (111) [15]. Měď je materiál relativně dostupnější a levnější, než předešlé. Navíc, oxid ceru smíchaný s malým množstvím oxidu mědi, vykazuje až několikanásobně větší katalytickou aktivitu při oxidaci CO [16]. Tato metoda přípravy vrstev oxidu ceru je používána i na našem pracovišti.

Povrch pevných látek, na kterém probíhají právě katalytické reakce, se může svými vlastnostmi výrazně lišit od jejich objemu. Modelové systémy katalyzátorů (a nejenom jich) jsou proto zkoumány metodami analýzy povrchů. Jsou to metody s dostatečnou povrchovou citlivostí (několik nanometrů až jedna monovrstva), jimiž se dá zjistit složení, struktura i chemický stav povrchu. Patří mezi ně i metoda RHEED (Reflecting High Energy Electron Diffraction) – difrakce rychlých odražených elektronů. Tato metoda, jejíž princip je znám už od třicátých let, byla po dlouhou dobu v ústraní metody LEED (Low Energy Electron Diffraction). V posledních dvaceti letech ale zažívá velký rozvoj, a to jak ve vědě, tak i v průmyslu, hlavně díky svému experimentálnímu uspořádání. Metoda RHEED byla v této práci použita pro krystalografický popis vrstev  $\text{CeO}_2$ , připravených různým způsobem, a systému Pd/ $\text{CeO}_2$  (111). Chemický stav těchto vzorků je dále charakterizován metodou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), která je v současnosti asi nejpoužívanější metodou fotoelektronové spektroskopie. V této diplomové práci je metoda XPS použita ke zkoumání vlivu deponovaného paládia na oxidační stav oxidu ceru a jeho teplotní stabilitu.

Metody elektronové difrakce a spektroskopie sice dávají mnoho informací o stavu zkoumaného systému, ale ne o tom, jak systém doopravdy vypadá. Nedokáží totiž poskytnout přímé reálné zobrazení morfologie povrchu. Pro charakterizaci systému je tedy vhodné použít některou z metod řádkovací mikroskopie jako AFM (Atomic Force Microscopy) nebo STM (Scanning Tunneling Microscopy). Výzkum oxidu ceru na naší katedře probíhá i těmito metodami.

Výsledky této práce jsou členěny do dvou částí. V první podkapitole jsou prezentovány výsledky studia růstu epitaxních vrstev  $\text{CeO}_2$  na povrchu Cu (111) za různých podmínek. V druhé podkapitole jsou obsaženy výsledky studia růstu ostrůvků paládia na povrchu tohoto systému, opět za různých podmínek.

Cílem práce je detailně popsat krystalografickou strukturu katalytického systému Pd/ $\text{CeO}_2$ /Cu (111), a osvětlit některé problémy spojené především s počátečními fázemi růstu vrstev oxidu ceru.

## Kapitola 2

# Teoretická část

V této části diplomové práce jsou rozebrány analytické metody použité při sběru dat. Jedná se o metody elektronové difrakce a fotoelektronové spektroskopie. Uvedeny jsou jak jejich teoretické základy, tak postupy zpracování získaných dat.

## 2.1 Elektronová difrakce, RHEED

Difrakce je jev, který v sobě spojuje ohybové a interferenční vlastnosti vlnění. V běžném životě je pozorovatelná ve světle, ale i třeba na vodní hladině. Ve fyzice pevných látek se rentgenová difrakce používá pro studium krystalů od počátku dvacátého století. Tato metoda je ale objemová. Ve fyzice povrchů, se proto používá spíše difrakce elektronová.

Podle kvantové teorie lze elektronům, ale i dalším mikročasticím, přisoudit vlnové vlastnosti. Svazek elektronů lze potom popsat jako vlnu šířící se prostorem. Vlnová délka  $\lambda$  takové vlny se vyjádří jako:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}} \quad (2.1)$$

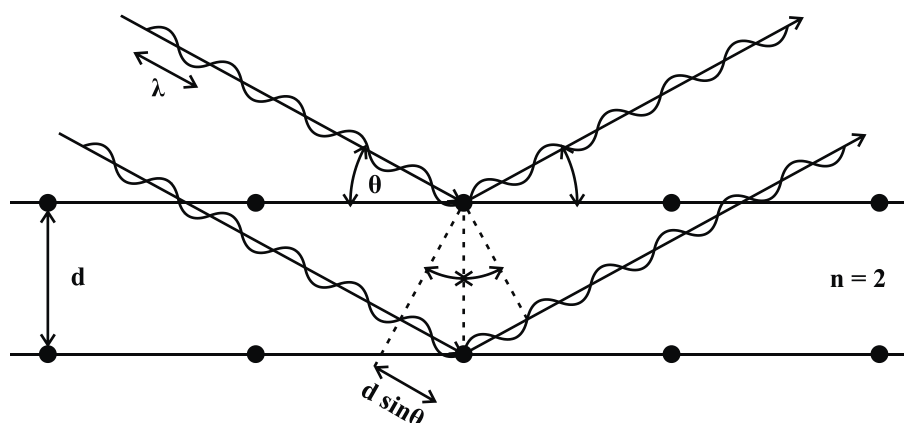
kde  $h$  je Planckova konstanta,  $m_0$  klidová hmotnost elektronu,  $e$  elementární náboj a  $U$  urychlující napětí. Výraz v závorce pod odmocninou vyjadřuje relativistickou opravu a uplatňuje se pro urychlující napětí větší než 10 keV.

Pokud takový svazek dopadne na uspořádaný povrch, bude docházet k difrakci. Pro vysvětlení procesu difrakce a vzniku difrakčních stop existují celkem tři teorie vzestupné složitosti. Nejjednodušší teorie, geometrická, vychází z představy odrazu svazku na dvou rovnoběžných rovinách. To je vyjádřeno Braggovým zákonem:



$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

kde  $d$  vzdálenost rovin,  $\theta$  úhel dopadající a odražené vlny,  $\lambda$  vlnová délka a  $n$  je přirozené číslo. Jak je znázorněno na obrázku 2.1, podstatou zákona je, že dráhový rozdíl mezi oběma odraženými vlnami musí být celým násobkem periody vlnění. Vlny se pak setkávají se shodnou fází a dochází ke konstruktivní interferenci. Pokud by vzdálenost  $2d$  byla menší než vlnová délka, k difrakci by nedocházelo, neboť sinus by musel být větší než jedna. Tato podmínka je analogická dobře známému pravidlu fyziky – vlnová délka musí být menší než rozměr studovaných objektů.



**Obr 2.1 – Braggův zákon**

Geometrická teorie dává informace o poloze difrakčních maxim, nic však neříká o jejich intenzitě nebo prostorovém průběhu. S těmito problémy počítá až teorie kinematická. Ta vychází z kvantově mechanické představy rozptylu elektronů na atomovém obalu. Jako každá teorie i tato má několik omezujících předpokladů. K nim patří zejména tyto:

- 1) monochromaticnost primárního svazku,
- 2) rozptyluje se pouze zanedbatelná část svazku,
- 3) dopadající i rozptýlená vlna jsou rovinné a neinterferují spolu,
- 4) zanedbává se absorpce primárního svazku,
- 5) zanedbávají se vícenásobné rozptyly.

První čtyři předpoklady jsou většinou více či méně dobře splněny a jsou tedy oprávněné. Vícenásobný rozptyl se však dá zanedbat pouze v případě, že je amplituda rozptýlené vlny mnohem menší než vlny dopadající. Tento předpoklad však splněn nebývá. Vícenásobnými rozptyly se zabývá až teorie dynamická. Ze závislosti intenzity

difrakčních stop na úhlu dopadu primárního svazku na vzorek (tzv. „rocking křivky“) umožňuje určit polohu atomů v krystalové mříži s vysokou přesností. Získanou závislost, je ale třeba porovnat s teoretickým modelem. Výpočet tohoto modelu je velmi složitý a vyžaduje rozsáhlé teoretické a výpočetní znalosti. Více o dynamické teorii například v [17].

I přes svá omezení poskytuje kinematická teorie cenné výsledky nejen o směru difrakčních maxim, ale i o jejich intenzitě a tvaru. Budeme uvažovat, že amplituda rozptýlené vlny  $A$  je dána vztahem:

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

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

Rozptylový vektor  $\Delta\vec{k}$  zavedeme jako:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (2.4)$$

Pokud budeme předpokládat, že je krystal nekonečný, je elektronová hustota periodickou funkcí krystalové mřížky. Tedy:

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.5)$$

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

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

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

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

Difrakční maximum vznikne, pokud vztah (2.7) nabude maxima. To je zjevně splněno pro:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (2.8)$$

K difrakci tedy dojde, pokud je rozptylový vektor shodný s nějakým vektorem reciproké mříže. Pokud uvážíme elasticitu rozptylu, tedy:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.9)$$

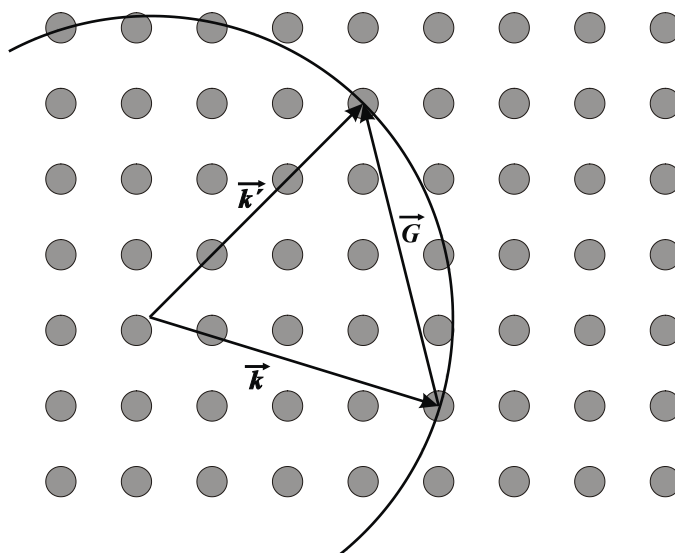
pak je výraz (2.8) vlastně vektorovým zápisem Braggova zákona. Pokud navíc výraz (2.8) vynásobíme postupně bázovými vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , získáme Laueho difrakční podmínky, odvozené pro rozptyl rentgenového záření na krystalu.

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

Vztah (2.8) se dá při uvážení (2.9) vyjádřit i graficky, jako takzvaná Ewaldova konstrukce zobrazená na obrázku 2.2. Do reciprokého prostoru umístíme vektor  $\vec{k}$  tak, že jeho koncový bod leží na uzlu mříže. Opíšeme jím kružnici se středem v jeho počátečním bodě a poloměrem  $|\vec{k}|$ . Difrakční maxima vzniknou v těch směrech, ve kterých kružnice protne body mříže. Difraktogram vzniklý na stínítku je tedy projekcí reciproké mříže.

Pro vyšetření intenzity a tvaru difrakčních stop je potřeba uvažovat konečnou velikost krystalu. Tento předpoklad je oprávněný, pokud je krystal mnohem větší, než koherentní délka primárního svazku. Pro krystal skládající se z  $N$  elementárních buněk pak výraz (2.7) přejde na tvar (oborem integrace je teď jedna elementární buňka krystalu):

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



**Obr. 2.2 – Ewaldova konstrukce pro objemovou difrakci**

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

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

Pokud dosadíme vztah (2.12) do (2.11), zaměníme pořadí sumy a integrálu a definujeme vektor  $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$ , dostaneme pro strukturní faktor výraz:

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

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

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

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

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

Je vidět, že strukturní faktor nemusí vždy nabývat reálné hodnoty. Intenzita difrakční stopy je ale úměrná veličině  $S \cdot S^*$ , která už je vždy reálná. Díky strukturnímu faktoru může při difrakci dojít k vyhasínání některých stop nebo se naopak mohou objevit nové. Například kubická plošně centrovaná mříž (FCC), má v reciprokém prostoru tvar kubické prostorově centrované mříže (BCC) a naopak.

Abychom zjistili, jakým způsobem se tvar difraktující oblasti projeví na intenzitě a tvaru difrakční stopy, budeme uvažovat rozptyl na objektu s  $N$  rozptylovými centry. Pro amplitudu rozptýlené vlny  $A$  potom platí:

$$A = S_G \sum_{j=1}^N \exp[i(\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j)] \quad (2.16)$$

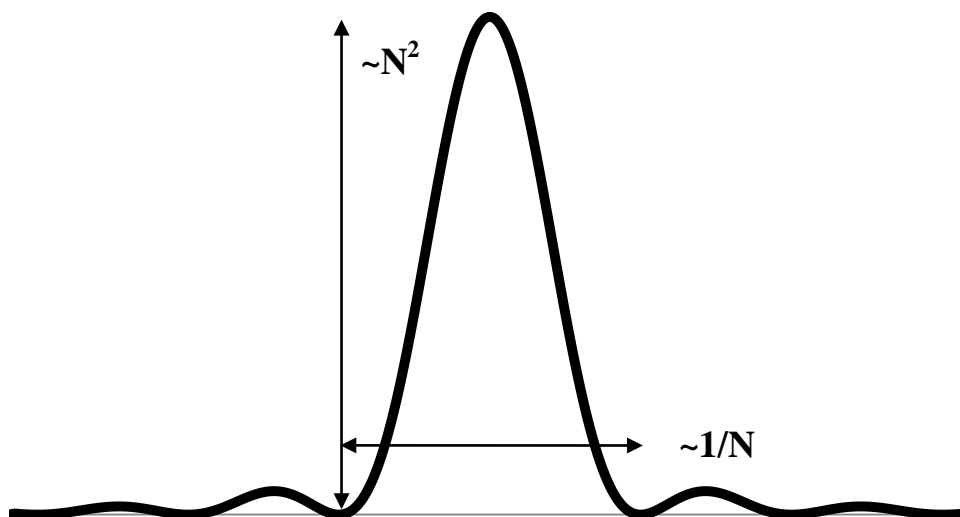
Intenzita difrakční stopy  $I$  je potom úměrná druhé mocnině strukturního faktoru a takzvané interferenční funkci.

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

Pokud budeme uvažovat krystal o rozměrech  $N_1 \cdot a$ ,  $N_2 \cdot b$ ,  $N_3 \cdot c$ , dostaneme pro intenzitu  $I$  po sečtení geometrické řady výraz:

$$I = |S|^2 \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_1\Delta\vec{k} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\vec{k} \cdot \vec{a})} \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_2\Delta\vec{k} \cdot \vec{b})}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\vec{k} \cdot \vec{b})} \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_3\Delta\vec{k} \cdot \vec{c})}{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\vec{k} \cdot \vec{c})} \quad (2.18)$$

Interferenční funkce je zobrazena na obrázku 2.3. Hodnota maxima funkce je úměrná  $(N_1 N_2 N_3)^2$  a její pološířka pro dané směry  $1/N_1 a$ ,  $1/N_2 b$ ,  $1/N_3 c$ . Tímto způsobem se velikost a tvar difraktujících objektů projevuje na intenzitě a profilu difrakčních stop. V případě ideálního a nekonečného krystalu, by se jednalo o delta funkce.

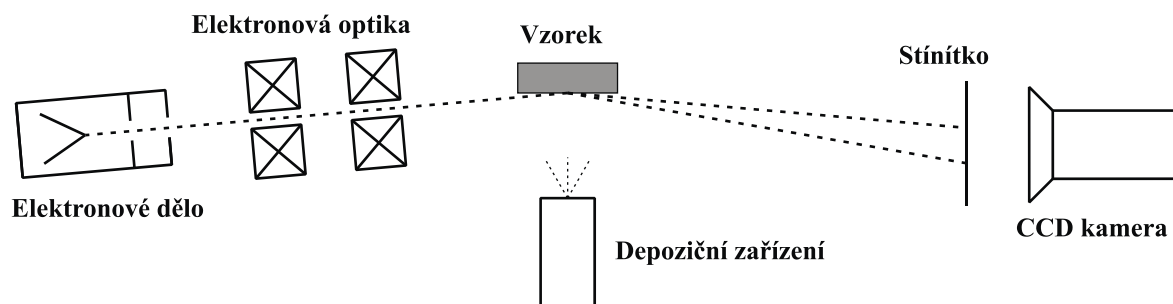


**Obr. 2.3 – Interferenční funkce**

Příklady závislosti průběhu stop na tvaru difraktujícího objektu jsou uvedeny například v [17]. Na tvaru difrakční stopy se ale podepisuje řada dalších vlivů, jako je divergentnost primárního svazku, vlastnosti stínítka nebo celková nedokonalost experimentálního vybavení, takzvaná přístrojová funkce.

V metodě RHEED se jako primární svazek používají elektrony o energii řádově desítek kiloelektronvoltů, které na povrch dopadají pod velmi malým úhlem. Ačkoliv mají elektrony relativně velkou energii, část vlnového vektoru kolmá na povrch je velmi malá. Efektivní hloubka průniku elektronů do vzorku je tedy jen několik málo monovrstev. Hlavní výhodou metody RHEED je její experimentální uspořádání, zobrazené na obrázku (2.4), které na rozdíl od jiných metod povrchové analýzy umožňuje sledovat vzorek i během depozice vrstev nebo jiných procesů.

Povrchová reciproká mříž se velmi liší od objemové. Díky velmi malé hloubce průniku elektronů do vzorku, můžeme povrch pro metodu RHEED považovat za dvourozměrný. Absence třetího rozměru vede k rozmazání uzlů reciproké mříže a vzniknou reciproké „tyče“. Vysoká energie primárních elektronů dále způsobuje velký poloměr Ewaldovy sféry. Obraz na stínítku je tedy téměř rovinný řez reciprokou mříží. Pro ideální povrch a ideálně monoenergetický svazek bychom na stínítku pozorovali body rozložené na kružnici. Ve skutečnosti má Ewaldova sféra konečnou tloušťku, způsobenou nemonoenergetičností a divergentností primárního svazku, a ani povrchové tyče nejsou nekonečně tenké. Mnohem častěji jsou tedy pozorovány difrakční čáry. Na difraktogramu z kvalitního povrchu se také objevují takzvané Kikuchiho linie a pásy. Vytvářejí je elektrony, které prodělaly neelastickou srážku a přišly o část své energie. Některé z těchto



**Obr. 2.4 – Schéma metody RHEED**

elektronů, ale i tak splní Braggovu podmínku. Difrakční stopy při rotaci se vzorkem zůstávají na místě a vyhasínají, ale Kikuchiho linie se hýbou společně s ním a umožňují tak velmi přesnou orientaci krystalu do požadovaného krystalografického směru. Pokud primární svazek projde přes 3D objekt, například ostrůvek na povrchu, dojde k objemové difrakci a stopy na stínítku budou mít tvar bodů.

Difraktogram poskytuje informace nejenom o krystalografickém uspořádání zkoumaného vzorku, ale umožňuje zjistit i jeho mřížový parametr. Jednotlivé body reciprokého prostoru odpovídají systému rovin v reálném prostoru. Vztah mezirovinné vzdálenosti a velikosti reciprokého vektoru je dán výrazem:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad (2.19)$$

Je tedy potřeba nejdříve provést identifikaci stop a jejich označení Millerovými indexy  $hkl$ . To mnohdy vyžaduje značnou zkušenost. Pokud vezmeme v potaz výraz (2.19) a geometrii experimentu, získáme pro mezirovinnou vzdálenost vztah:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{|R_{hkl}|} \quad (2.20)$$

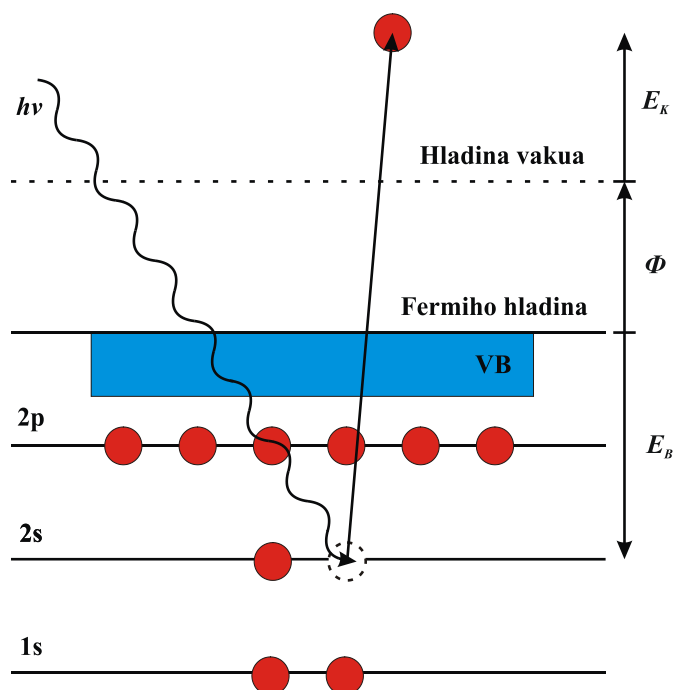
kde  $R_{hkl}$  je vzdálenost difrakčních stop na stínítku, lišících se v Millerových indexech o  $hkl$ ,  $L$  je vzdálenost stínítka od vzorku a  $\lambda$  je vlnová délka elektronů. Vzdálenost difrakčních stop se získá nafitováním intenzitního průběhu stopy analytickou funkcí. Tímto se dá dosáhnout přesnosti větší než jeden pixel (tzv. subpixelová detekce) [18, 19]. Veličina  $L\lambda$  se nazývá difrakční konstanta přístroje. Pro daný přístroj se určuje kalibrací na známé struktuře. Mřížový parametr  $a$  se poté z mezirovinné vzdálenosti vypočte pomocí vztahu pro danou mříž. V této práci se vyskytují pouze materiály s kubickou strukturou. V tomto případě platí pro mřížový parametr vztah:

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

## 2.2 Fotoelektronová spektroskopie, XPS

Fotoelektronová spektroskopie (PES - Photo-Electron Spectroscopy) je v dnešní době asi nepoužívanější metodou pro vyšetřování chemického stavu zkoumaného vzorku. Vzorek je ozařován monochromatickým svazkem fotonů. Pokud ty mají dostatečnou energii, větší než výstupní práce zkoumaného materiálu, dojde k vnitřnímu fotoefektu, tedy emisi elektronů do okolí (obrázek 2.5). Tyto fotoelektrony jsou potom detekovány energetickým analyzátozem. Vynesením závislosti fotoelektronového proudu na energii elektronu vzniká fotoelektronové spektrum (viz dále).

V běžné laboratorní praxi se používají dva zdroje primárního záření. První možností je použití UV lampy pracující na principu výboje v pracovním plynu. Metoda pak nese označení UPS (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy). Díky své nízké energii a malému energetickému rozšíření, je vhodná pro studium valenčního pásu. Fotoionizační průřez je navíc až o několik řádů vyšší než pro rentgenové záření.



**Obr 2.5 – Schéma fotoelektronové Spektroskopie**

Jako nejlepší metodou mezi fotoelektronovými spektroskopii se jeví SRPES (Synchrotron Radiation Photo-Electron Spectroscopy). Největší výhodou této metody je laditelná energie primárního svazku. Jak už ale napovídá její název, zdrojem primárního záření je v tomto případě synchrotron. Toto zařízení ale není, hlavně kvůli své ceně, široce dostupné.

Další možností je právě použití rentgenové lampy, pracující na principu zpětné fotoemise (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy). Vysoká energie rentgenového záření (více než 1000 eV) je vhodná i pro studium hlubších elektronových hladin. Díky svému jednoduchému experimentálnímu uspořádání a rychlosti měření je dnes XPS mezi metodami fotoelektronových spektroskopii dominantní. Další text už se bude týkat pouze této metody.



Jak bylo řečeno výše, po dopadu primárního svazku na vzorek dochází k vnitřnímu fotoefektu. Pokud bude svazek monochromatický (všechny fotony budou mít stejnou energii), pak se dá předpokládat, že každý excitovaný elektron získá energii  $h\nu$ . O část této energie přijde výstupem ze vzorku a únikem do vakua. Tímto procesem je dána i povrchovost metody XPS. Ačkoliv rentgenové záření proniká poměrně hluboko do vzorku (až několik  $\mu\text{m}$ ), informační hloubka je dána střední neelastickou volnou dráhou elektronů v látce. Kinetická energie elektronu  $E_K$  je po výstupu do vakua dána vztahem:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi - \Delta E_{relax} \quad (2.22)$$

kde  $E_B$  je vazebná energie elektronu v atomu zkoumané látky,  $\phi$  je výstupní práce vzorku, a  $\Delta E_{relax}$  vyjadřuje způsob, jakým látka reaguje na ztrátu elektronu. Fotoemise totiž vzorek uvádí do stavu elektrické nestability. Ten se nabíjí kladným nábojem, přitahuje elektron zpět, a ten se pak jeví na nižší kinetické energii. Vzniklá díra navíc může i rekombinovat s jiným elektronem a pozměnit tak elektronovou strukturu atomu, což vede ke vzniku takzvaných satelitů.

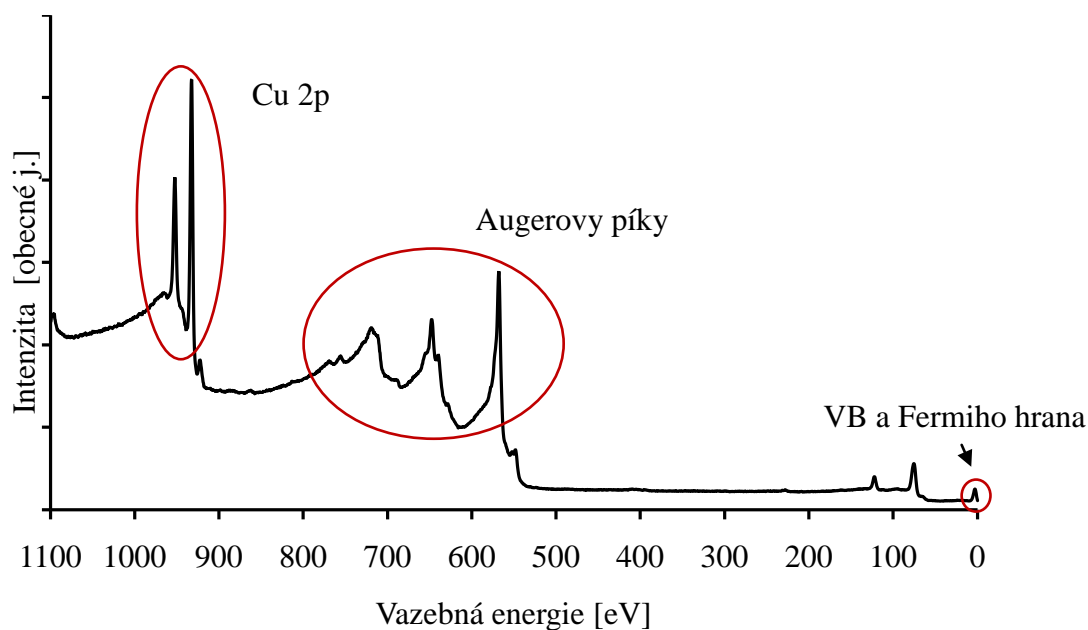
Ačkoliv je kinetická energie fotoelektronu přesně definovaná, pro zjištění vazebné energie bychom potřebovali znát výstupní práci vzorku. Elektron je ale na své cestě do analyzátoru urychlen nebo zpomalen kontaktním rozdílem potenciálů odpovídajícím rozdílu výstupních prací vzorku a analyzátoru. Vazebná energie  $E_B$  je potom dána vztahem:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_A - \Delta E_{relax} \quad (2.23)$$

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

Právě vazebná energie elektronů v látce je předmětem zkoumání fotoelektronové spektroskopie. Energetické uspořádání atomového obalu je totiž dáno jeho okolím. Vznik chemických vazeb, bimetalické interakce, přenos náboje a další vlivy se projevují jako změny vazebné energie. Tyto změny jsou charakteristické pro různé chemické sloučeniny nebo interakce mezi prvky.

Energetické hladiny atomu se ve vzniklém spektru projeví jako píky na dané vazebné energii. Na obrázku 2.6 je uveden příklad širokého fotoelektronového spektra mědi. Kromě těchto charakteristických píků se ve spektru objevují další maxima vzniklá procesy ve zkoumaném vzorku. Jsou to Augerovy píky (vzniklé Augerovým přechodem),

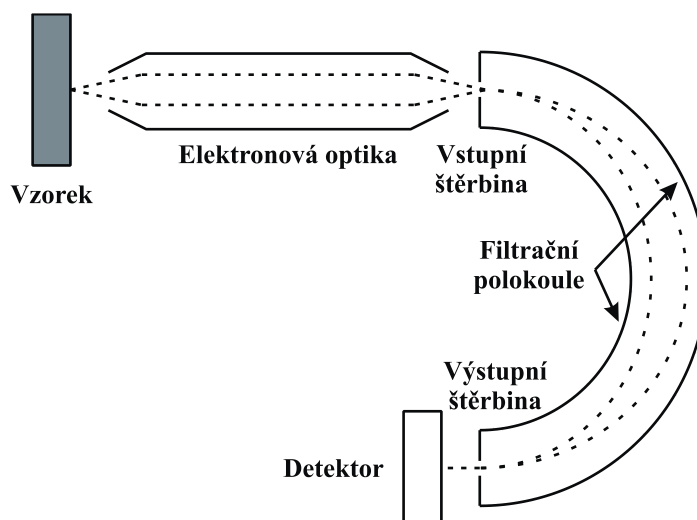


**Obr. 2.6 – XPS spektrum čistého povrchu mědi**

píky charakteristických ztrát, vzniklých cestou k povrchu, nebo emise valenčních elektronů do nezaplňených stavů (více o těchto jevech například v [20]). Pozadí spektra je tvořené elektrony, které při výstupu z látky prodělaly jednu nebo více neelastických interakcí. Před vyhodnocením samotného spektra je toto pozadí potřeba odečíst. Na to existuje několik metod – lineární, Shirleyho nebo Tougaardova. V této práci je používána Shirleyho metoda odečítání pozadí.

Po opuštění vzorku jsou elektrony snímány elektronovým analyzátozem. V laboratorní praxi se dnes používají už téměř výhradně analyzátory hemisférické. Jejich schéma je uvedené na obrázku 2.7. Vstupní elektronová optika elektrony zbrzdí nebo naopak urychlí na danou energii a fokusuje je na vstupní štěrbinu analyzátoru. Ty dále vletí mezi dvě polokoule, mezi nimiž je radiální elektrostatické pole. Napětím mezi těmito polokoulemi se zvolí kinetická energie elektronů, které proletí až na výstupní štěrbinu. Za výstupní štěrbinou se pak nachází detektor. Jedná se buďto o několik kanálkových násobičů nebo kanálkovou destičku. Tím je umožněno měření několika energií najednou a tedy zrychlení celého experimentu.

Uspořádání analyzátoru umožňuje v principu dva módy měření. Prvním je mód FRR (Fixed Retarding Ratio), kdy se na vstupní optiku nastaví konstantní brzdné napětí a filtrování energií provádí polokoule. Výhodou tohoto modu je konstantní vstupní prostorový úhel analyzátoru a tedy i oblast měření na vzorku. Druhým, a v praxi používanějším módem, je FAT (Fixed Analyzer Transmission), kdy se nastaví napětí mezi



Obr. 2.7 – Schéma hemisférického analyzátoru

polokoulemi. Vstupní optika pak mění kinetickou energii vstupujících elektronů. Výhodou tohoto módu je konstantní rozlišení v celém spektru.

Metoda XPS se dá použít nejenom ke kvalitativnímu, ale také částečně ke kvantitativnímu zkoumání vzorku. Za předpokladu, že je vzorek homogenní a rovnoměrně osvětlený, můžeme intenzitu signálu  $I$  pro jednotlivé píky, tedy fotoelektrický proud, vyjádřit vztahem:

$$I_A = \sigma_A(h\nu) \cdot L_A(\gamma) \cdot T(E_k) \cdot \lambda(E_k) \cdot n_A \cdot \cos\theta \quad (2.24)$$

kde  $\sigma_A(h\nu)$  je účinný průřez fotoionizace hladiny atomu prvku  $A$  pro energii  $h\nu$ ,  $L_A(\gamma)$  je úhlová asymetrie fotoemise,  $T(E_k)$  je transmisní funkce analyzátoru,  $\lambda(E_k)$  je střední volná dráha elektronu,  $n_A$  je koncentrace prvku  $A$ , a  $\theta$  je úhel snímání vzorků od kolmice povrchu. Výpočet koncentrace prvku ve směsi je ale podle vztahu (2.24) zbytečně složitý. Používá se tedy takzvaná metoda standardů, která se vyjádří jako:

$$n_A = \frac{I_A}{I_A^0} \quad (2.25)$$

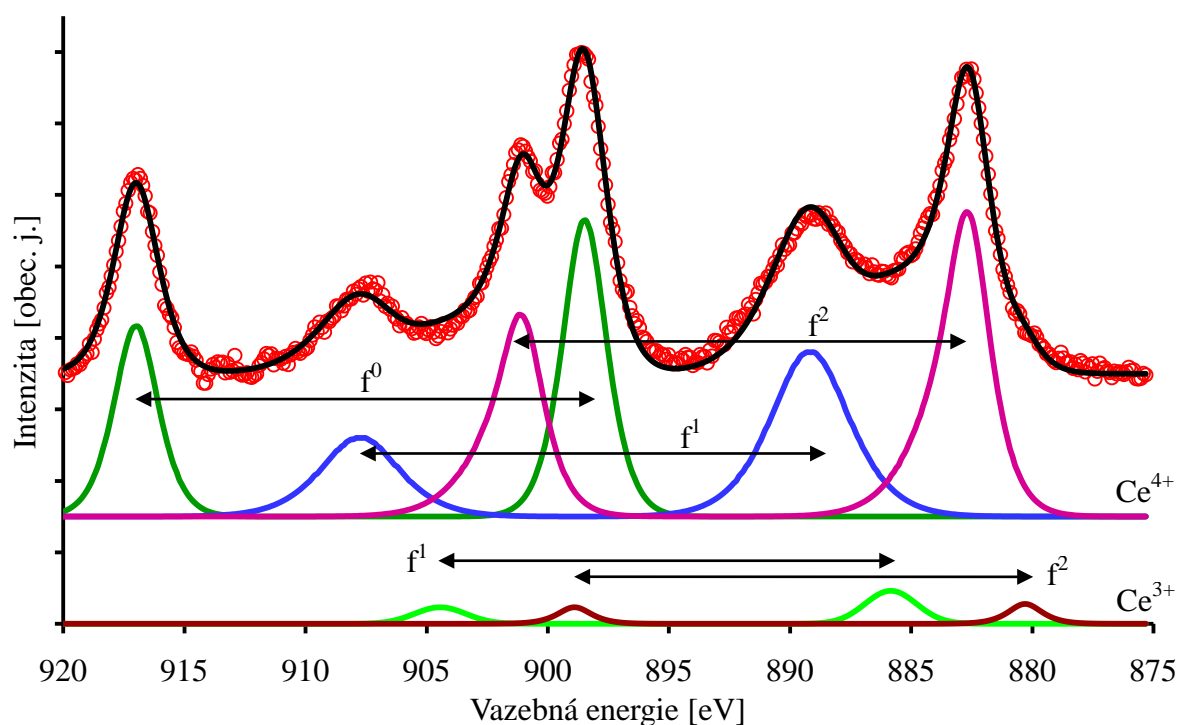
kde  $I_A^0$  je intenzita signálu ze vzorku čistého prvku  $A$  (standart). Protože takový standart nemusí být vždy dostupný (O, N,...), používají se takzvané faktory citlivosti, o kterých je možné se více dočíst v literatuře [21]. Chyba takového určení koncentrace ale může dosáhnout i desítky procent.

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

$$d = -\lambda_D \cdot \cos\theta \cdot \ln\left(\frac{I_S^d}{I_S^0}\right) \quad (2.26)$$

kde  $\lambda_D$  je střední volná dráha elektronů zkoumané hladiny v depozitu,  $\theta$  je úhel výletu elektronů, měřený od normály povrchu,  $I_S^d$  a  $I_S^0$  jsou intenzity signálů některé hladiny substrátu po, resp. před depozicí vrstvy.

Pro studium oxidu ceru metodou XPS se nejčastěji používá hladina Ce 3d. Elektronová struktura oxidu ceru je charakterizována nezaplňenou hladinou 4f. Při fotoemisi z vnitřní hladiny dojde ke změně struktury a hladina 4f může rekombinovat s jedním nebo dvěma elektrony z valenčního pásu kyslíku. Stavy 4f jsou vysoce lokalizované, takže dojde ke změně stínění a vzniku satelitu. Počáteční stav  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ) se tak může realizovat jako tři koncové stavy:  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ),  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^1$ ) a  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^2$ ). Navíc jsou ve spektru přítomny ještě stavy  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) a  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^2$ ). Každý stav se rozštěpí spin-orbitální interakcí, a fotoelektronové spektrum Ce 3d se tak dohromady skládá z pěti dubletů. Interpretace tohoto spektra (obrázek 2.8) je proto poněkud složitá. Z poměru intenzit píků patřících ceru 4+ a 3+ se dá přibližně určit skutečný poměr počtu atomů v těchto oxidačních stavech.



Obr. 2.8 – XPS spektrum hladiny Ce 3d

## **Kapitola 3**

# **Experimentální část**

Výsledky této diplomové práce byly získány na aparatuře RHEED ve skupině fyziky povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Tato kapitola obsahuje popis aparatury a metod, jimiž byly připravovány vzorky pro měření.

## **3.1 Metody přípravy vzorků**

### **3.1.1 Iontový bombard**

Iontový bombard je jednou z nejpoužívanějších metod čištění povrchů pevných látek ve vakuu. Principem metody je bombardování povrchu ionty pracovního plynu, urychlených rozdílem napětí směrem ke vzorku. Jako pracovní plyn se nejčastěji používá argon. Molekuly jsou bombardovány a ionizovány elektrony z termoemisní katody a urychleny k povrchu vzorku, kde odprašují atomy nebo i celé klastry. Energie iontů je v rozmezí od stovek elektronvoltů až po kiloelektronvolty. Odprašovací výtěžek závisí nejenom na energii a hmotnosti iontů, ale i na složení a morfologii povrchu a úhlu dopadu. Při nízkém úhlu nebo energii dojde k odrazu iontů, v opačném případě k iontové implantaci, tedy zabudování iontů do vzorku. Optimální odprašovací úhel je zhruba  $45^\circ$ .

Proud a energii částic pracovního plynu a dobu odprašování je potřeba optimalizovat pro daný čištěný materiál. Zejména pak u oxidů nebo slitin, u kterých dochází k preferenčnímu odprašování jedné ze složek materiálu. Bombard navíc může poškozovat krystalickou strukturu látky a měnit povrchovou morfologii. To není vždy na škodu. Iontový bombard se tak dá použít ke zdrsnění povrchu, tedy k jeho efektivnímu zvětšení. To je zejména vhodné při studiu katalyzátorů.

### 3.1.2 Ohřev v UHV

Ohřev vzorku ve vakuu je jednou z nejšetrnějších metod čištění povrchů. Zejména při nižších teplotách se povrch nepoškozuje, ale dochází pouze k desorpci molekul zbytkové atmosféry ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Při vyšších teplotách se zvětší pohyblivost atomů na povrchu a ten se může vyhladit, například po iontovém bombardu. Dále pak na povrchu může docházet k sekundární nukleaci deponovaných materiálů. Ohřev vzorku se dá realizovat například elektronovým bombardem nebo ohmickým ohřevem vodičů, které jsou v kontaktu se vzorkem.

### 3.1.3 Vakuové napařování

Vakuové napařování je díky nízké depoziční rychlosti nejpoužívanější metodou přípravy epitaxních vrstev v základním výzkumu. V průmyslu se používají spíše metody magnetronového napařování nebo CVD (Chemical Vapour Deposition).

Napařování lze provádět dvěma způsoby. První je vypařování materiálu z kelímku, který je ohříván elektronovým bombardem (kelímek pak musí být vyroben z vodivého materiálu, jako je třeba molybden nebo grafit) nebo omotaným topným vodičem. Druhý způsob, používaný u kovů s nízkou teplotou tání a dostatečným tlakem nasycených par v jejím okolí (Pd, Pt), je ohřívání přímo samotného drátu elektronovým bombardem. V tomto případě je elektrony bombardován pouze hrot drátu, který se roztaví a vytvoří kapku. Tímto způsobem stoupne jak tlak nasycených par, tak i plocha, z které se vypařuje.

## 3.2 Aparatura RHEED

Všechny výsledky této diplomové práce byly získány na aparatuře RHEED. Její schéma je uvedeno na obrázku 3.2. Hlavní komora aparatury je čerpána titanovou iontovou vývěvou s čerpací rychlostí 200 l/s. Elektronové dělo je diferenciallyně čerpáné menší titanovou vývěvou s rychlostí 20 l/s. Mezní tlak hlavní komory byl v průběhu měření zhruba  $10^{-7}$  Pa. Pro vkládání vzorků slouží přípravná komora, čerpáná kombinací rotační scroll vývěvy a turbomolekulární pumpy s mezním tlakem lepším než  $10^{-5}$  Pa. Přípravná komora je též vybavená iontovým dělem pro čištění



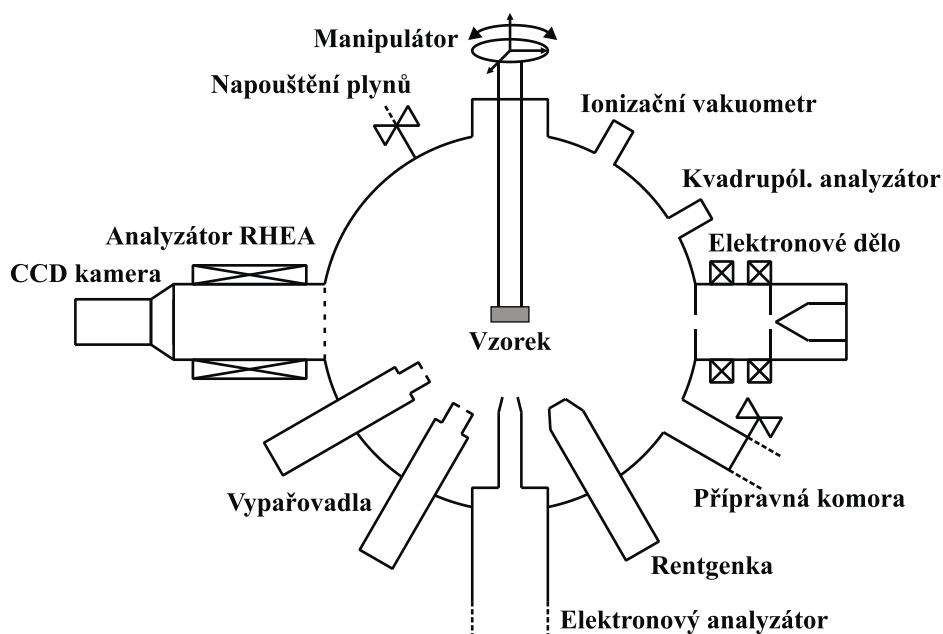
**Obr. 3.1 – Aparatura RHEED**

vzorků a magnetickým transferem pro posun vzorků do hlavní komory. Mezi přípravnou a hlavní komorou se nachází zásobník, do kterého je možné umístit až tři různé vzorky.

Držák vzorku v hlavní komoře umožňuje posun vzorku ve všech třech osách a jeho rotaci kolem vertikální osy. Také umožňuje jeho náklon o malý úhel, čímž se dá upravit úhel dopadu primárního elektronového svazku. Dále je držák vybaven ohřevem vzorku na bázi elektronového bombardu, umožňujícím ohřev vzorku až na  $1100^{\circ}\text{C}$ . Měření teploty zajišťuje infračervený pyrometr Raytek Marathon MM MTS, umístěný ve spodní části aparatury. Měří teploty v rozsahu  $250 - 1100^{\circ}\text{C}$  na vlnové délce záření  $3,9 \mu\text{m}$ . Pyrometr byl kalibrován pomocí termočládku chromel–alumel.

Pro přípravu tenkých vrstev je aparatura ve spodní části vybavena čtyřmi vypařovacími. V jednom případě se jedná o výměnný systém, který umožňuje manipulaci s vypařovacími bez narušení vakua v hlavní komoře. Pro reaktivní vypařování je v horní části aparatury systém napouštění plynů se dvěma zásobníky. V horních pozicích se dále nachází ionizační vakuometr a kvadrupólový hmotnostní analyzátor AX 2000 od firmy Larimax.

Ve spodní části je osazen i rentgenový zdroj XR50 od firmy Specs, GmbH, pro metodu XPS. Obsahuje jak hliníkovou, tak i hořčíkovou anodu a umožňuje tedy měření s použitím fotonů o dvou různých energiích. Data pro diplomovou práci byla měřena s použitím spektrální čáry  $\text{Al K}_{\alpha}$  o energii  $1486,6 \text{ eV}$  a s pološířkou čáry  $0,85 \text{ eV}$ . Pro měření fotoelektronových spekter slouží hemisférický analyzátor HA-100 od firmy VSW. Jedná se o disperzní analyzátor se středním poloměrem  $100 \text{ mm}$ , vybavený šestnácti



**Obr. 3.2 – Schéma aparatury RHEED**

kanálovým snímáním. Je schopný měřit v energetickém rozsahu 0 – 1600 eV a v obou módech měření FAT a FRR. Analyzátor je vybaven posuvem ve vertikálním směru, čímž je možné nastavit optimální vzdálenost optiky analyzátoru od vzorku.

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

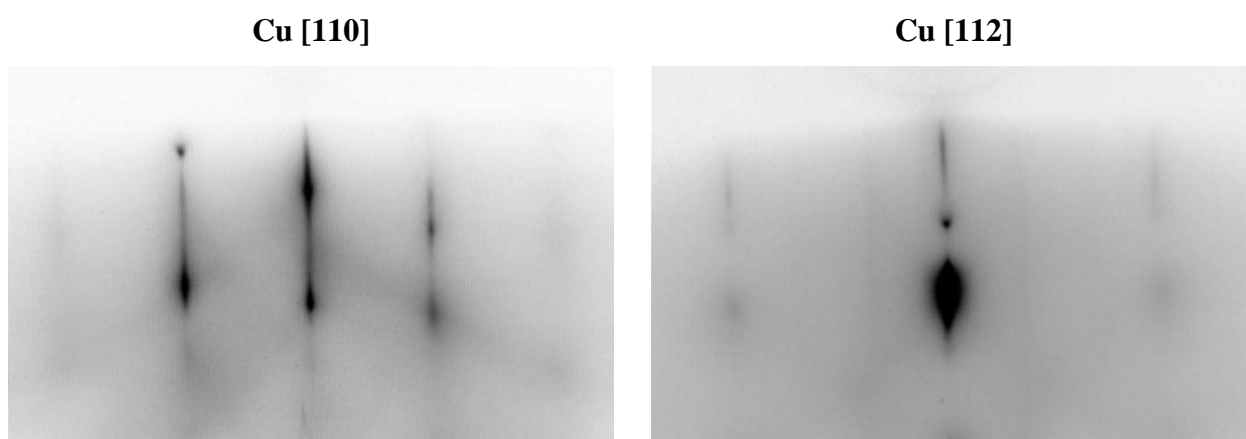
Naproti elektronovému dělu se nachází elektronová optika analyzátoru RHEA–100, nahrazující klasické stínítko. Skládá se z fokusační a retardační optiky, brzdné mřížky a fluorescenčního stínítka. Elektronová optika transformuje rozbíhavý svazek na paralelní a odfiltruje z obrazu část neelasticky rozptýlených elektronů. Největší výhodou analyzátoru je možnost měření RHEELS spekter. Ta však nebyla v této práci použita.



## Kapitola 4

### Výsledky

Jako substrát pro všechny experimenty sloužil měděný monokrystal firmy MaTeck o průměru 10 mm a tloušťce 2 mm, s povrchem orientovaným do krystalografické roviny (111) s přesností lepší než  $0,1^\circ$ . Vzorek byl po dobu 1,5 hodiny čištěn iontovým bombardem ionty  $\text{Ar}^+$  s proudovou hustotou asi  $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ . Poté byl vzorek v UHV po dobu 1,5 hodiny ohříván na teplotu  $650^\circ\text{C}$ , čímž se dosáhlo opětovné rekrystalizace povrchu. Čistota povrchu byla ověřena pomocí XPS a jeho kvalita elektronovou difrakcí. Na obrázku 4.1 jsou znázorněny difraktogramy čistého povrchu mědi ve dvou význačných krystalografických směrech [110] a [112]. Vzdálenost difrakčních stop velmi dobře odpovídá povrchu mědi Cu (111), přítomnost Kikuchiho linií ukazuje na vysokou kvalitu povrchu.



**Obr. 4.1 - Difraktogramy čistého povrchu Cu (111)**

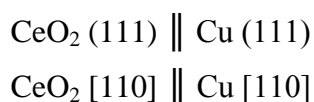
## 4.1 Studium růstu vrstev CeO<sub>2</sub>/Cu (111)

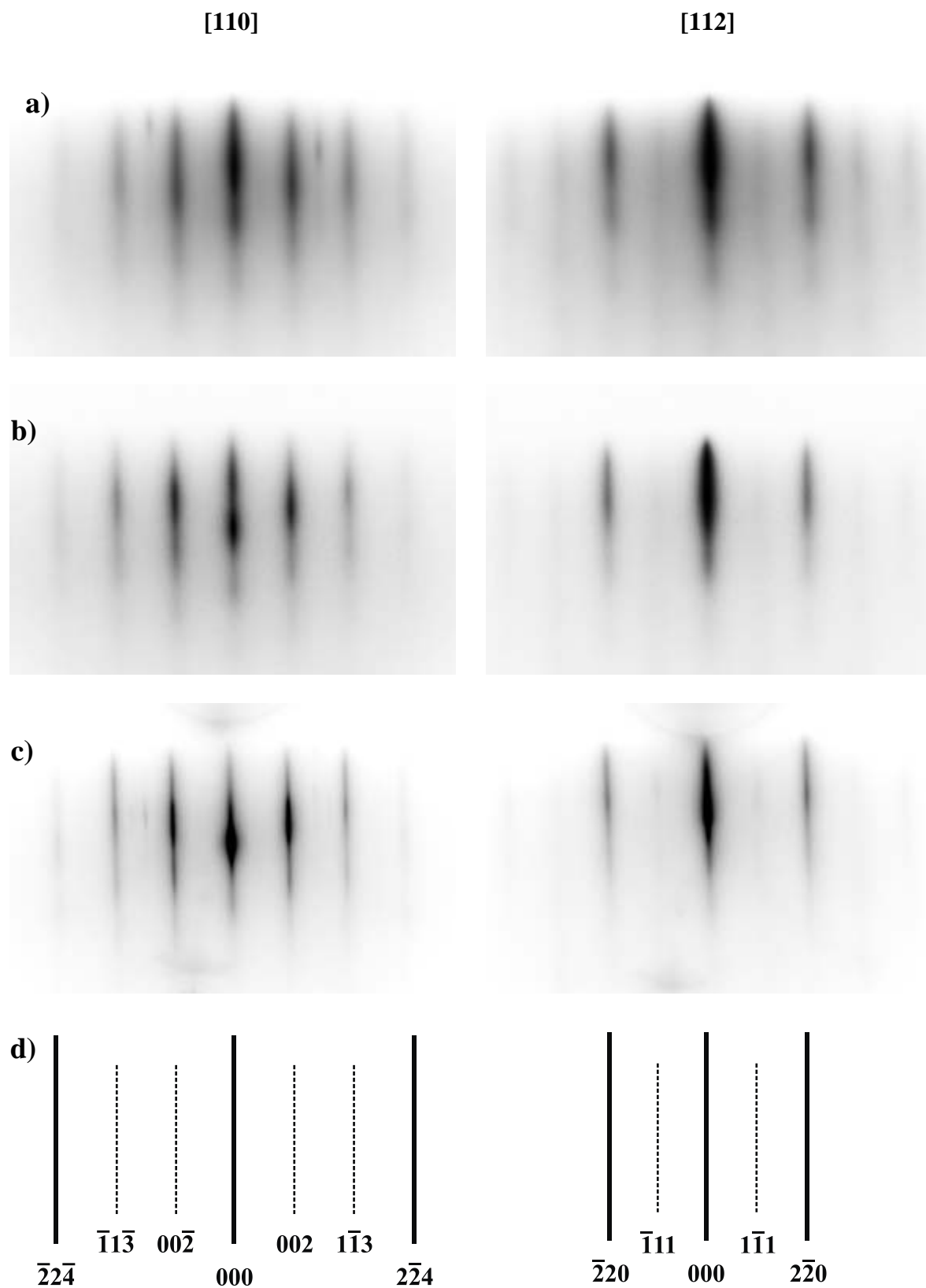
### 4.1.1 Růst vrstev za stálé teploty

Kovový cer byl na měděný substrát napařován z molybdenového kelímku v atmosféře  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa kyslíku. Tloušťka deponované vrstvy byla odhadnuta metodou XPS ze vztahu (2.26), a to z relativního útlumu signálu hladiny Cu 2p. Metoda TTP2M [22] udává střední volnou dráhu elektronů o této energii v oxidu ceru jako 11,8 Å. Z tloušťky vrstvy a doby depozice pak byla vypočtena konstantní depoziční rychlost 5,5 Å za minutu. Pokud uvážíme tloušťku jedné monovrstvy (ML) oxidu 3,12 Å (z tabulkové hodnoty mřížového parametru oxidu ceru 5,41 Å), dostaneme pro depoziční rychlost hodnotu 0,17 ML za minutu.

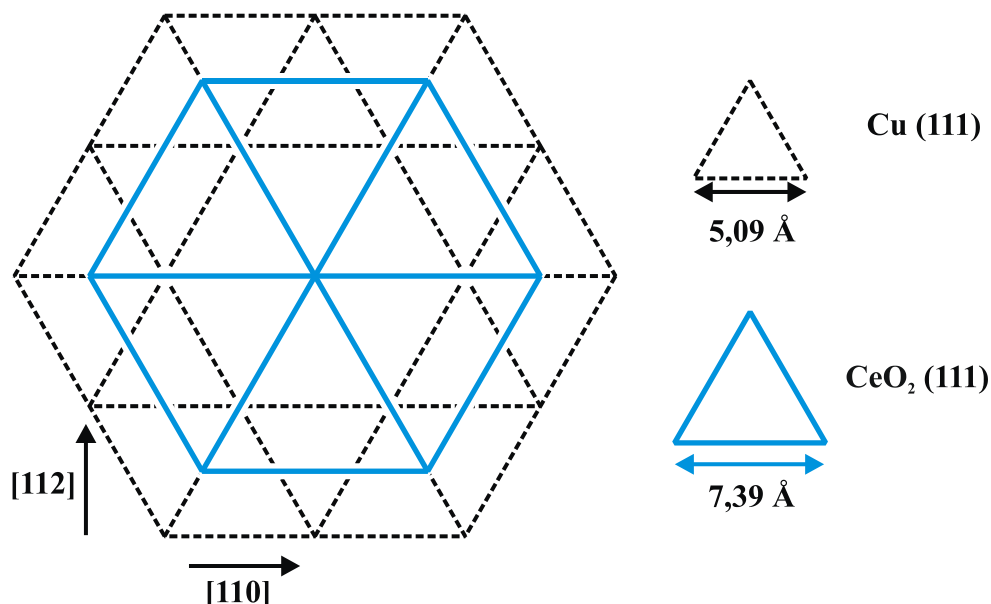
Připravili jsme celkem tři vzorky vrstev oxidu ceru, každý při jiné teplotě substrátu - při pokojové teplotě (RT), a při teplotách 300°C a 450°C. Množství deponovaného oxidu vždy odpovídalo zhruba pěti monovrstvám. Difraktogramy, získané ve dvou význačných krystalografických směrech po jednotlivých depozicích včetně interpretace, jsou ukázány na obrázku 4.2. Difraktogramy se opakují vždy po 60° a naznačují tak šestičetnou symetrii povrchu. Ve všech třech případech difraktogramy odpovídají povrchové rovině oxidu ceru CeO<sub>2</sub> (111).

Interpretace difraktogramů ukazuje, že oxid ceru má kubickou plošně centrovanou mříž (FCC) s fluoritovou strukturou. Metodou subpixelové detekce byl určen její mřížový parametr  $a_{CeO_2} = 5,31$  Å. Tato hodnota je asi o 1,5% menší než objemová hodnota 5,41 Å. Vzájemná orientace mříží oxidu ceru a mědi, se dá zapsat pomocí níže uvedených epitaxních parametrů. Model mříží, který těmto parametrům odpovídá, je pak uveden na obrázku 4.3.





**Obr. 4.2 - Difraktogramy po depozici CeO<sub>2</sub> za stálé teploty**  
a) při pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C, c) při teplotě 450°C, d) interpretace



**Obr. 4.3 – Model epitaxního systému  $\text{CeO}_2/\text{Cu}$  (111) deponovaného za stále teploty**

Stechiometrie vrstvy byla ověřena metodou XPS. Spektra jsou ve všech třech případech shodná a srovnatelná s literaturou. Poměr složek patřících jednotlivým oxidačním stavům je přibližně 0,02. Vzorky jsou tedy velmi dobře oxidované. Malý počet atomů ve stavu  $\text{Ce}^{3+}$  může patřit kyslíkovým vakancím na povrchu oxidu.

Na difraktogramech se v obou směrech objevuje více stop, než by teoreticky mělo (v interpretaci vyznačeny přerušovanými čarami). Interpretace difraktogramů získaných metodou RHEED, je v tomto případě poněkud složitější. Ewaldova sféra má totiž konečnou tloušťku a nemusí zasahovat pouze do jedné roviny, ale může zasahovat i do rovin ležících před nebo za ní a ty se potom také promítnou na stínítko. Na rozdíl od toho, při měření metodou LEED zasahuje Ewaldova sféra pouze do první povrchové roviny, takže se tyto stopy v difrakci neobjeví [15].

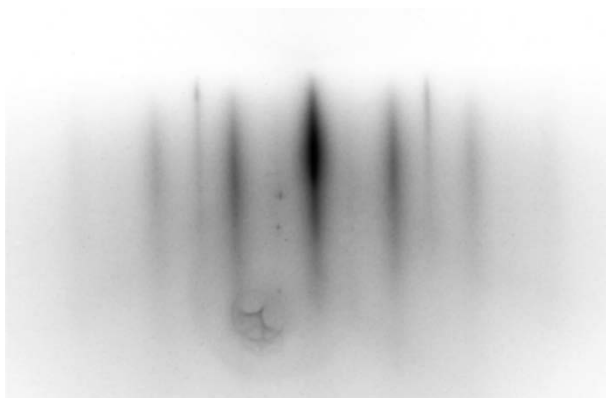
Oxid ceru a měď mají pro epitaxní růst vhodný poměr mřížových parametrů 1,5. Nemělo by tedy docházet k pnutí a oxid by měl růst módem Frank – van der Merwe (vrstva po vrstvě). Z pozorování STM [23] je ale patrné, že naopak dochází k růstu 3D epitaxních zrn (mód Volmer – Weber). Jedno z možných vysvětlení tohoto jevu je, že mřížový parametr oxidu ceru se liší od své objemové hodnoty, vrstva se působením pnutí během růstu trhá a nedojde k úplnému pokrytí substrátu. Na difraktogramech se to projeví tím, že stopy oxidu ceru budou měnit svojí vzdálenost a úplně nezmizí stopy patřící rovině mědi (111). Na obrázku 4.4 jsou difraktogramy snímány přímo během depozice vrstvy při teplotě  $300^\circ\text{C}$  ve směru [110]. Na těchto obrázcích je vidět postupné slábnutí difrakčních stop mědi (111), způsobené pokrýváním substrátu deponovaným oxidem.



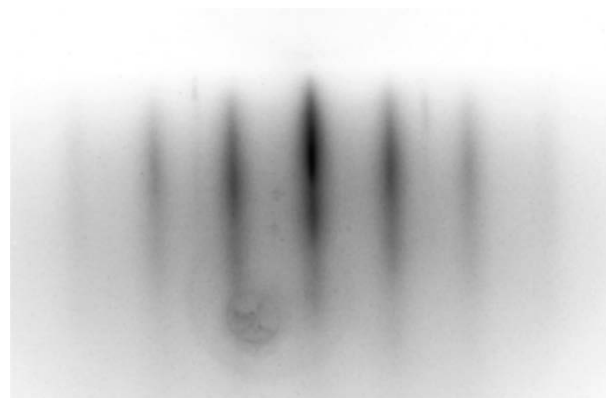
**Cu (111)**



**1 ML CeO<sub>2</sub> (111)**



**2,5 ML CeO<sub>2</sub> (111)**

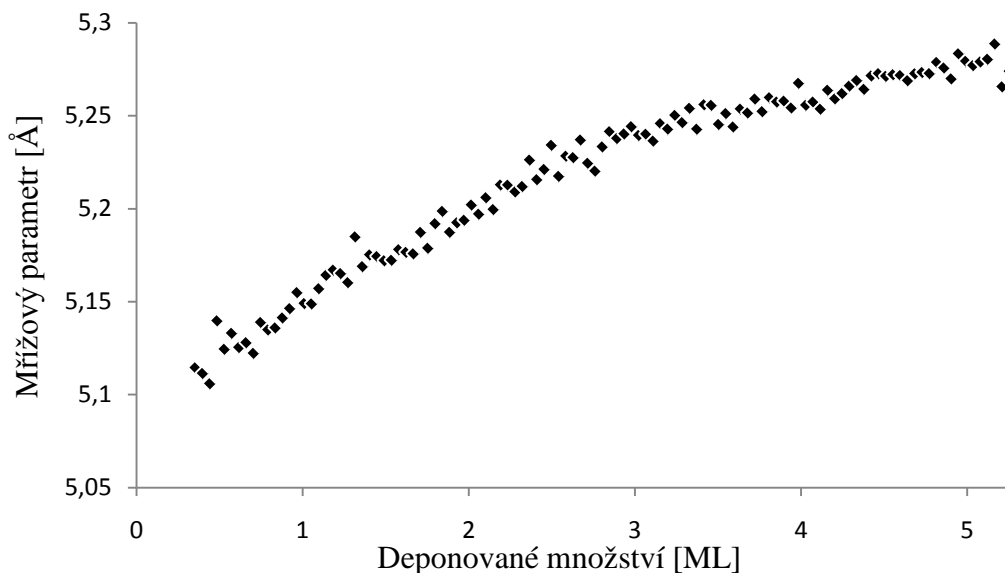


**4,5 ML CeO<sub>2</sub> (111)**

**Obr. 4.4 – Difraktogramy získané během depozice vrstvy CeO<sub>2</sub>**

Sledování difrakce a měření poloh difrakčních stop během depozice vrstvy nám také dovoluje měřit vývoj mřížového parametru. Ukazuje se, že velikost mřížového parametru oxidu ceru závisí na množství deponovaného materiálu. V počátečních fázích růstu je mříž oxidu komprimovaná na hodnotu zhruba 5,10 Å a postupně pak během depozice roste. Tento vývoj je ukázán na obrázku 4.5.

Komprese krystalové mříže může být způsobena částečnou redukcí atomů v první monovrstvě. V mříži oxidu ceru se ve směru [111] postupně střídají vrstvy atomů kyslíku a ceru. Předpokládá se, že rozhraní mezi oxidem ceru a mědí je tvořeno právě kyslíkem. Měď je ale s kyslíkem vysoce reaktivní a snadno tvoří oxid. Při depozici tedy zřejmě nebyla vrchní vrstva mědi dostatečně saturovaná kyslíkem a posléze se oxidovala na úkor oxidu ceru. To mohlo vést k jeho částečné redukci a tím ke zmenšení mřížového parametru.



**Obr. 4.5 – Vývoj mřížového parametru CeO<sub>2</sub> během depozice**

Pro malá množství deponovaného oxidu, zhruba do jedné monovrstvy, se na difraktogramech objevily ještě další stopy, ležící velmi blízko centrální linie. Ty by mohly patřit Moiré struktuře pozorované v první monovrstvě pomocí STM [23]. Moiré by v tomto případě mohlo vznikat právě díky kompresi krystalové mříže oxidu ceru a následnému mřížovému nesouladu s mědí. Tyto stopy ale byly příliš slabé na to, aby se jejich vzdálenost dala metodou subpixelové detekce změřit.

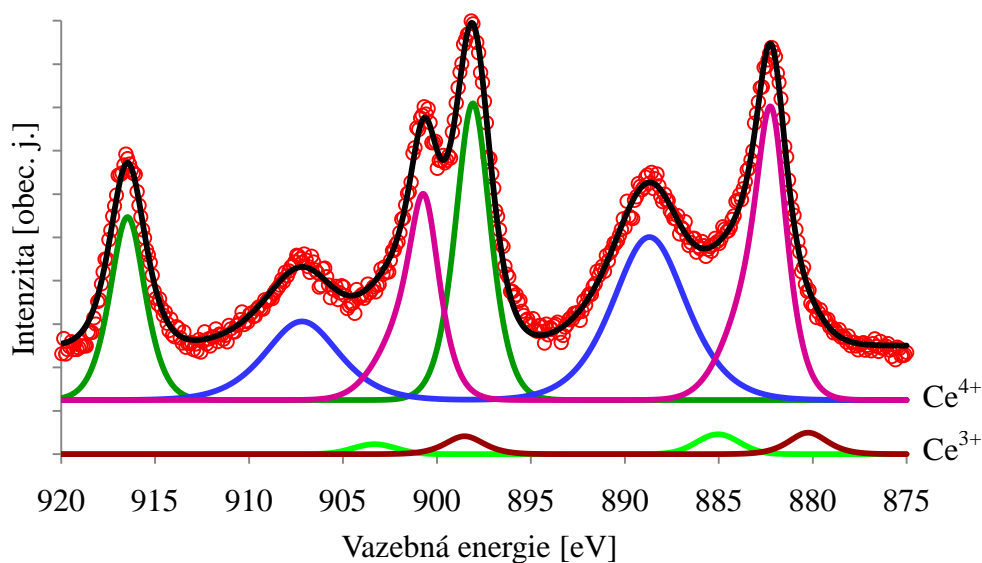
S rostoucí teplotou substrátu během depozice se zvyšuje pohyblivost deponovaných atomů oxidu ceru. Atomy tak snáze vytvářejí uspořádané struktury. To se v difrakci projevuje poklesem difúzního pozadí a nárůstem intenzity difrakčních stop oxidu, jak je vidět na obrázku 4.2. Na druhou stranu ale při vyšší teplotě, vznikne menší počet nukleačních center, což přispívá k nespojitosti vrstvy.

## 4.1.2 Růst vrstvy s gradientem teploty

Pro modelové studie katalyzátorů by bylo žádoucí dokázat vytvořit vrstvu oxidu ceru, která by byla jak spojitá, tak i uspořádaná a tedy měla hladký povrch. Jednou z možností, jak toho docílit, je růst vrstvy za proměnlivé teploty. Pokud by byla první tzv. „smáčivá“ vrstva (ang. „Wetting layer“) napařována při nízké teplotě substrátu, zamezí se migraci atomů po povrchu a tedy nukleaci v této vrstvě. Další vrstvy, napařované při vyšší teplotě, pak rostou uspořádaněji v důsledku většího počtu nukleačních center. Tím je možné dosáhnout jak spojitosti, tak hladkosti této vrstvy. Tímto postupem, růstem vrstvy s gradientem teploty, jsme napařovali oxid ceru nejprve za pokojové teploty s následným vzrůstem na zhruba 450°C.

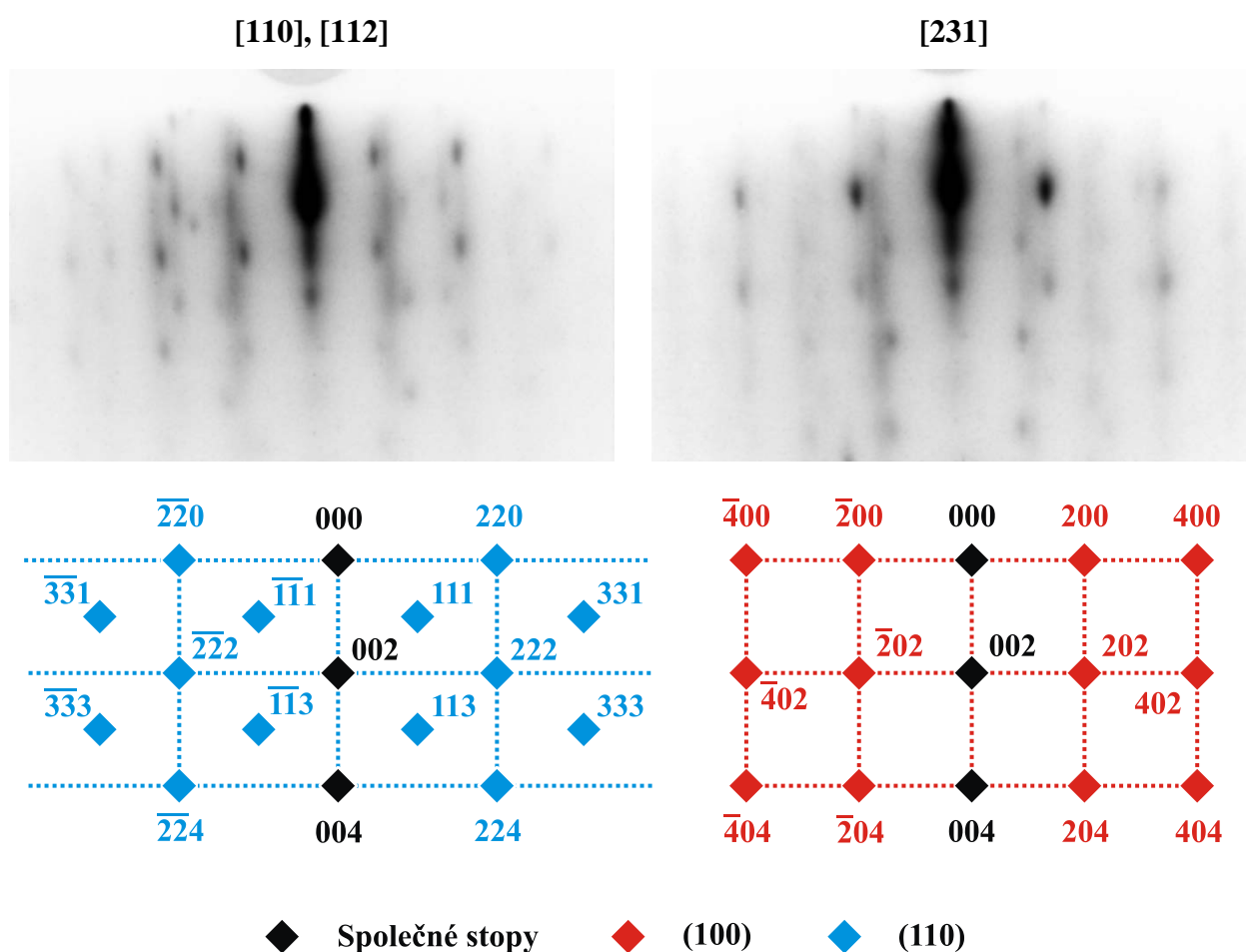
Růst smáčivé vrstvy probíhal stejným způsobem jako při depozici za stálé teploty. Na difraktogramu se objevily stopy patřící epitaxní rovině oxidu ceru (111). Po zapnutí ohřevu se ale vývoj těchto stop zastavil. V difraktogramu se objevily stopy bodové, značící růst orientovaných 3D objektů. Ve výsledném difraktogramu, získaném po ukončení depozice, jsou přítomny jak bodové stopy, tak stopy patřící epitaxní rovině (111).

Na obrázku 4.6 je ukázáno XPS spektrum hladiny Ce 3d změřené po depozici této vrstvy. Je vidět, že stechiometrie je téměř shodná s depozicí za stálé teploty. Za rozdíly v pozorovaných difracích tedy nemůže být zodpovědná změna oxidačního stavu atomů ceru.



Obr. 4.6 – XPS spektrum hladiny Ce 3d vrstvy deponované s gradientem teploty

Difrakční obrazce této vrstvy, včetně interpretace, jsou ukázány na obrázku 4.7. Protože má povrch (111) šestičetnou symetrii, opakují se obdobné difraktogramy vždy po 60°. Difraktogramy vrstvy deponované s gradientem teploty se ale opakují po 30°. Ve dvou význačných směrech substrátu, [110] a [112], tedy difrakční obrazce vypadají stejně. V těchto směrech je na difraktogramu pozorovatelný řez reciprokovou rovinou (110). Navíc vznikají difrakční maxima ještě v novém směru, [231], který je vůči předešlým otočený o 15°. V tomto směru je vidět řez reciprokovou rovinou (100). V obou význačných směrech se ještě vyskytují stopy patřící epitaxní rovině (111).



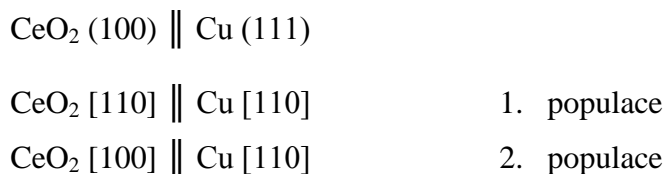
**Obr. 4.7 – Difraktogramy vrstvy CeO<sub>2</sub> napařované s gradientem teploty**

Interpretace na obrázku 4.7 odpovídá tomu, že kromě epitaxní 2D vrstvy roste oxid ceru ještě ve 3D doménách se čtyřčetnou symetrií. Protážení stop ve směru kolmém k povrchu ukazuje na to, že tyto domény mají terasovitou strukturu. Při bližším pohledu si dále můžeme všimnout, že oba difraktogramy jsou v podstatě stejné. Pouze jedna sada stop je vždy pro jeden z význačných směrů slabší. To se dá vysvětlit tím, že čtyřčetné domény



rostou celkem ve dvou populacích, vzájemně otočených o 45°. Orientace, které patří slabší sada stop (2. populace), je na povrchu zastoupena méně.

Orientace čtyřčetných krystalických zrn vůči podložce se dá popsat pomocí následujících epitaxních parametrů:

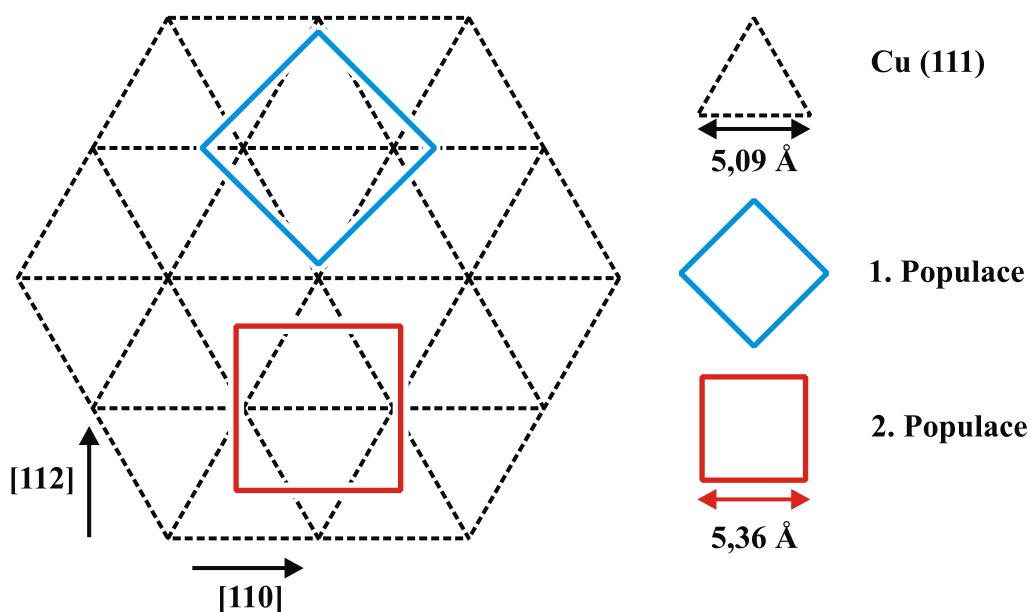


Měření vzdáleností difrakčních stop ukázalo, že ve směru rovnoběžném s povrchem jsou krystalické mřížky těchto domén komprimované asi o 1%. Ve směru kolmém k povrchu má mřížový parametr naopak objemovou hodnotu.

Tedy:

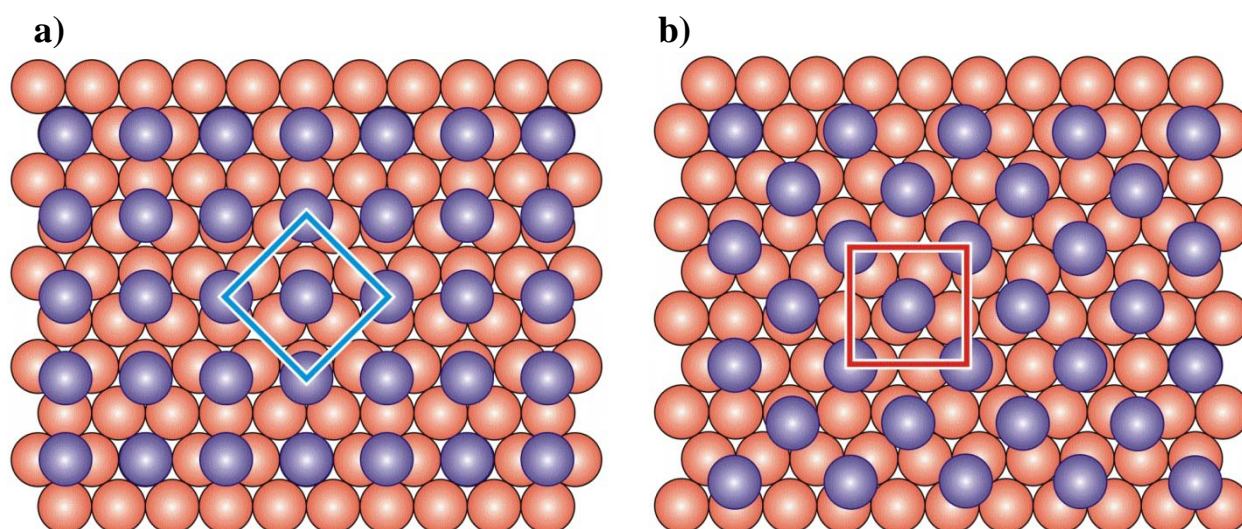
$$\begin{array}{l} a_{\parallel} = 5,36 \text{ \AA} \\ a_{\perp} = 5,41 \text{ \AA} \end{array}$$

Na obrázku 4.8 je znázorněn model odpovídající výše uvedeným epitaxním parametrům. Protože oxid ceru má v tomto uspořádání čtyřčetnou symetrii, zatímco povrch mědi Cu (111) šestičetnou, může se každá populace na povrchu vyskytovat v celkem třech ekvivalentních orientacích, vzájemně otočených o 60°. Na obrázku jsou obě populace znázorněny pouze v jedné orientaci.



Obr. 4.8 – Model epitaxního systému CeO<sub>2</sub>/Cu (111) deponovaného s gradientem teploty

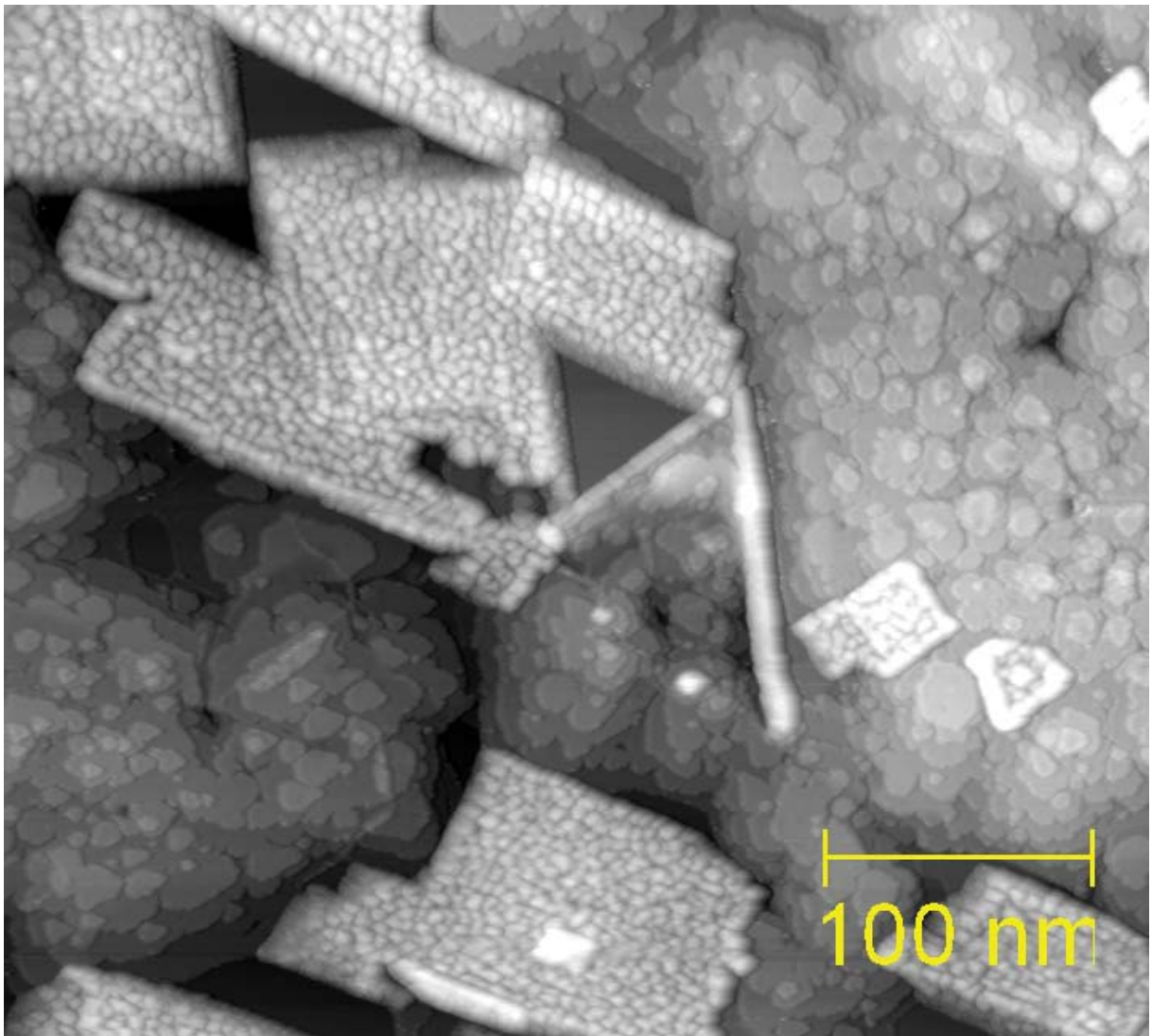
Otázka zastoupení obou populací se dá vyřešit konstrukcí většího modelu, který je znázorněný na obrázku 4.9. Na tomto modelu je vidět, že první populace (Obr. 4.9 a) mnohem lépe odpovídá geometrickému uspořádání atomů mědi v rovině (111). Lepší akomodace této populace na povrch substrátu tak dostatečně vysvětluje její preferovaný růst.



**Obr. 4.9 – Model systému CeO<sub>2</sub>/Cu (111) narostlého s gradientem teploty**

a) preferovanější populace, b) méně preferovaná populace

Obrázek 4.10, převzatý z [23], ukazuje domény oxidu ceru na povrchu mědi (111). Je na něm vidět čtyřčetná symetrie těchto útvarů. Rovnostranný trojúhelník uprostřed obrázku je místem, kde se střetávají dvě orientace této domény navzájem otočené o 60°. Dále je z tohoto obrázku patrné, že čtyřčetné domény oxidu ceru rostou přímo na povrchu mědi a ne na vrstvě oxidu. Tento obrázek plně potvrzuje náš model. Je zajímavé, že na vzorcích měřených pomocí STM se čtyřčetné domény objevují jen někdy. Většina povrchu je pokrytá terasami patřícími epitaxnímu CeO<sub>2</sub> (111). V našem případě jsou ale difrakční stopy patřící čtyřčetným doménám zcela dominantní. Také měření metodou AFM (není zahrnuto v této práci) ukázala, že náš vzorek je pokryt skoro výhradně těmito doménami. Zdánlivý rozpor ve výsledcích experimentů se dá vysvětlit drobnými rozdíly v podmínkách přípravy vrstev. Zejména pak v rozdílných rychlostech ohřevu vzorku z pokojové teploty na 450°C a rozdílných depozičních rychlostech.



**Obr. 4.10 – Vrstva CeO<sub>2</sub> rostlá s gradientem teploty zobrazená v STM**

Obrázek přejatý z [23]

## 4.2 Studium růstu paládia na CeO<sub>2</sub> (111)

### 4.2.1 Růst ostrůvků Pd

Na vrstvy oxidu ceru připravené při teplotě 300°C, bylo paládium napařováno v UHV přímo z drátu ohříváného elektronovým bombardem. Množství deponovaného paládia bylo odhadnuto z útlumu signálu hladiny Cu 2p po depozici. Pokud budeme uvažovat střední volnou dráhu elektronů o této energii v paládiu 0,92 Å a tloušťku jedné monovrstvy paládia 2,26 Å (z tabulkové hodnoty mřížového parametru paládia 3,89 Å), získáme pro paládium depoziční rychlost 0,2 ML za minutu.

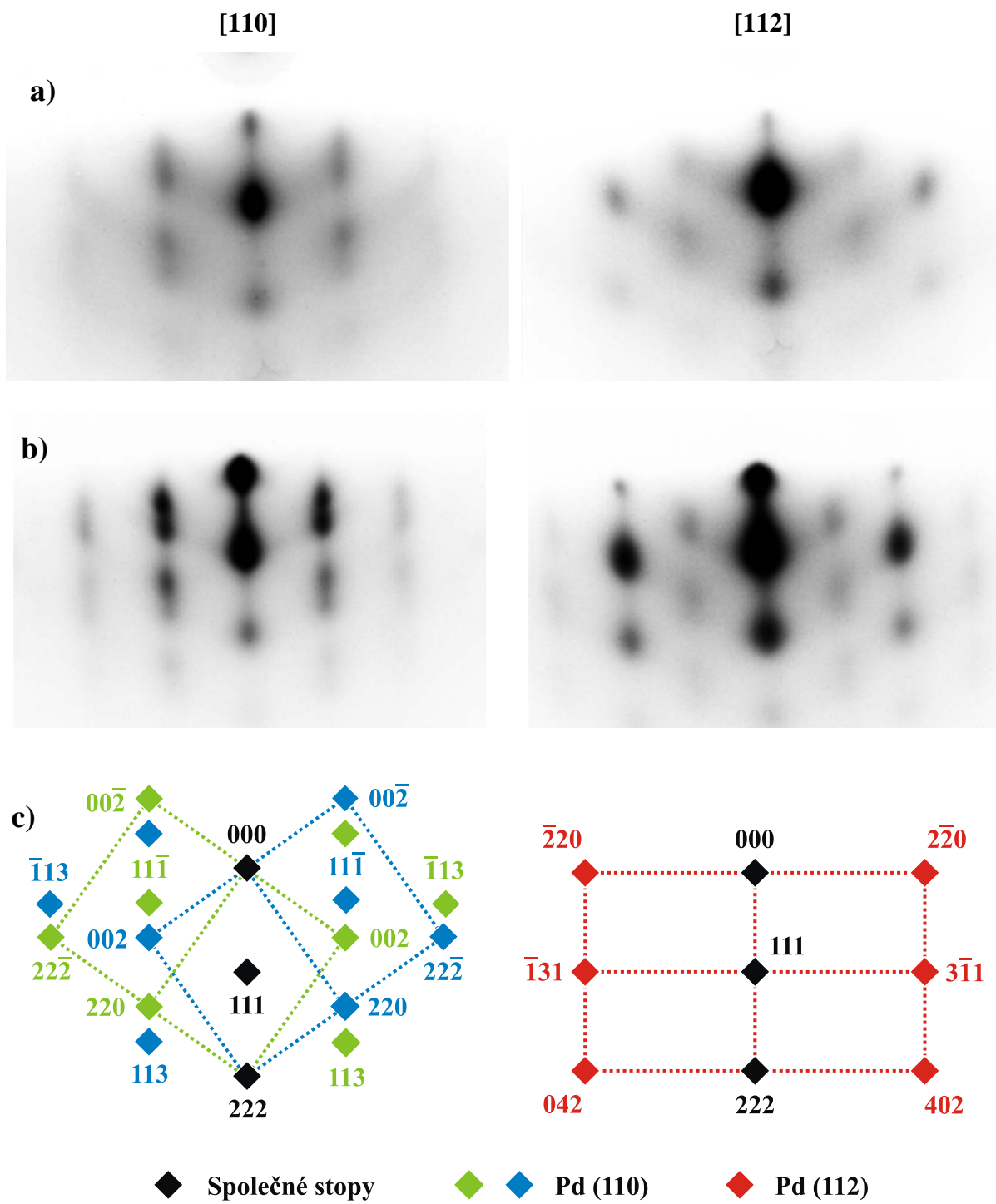
Paládium bylo napařováno na dva vzorky. Na jeden při pokojové teplotě, druhý při teplotě substrátu 300°C. Difraktogramy získané po depozicích zhruba tří monovrstev ve dvou význačných směrech [110] a [112] jsou uvedeny na obrázku 4.11 včetně interpretace. Je vidět, že s rostoucí teplotou během depozice klesá intenzita difúzního pozadí a naopak se zvyšuje intenzita a ostrost difrakčních stop. To je, stejně jako v případě růstu oxidu ceru, dáno vyšší mobilitou atomů na povrchu, které tak snáze tvoří uspořádanější struktury. Vznikají tak větší ostrůvky s lepší krystalickou strukturou.

Interpretace difraktogramů je typická pro růst paládia na površích s šestičetnou symetrií. Paládium roste ve formě epitaxních ostrůvků s krystalografickou rovinou Pd (111) rovnoběžnou se substrátem. Na difraktogramu ze směru [110] je vidět, že se skládá ze dvou reciprokových rovin (110) vzájemně otočených o 180°. To odpovídá růstu ostrůvků paládia ve dvou orientacích vzájemně otočených o 180° okolo osy kolmé k povrchu. Tento jev se označuje jako „Double positioning“. Při bližším pohledu bychom si dále mohli všimnout, že difraktogramy z obou směrů [110] a [112] jsou podobné a liší se pouze v intenzitách jednotlivých stop. Na povrchu totiž během růstu vznikají dvě populace ostrůvků paládia, vzájemně otočené o 90°. Z intenzit difrakčních stop je vidět, že jedna z populací (1. populace) je preferovanější. Epitaxní model této interpretace je znázorněn na obrázku 4.12 a odpovídají mu následující epitaxní parametry:

Pd (111) || CeO<sub>2</sub> (111)

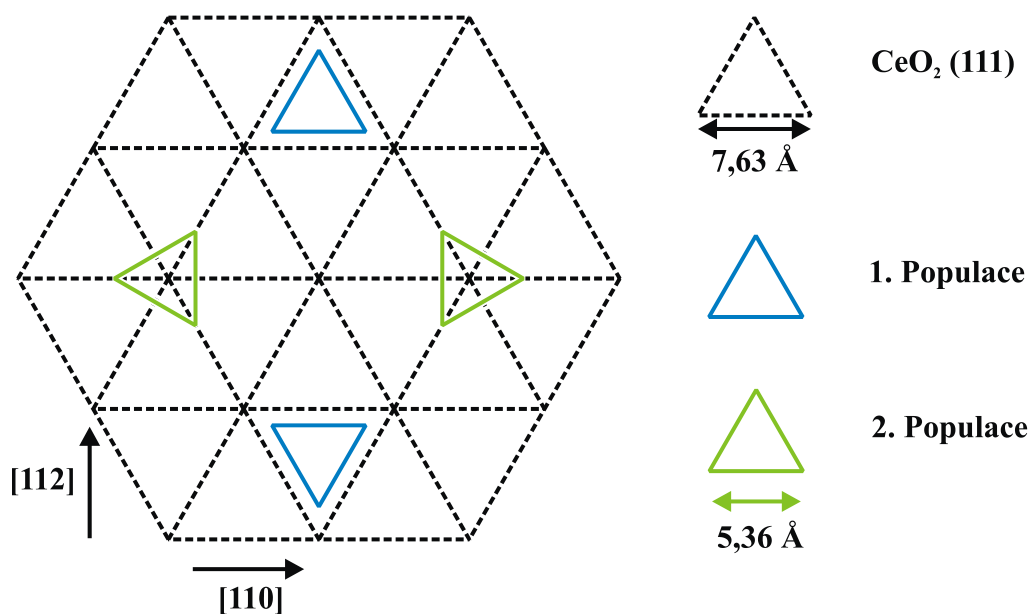
Pd [110] || CeO<sub>2</sub> [110]                      1. populace

Pd [112] || CeO<sub>2</sub> [110]                      2. populace



**Obr. 4.11 - Difraktogramy po depozici paládia**

a) při pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C, c) interpretace



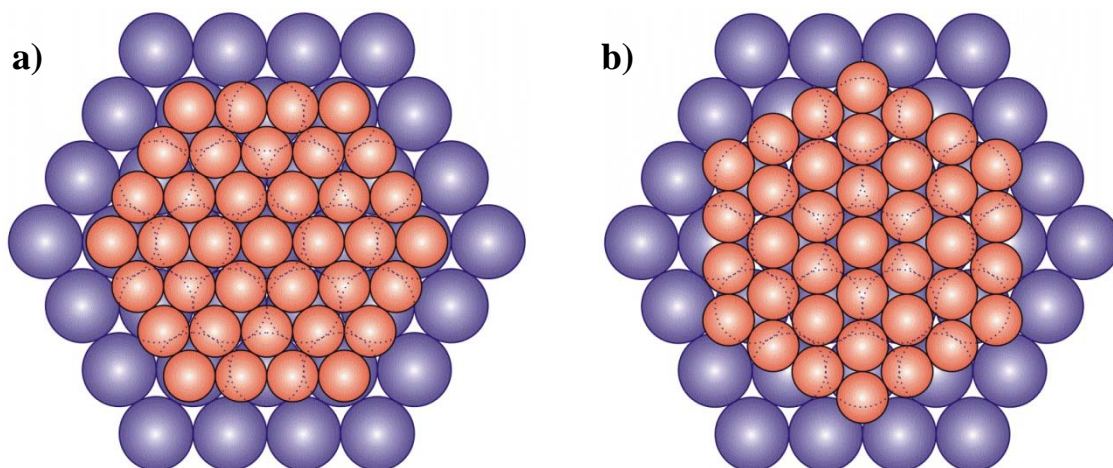
**Obr. 4.12 – Model epitaxního růstu paládía na CeO<sub>2</sub> (111)**

Ze vzdáleností difrakčních stop jsme pro první populaci paládiových ostrůvků vypočítali mřížový parametr. Stopy patřící druhé, méně zastoupené, populaci byly příliš slabé a nedala se přesně určit jejich poloha. Ukazuje se, že pro rozdílné teploty depozice je rozdílný i mřížový parametr paládía. Při teplotě 300°C se více blížil objemové hodnotě pro paládium 3,89 Å. Tento jev souvisí s velikostí ostrůvků. Menší ostrůvky totiž mají tendenci více se odchylovat od objemové hodnoty mřížového parametru.

Teplota	Mřížový parametr	$\Delta_{\text{Bulk}}$
RT	$a_{\parallel} = 4,08 \text{ \AA}$	+4,9%
	$a_{\perp} = 3,82 \text{ \AA}$	-1,8%
300°C	$a_{\parallel} = 3,95 \text{ \AA}$	+1,5%
	$a_{\perp} = 3,89 \text{ \AA}$	0,0%

Abychom zjistili, proč je první z populací paládiových ostrůvků zobrazených na obrázku 4.12 preferovaná, musíme sestavit větší model ostrůvku. Tento model je ukázán na obrázku 4.13. Je patrné, že první populace ostrůvků lépe odpovídá geometrii povrchu oxidu ceru (111) a lépe se akomoduje na jeho krystalickou mříž. Dá se předpokládat, že s rostoucí teplotou během depozice, a tím i větší mobilitou atomů na povrchu, by méně preferovaná populace postupně zmizela.

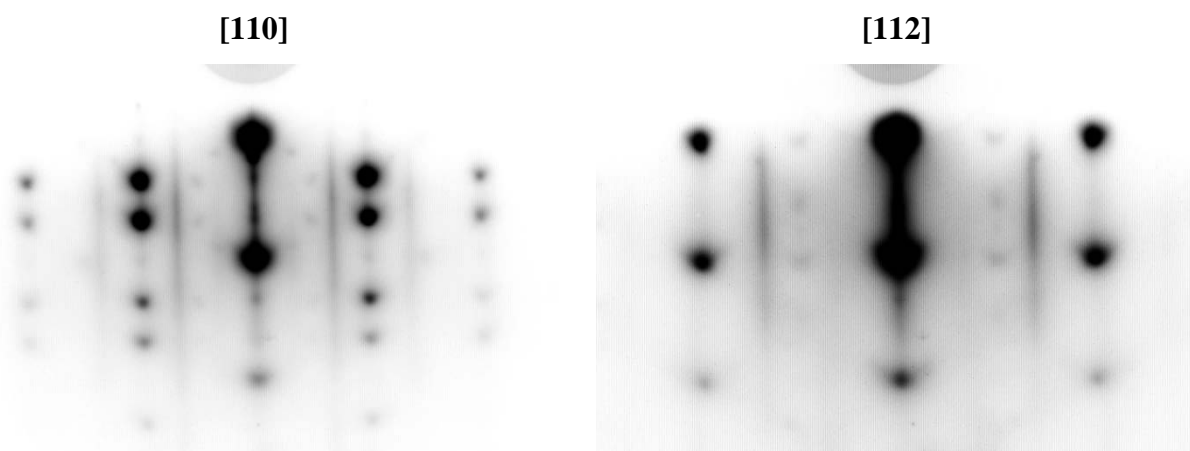




**Obr. 4.13 – Model paládiových ostrůvků na povrchu CeO<sub>2</sub> (111)**

a) preferovanější populace, b) méně preferovaná populace

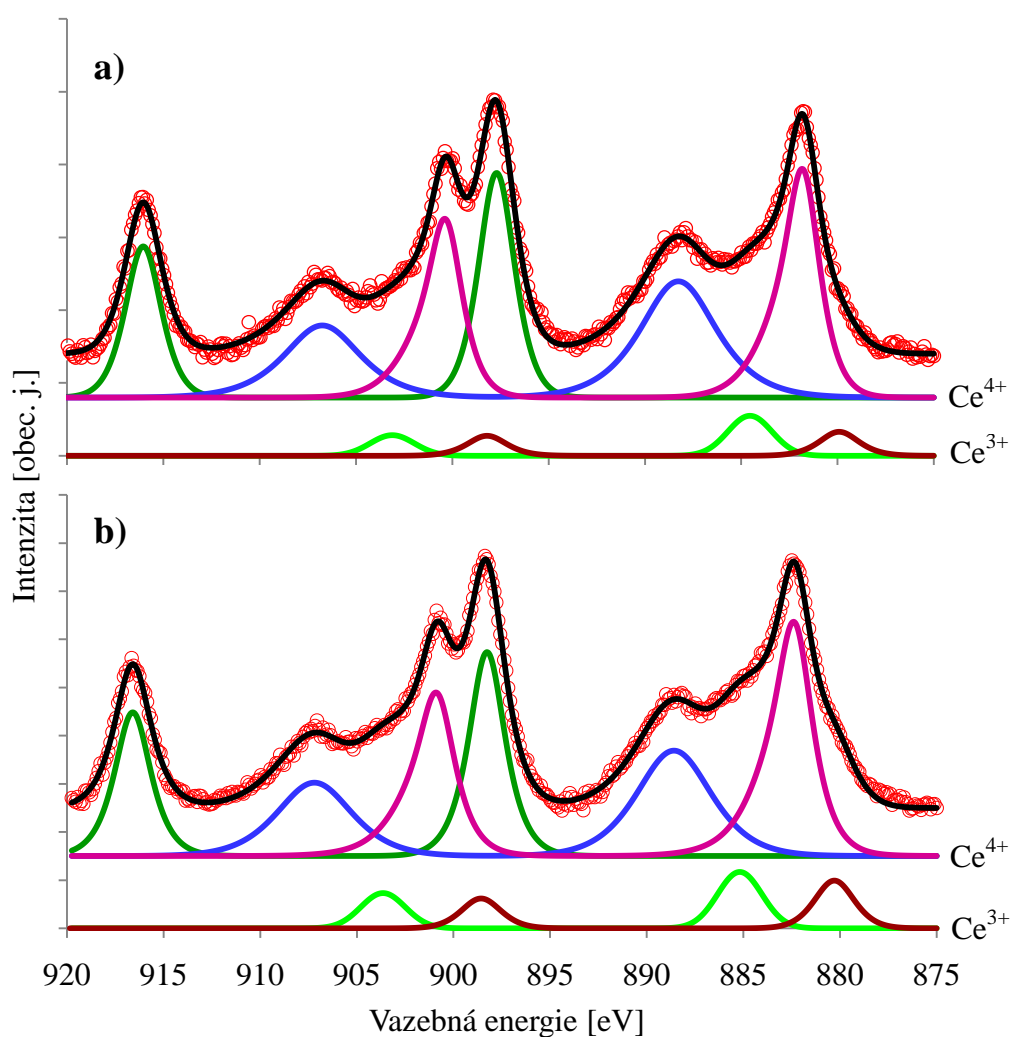
Při následném ohřevu vzorku došlo k nárůstu intenzity a zúžení difrakčních stop paládía a zároveň se v difraktogramech objevily stopy patřící rovině oxidu ceru (111). To je způsobeno tím, že při vzrůstu teploty dochází ke koalescenci menších ostrůvků, a tím k růstu střední velikosti celé populace. Dojde tak k odkrývání substrátu, který je pak pozorovatelný pomocí difrakce. Tento proces byl pozorovaný i pomocí STM [4]. Na obrázku 4.14 jsou ukázány difraktogramy získané po ohřevu vzorku na 600°C. Interpretace těchto difraktogramů je stejná jako u obrázků 4.11 a 4.2. Stopy patřící méně preferované populaci ostrůvků paládía jsou už ale tak slabé, že nejsou téměř pozorovatelné.



**Obr. 4.14 - Difraktogramy Pd ostrůvků po ohřevu na 600°C**

## 4.2.2 Teplotní stabilita systému Pd/CeO<sub>2</sub> (111)

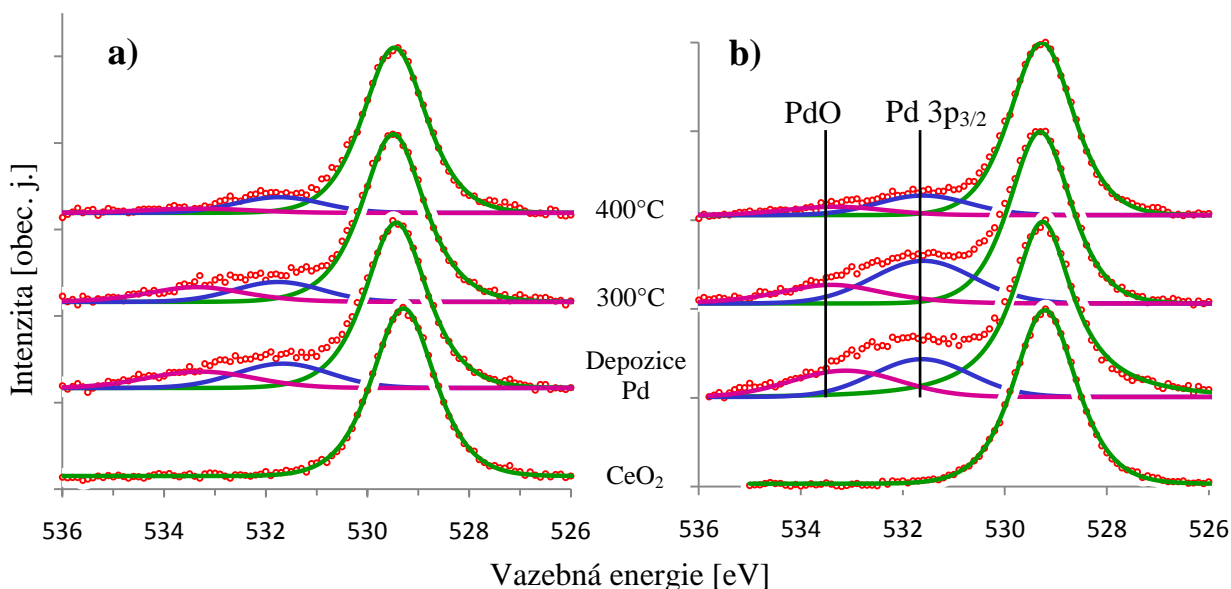
Po depozici paládía došlo v obou případech ke změnám v XPS spektru Ce 3d, a to k nárůstu intenzity píků patřících atomům ceru v oxidačním stavu Ce<sup>3+</sup>. Z těchto spekter, zobrazených na obrázku 4.15 je vidět, že změna byla výraznější při vyšší teplotě depozice. K dalším změnám došlo ve spektru kyslíku O 1s. Kromě stavu s vazebnou energií 529,25 eV, patřícího oxidu ceru, se objevily ještě dva nové píky. První z nich, s vazebnou energií 532,09 eV, je pík paládía Pd 3p<sub>3/2</sub>. Druhý, s vazebnou energií 534,09 eV, patří oxidu paládía PdO [24]. Tyto stavy se po dalším ohřevu na 300°C zmenšily. Po ohřevu na 400°C zmizely úplně. Spektra jsou ukázána na obrázku 4.16.



**Obr. 4.15 - XPS spektrum hladiny Ce 3d po depozici paládía**

a) při pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C

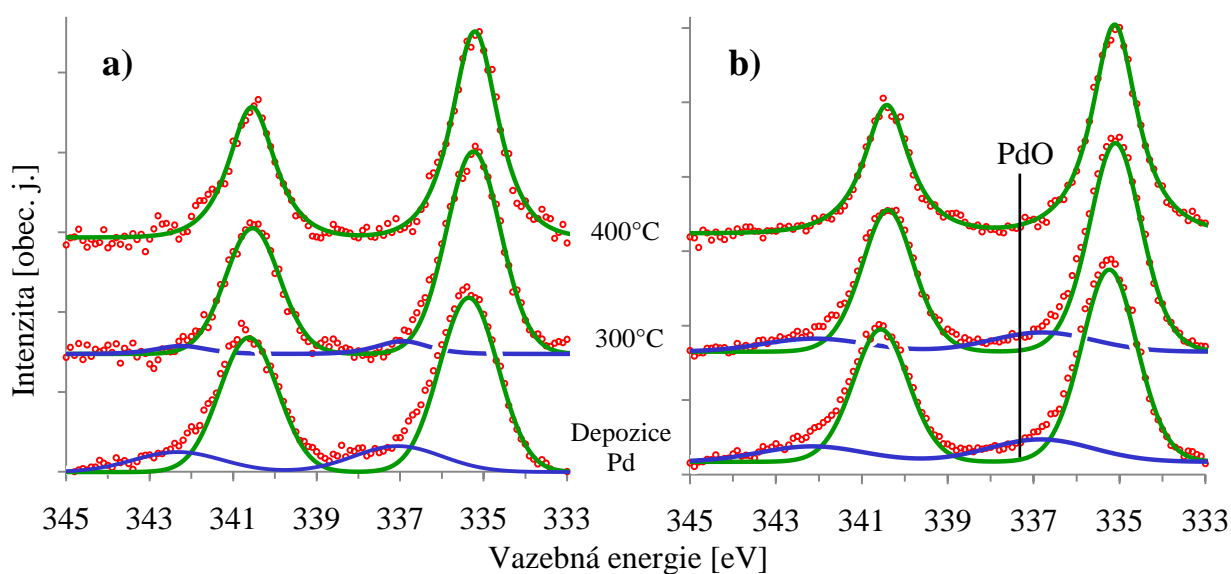




**Obr 4.16 – XPS spektra hladiny O 1s**

Vzorek napařovaný a) při pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C

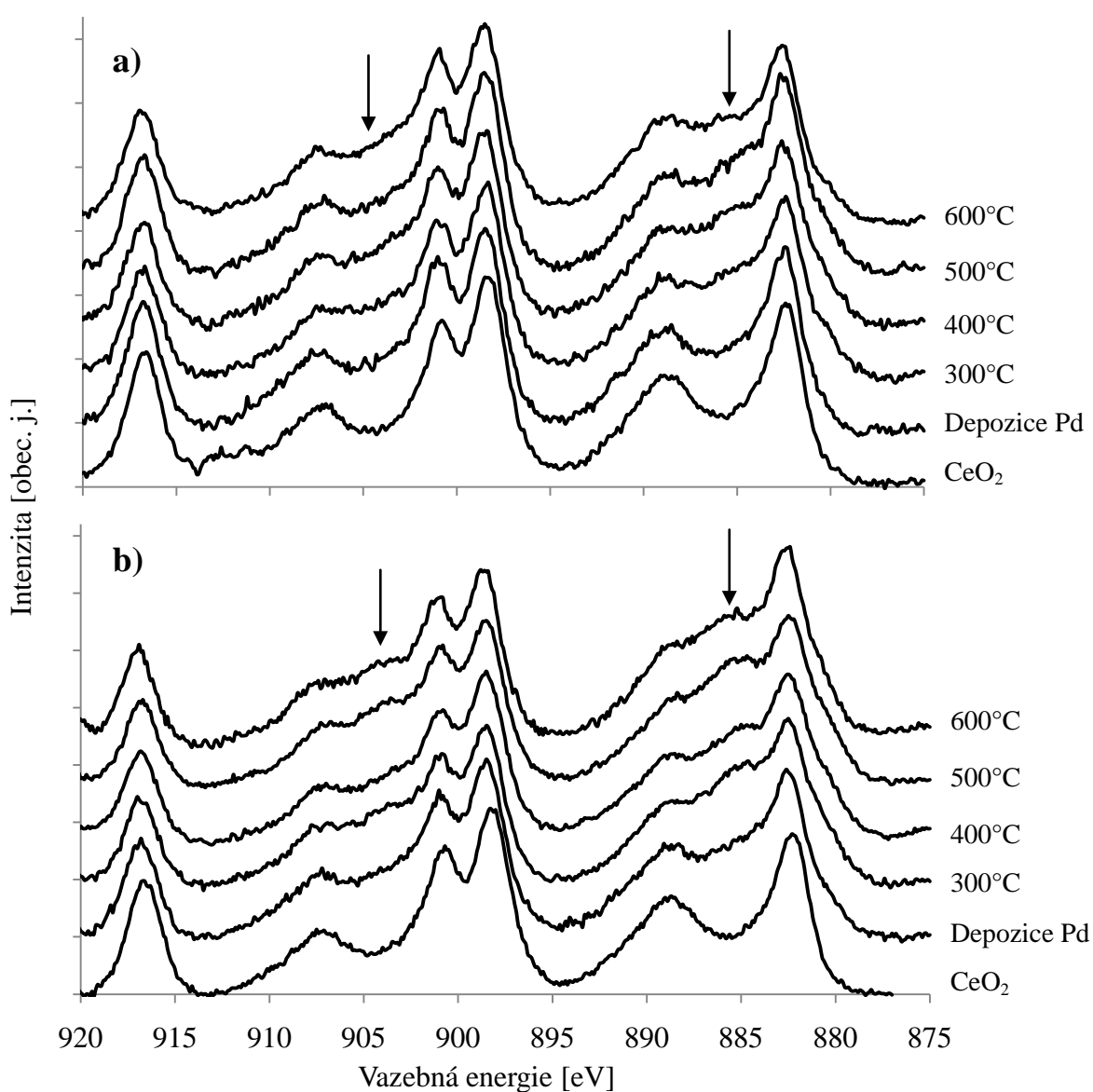
Na obrázku 4.17 jsou ukázána XPS spektra hladiny Pd 3d. Kovovému paládium odpovídá stav na vazebné energii 335,40 eV pro depozici při pokojové teplotě, respektive 335,21 eV pro depozici při teplotě 300°C. Obě tyto hodnoty jsou vyšší než pro čistý kov (335,1 eV na čistém povrchu Pd (111)), což je způsobeno vlivem velikosti částic na stínění fotoelektronu (tzv. „Size effect“). Protože jsou při teplotě 300°C ostrůvky větší, je tento efekt menší. Na vazebné energii 337,10 eV pak vznikl další stav, který odpovídá oxidu paládía PdO [24]. Po ohřevu vzorků na 300°C se stav PdO výrazně zmenšil, a po ohřevu na 400°C zmizel úplně.



**Obr. 4.17 – XPS spektra hladiny Pd 3d**

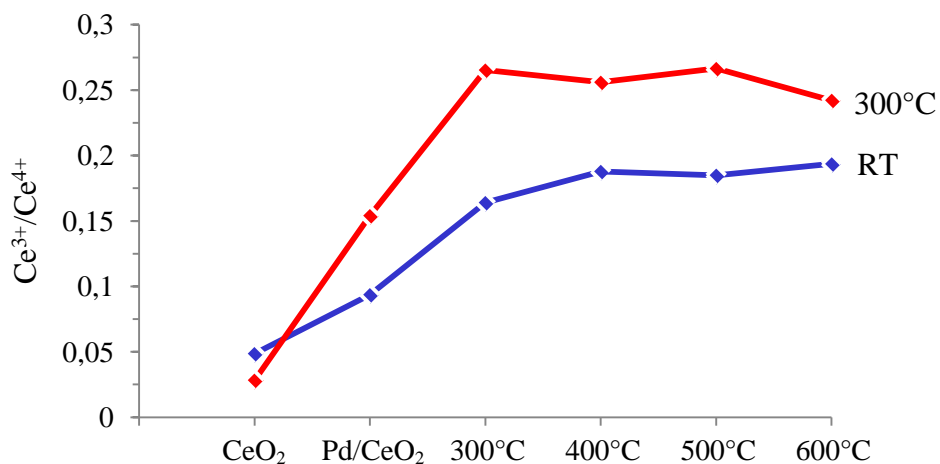
Vzorek napařovaný a) při pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C

Ve spektrech Ce 3d se následné ohřevy projevily dalším zvyšováním intenzity píků patřících ceru v oxidačním stavu  $Ce^{3+}$ . Vývoj těchto spekter je znázorněn na obrázku 4.18. Částečná redukce atomů ceru do stavu  $Ce^{3+}$  se projevuje jako zaplňování údolí na vazebných energiích 885 eV a 904 eV (naznačeno šipkami). Pro zjištění oxidačního stavu oxidu ceru je určující poměr mezi intenzitami píků patřících ceru ve stavu 3+ a 4+. Vývoj tohoto poměru pro oba vzorky je uveden na obrázku 4.19. Je vidět, že tento poměr závisí na teplotě během depozice a po ohřevu na 300°C výrazně vzrostl. Vzorek připravený při vyšší teplotě substrátu navíc dosáhl většího stupně redukce.



**Obr 4.18 – Vývoj XPS spekter hladiny Ce 3d po depozici paládia**

a) při pokojové teplotě, b) při teplotě 300°C



**Obr. 4.19 – Vývoj poměru intenzit píků  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$**

Výše uvedená data ukazují na to, že stav PdO je skutečně oxid paládia. Jak je známo, koncovou vrstvou oxidu ceru tvoří kyslík [4, 25]. Při depozici paládia dojde k interakci mezi kovem a vrstvou oxidu a paládium se zoxiduje na úkor podložky. To se projeví ve spektru Ce 3d jako redukce do stavu  $Ce^{3+}$  a ve spektrech O 1s a Pd 3d jako vznik stavu patřícího oxidu paládia. Relativně malá intenzita stavu PdO napovídá tomu, že tento oxid vzniká jenom na rozhraní mezi ostrůvkem a podložkou. Při ohřevu na 300°C dochází ke koalescenci ostrůvků paládia a tím k další redukci podložky. Při ohřevu na vyšší teplotu se oxid PdO rozloží a dojde ke snížení intenzity jeho signálu ve spektrech Pd 3d a O 1s. Depozice za vyšší teploty vede ke vzniku větších ostrůvků a dojde tedy k větší redukci podložky.

## Kapitola 5

### Závěr

Metodou RHEED jsme prozkoumali růst oxidu ceru  $\text{CeO}_2$  na povrchu mědi (111). Podle pozorovaných difrakčních obrazců oxid ceru roste epitaxně s kubickou plošně centrovanou mříží (struktura fluoritu). Tato struktura nezávisí na teplotě substrátu během depozice. S rostoucí teplotou je ale vrstva oxidu uspořádanější. V počátečních fázích depozice je krystalová mříž oxidu ceru komprimovaná v důsledku částečné redukce měděným substrátem. Tento jev je zřejmě původcem Moiré struktury pozorované v STM.

Pokud teplota substrátu rostla přímo během depozice, došlo kromě výše popsaného epitaxního růstu ke vzniku třídimenzionálních domén se čtyřčetnou symetrií. Tyto domény patří mříži oxidu ceru s rovinou (100) rovnoběžnou se substrátem. Krystalová mříž oxidu je v tomto případě komprimovaná v důsledku lepší akomodace na krystalickou mříž substrátu. Tento typ růstu oxidu ceru, pozorovaný i pomocí STM, dosud nebyl popsán.

Depozice paládia vedla ke vzniku epitaxních ostrůvků s rovinou (111) rovnoběžnou se substrátem. Střední velikost těchto ostrůvků je závislá na teplotě substrátu během depozice. Paládium je na povrchu oxidu přítomno celkem ve dvou populacích, z nichž obě vykazují „Double positioning“. Jedna z těchto populací je během růstu preferovanější z důvodu lepší akomodace na krystalickou mříž podložky. Na rozhraní mezi paládiem a podložkou se vytváří oxid  $\text{PdO}$ , což vede k částečné redukci oxidu ceru. Tento jev se znásobí při ohřevu na teplotu  $300^\circ\text{C}$ . Při ohřevu na teplotu  $400^\circ\text{C}$  dochází k rozkladu oxidu  $\text{PdO}$ , koalescenci paládiových ostrůvků a odkrývání povrchu oxidu ceru. Při dalším ohřevu systém již nevykazuje žádné chemické změny.

Ačkoliv se v diplomové práci podařilo objasnit některé problémy související s katalytickým systémem  $\text{Pd/CeO}_2$ , objevilo se několik dalších otázek týkajících se hlavně počátečních fází růstu oxidu ceru na povrchu mědi (111). Tomuto problému je potřeba se věnovat i v budoucnosti. Výsledky této diplomové práce budou v nejbližší době publikovány v některém z vědeckých časopisů.

## Použitá literatura

- [1] Trovarelli A.: *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, 2002
- [2] Nguyen T B, Deloume J P, Perrichon V: *Study of the redox behaviour of high surface area CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> solid solutions*; Applied Catalysis A: General 249 (2003), 273
- [3] Luo M-F, Hou Z-Y, Yuan X-X, Zheng X-M: *Characterization study of CeO<sub>2</sub> supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation*; Catalysis Letters 50 (1998), 205
- [4] Senanayake S D, Zhou J, Baddorf A P, Mullins D R: *The reaction of carbon monoxide with palladium supported on cerium oxide thin films*; Surface Science 601 (2007), 3215
- [5] Craciun R, Daniell W, Knözinger H: *The effect of CeO<sub>2</sub> structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming*; Applied Catalysis A: General 230 (2002), 153
- [6] Pecchi G, Reyes P, López T, Gómez R: *Pd-CeO<sub>2</sub> and Pd-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alumina-supported catalysts: their effect on the catalytic combustion of methane*; Journal of Non-Crystalline Solids 345 & 346 (2004), 624
- [7] Gopinath R, Lingaiah N, Sreedhar B, Suryanarayana I, Sai Prasad P S, Obuchi A: *Highly stable Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene*; Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003), 587

- [8] Usamia Y, Kagawaa K, Kawazoe M, Matsumurab Y, Sakuraib H, Haruta M: *Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported on metal oxides*; Applied Catalysis A: General 171 (1998), 123
- [9] Sounak R, Hegde M S: *Pd ion substituted CeO<sub>2</sub>: A superior de-NO<sub>x</sub> catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria*; Catalysis Communications 9 (2008), 811
- [10] Mullins D R, Radulovic P V, Overbury S H: *Ordered cerium oxide thin films grown on Ru (0001) and Ni (111)*; Surface Science 429 (1999), 186
- [11] Wilson E L, Grau-Crespo R, Pang C L, Cabailh G, Chen Q, Purton J A: *Redox behavior of the model catalyst Pd/CeO<sub>2-x</sub>/Pt (111)*; Journal of Physical Chemistry C 112 (2008), 10918
- [12] Alexandrou M, Nix R M: *The growth, structure and stability of ceria overlayers on Pd (111)*; Surface Science 321 (1994), 47
- [13] Eck S, Castellarin-Cudia C, Surnev S, Ramsey M G, Netzer F P: *Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh (111)*; Surface Science 520 (2002), 173
- [14] Linker G, Smithey R, Geerk J, Ratzel F, Schneider R, Zaitsev A: *The growth of ultra-thin epitaxial CeO<sub>2</sub> films on r-plane sapphire*; Thin Solid Films 471 (2005), 320
- [15] Matolín V, Libra J, Matolínová I, Nehasil V, Sedláček L, Šutara F: *Growth of ultra-thin cerium oxide layers on Cu (111)*; Applied Surface Science 254 (2007), 153
- [16] Skårman B, Grandjean D, Benfield R, Hinz A, Andersson A, Reine Wallenberg L: *Carbon monoxide oxidation on nanostructured CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> composite particles characterized by HREM, XPS, XAS, and high-energy diffraction*; Journal of Catalysis 211 (2002), 119
- [17] Eckertová L, Frank L: *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*; Academia, Praha, 1996

- [18] Mašek K: *Studium růstu tenkých nespojitých vrstev rhodia metodami TEM a RHEED*; Doktorská a disertační práce, Univerzita Karlova, Praha, 1994
- [19] Bok M: *Program pro analýzu elektronového difraktogramu*; Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha, 2001
- [20] Eckertová L: *Metody analýzy povrchů: elektronová spektroskopie*; Academia, Praha, 1990
- [21] Briggs D, Deah M P: *Practical Surface Analysis Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 1990
- [22] Tanuma S, Powell C J, Penn D R: *Calculations of electron inelastic mean free paths. V - Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*; Surface and Interface Analysis 21 (1993), 165
- [23] Dvořák F: *Studium tenkých vrstev oxidu ceru metodami rastrovací tunelové mikroskopie (STM) a spektroskopie (STS)*; Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha, 2010
- [24] Peuckert M: *XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides*; Journal of Physical Chemistry 89 (1985), 2481
- [25] Esch F, Fabris S, Zhou L, Montini T, Africh C, Fornasiero P, Comelli G, Rosei R: *Electron localization determines defect formation on ceria substrates*; Science 309 (2005), 752