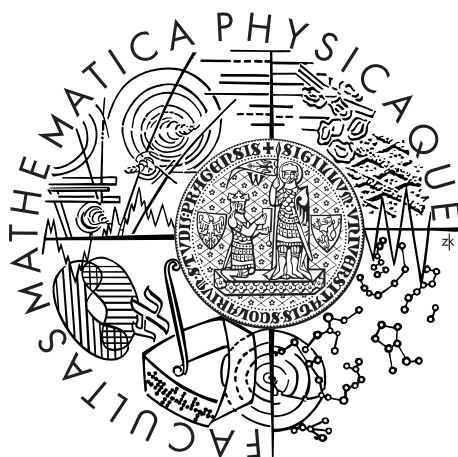


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Tomáš Duchoň

Studium adsorpce na in-situ naprašovaných vrstvách oxidu céru metodami fotoelektronové spektroskopie

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2011

Chtěl bych tímto poděkovat své vedoucí bakalářské práce RNDr. Kateřině Veltruské, CSc. za její ochotu naučit mě pracovat s aparaturou a zpracovávat naměřená spektra a za její neocenitelnou pomoc s interpretací výsledků mých měření. Dále bych rád poděkoval Mgr. Mykhailovi Chundakovi za pomoc při konstrukci a práci s magnetronem. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině za trpělivost a podporu po celou dobu mého studia.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 22. května 2010

Tomáš Duchoň

Název práce: Studium adsorpce na in-situ naprašovaných vrstvách oxidu céru metodami fotoelektronové spektroskopie.

Autor: Tomáš Duchoň

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc., KFPP

Abstrakt: V průběhu této práce byly metodou magnetronového naprašování připravovány vrstvy CeO_x na grafitové fólii a křemíkovém monokrystalu. Vzorokly byly in situ charakterizovány metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie a poté vystaveny vlivu atmosféry. Byly pozorovány vlivy substrátu, vzdálenosti terče substrát a doby naprašování na výslednou stechiometrii vrstvy. Bylo zjištěno, že expozicí na atmosféře dochází k redukci připravených vrstev. Redukce byla výraznější na vrstvách připravených na grafitové fólii a naprašovaných z větší vzdálenosti.

Klíčová slova: cér, magnetron, XPS

Title: Photoelectron spectroscopy study of adsorption on sputtered ceria films prepared in-situ

Author: Tomáš Duchoň

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Kateřina Veltruská, CSc., KFPP

Abstract: During this work CeO_x films were prepared by magnetron sputtering on a graphite foil and a monocrystalline silicon wafer. Samples were characterised by the method of x-ray photoelectron spectroscopy in situ and then exposed to effects of the atmosphere. Influences of substrate, target substrate distance and duration of sputtering on stoichiometry of prepared films were observed. It was found out, that exposition to atmosphere reduces prepared films. Reduction was higher on films prepared on graphite foil and sputtered from greater distance.

Keywords: cerium, magnetron, XPS

Obsah

1 Úvod	2
1.1 Současný stav poznání	2
1.2 XPS spektrum céru	2
1.3 Shirleyho pozadí	4
1.4 Cíle práce	4
2 Experimentální techniky	5
2.1 Magnetronové naprašování	5
2.1.1 DC naprašování	5
2.1.2 RF naprašování	5
2.1.3 Magnetron	6
2.2 XPS - rentgenová fotoelektronová spektroskopie	7
2.2.1 Fotoelektrický jev	7
2.2.2 Fotoelektronová spektroskopie	8
3 Aparatura	11
3.1 XPS UHV aparatura	11
3.2 Magnetron	13
4 Měření	15
4.1 Zpracování dat	15
4.2 Test magnetronu	16
4.3 Vzorek A/Si-1 min	20
4.4 Vzorek B/C foil-1 min	22
4.5 Vzorek C/C foil-25 s	23
4.6 Vzorek D/Si-10 s	24
4.7 Vzorek E/C foil-10 s	27
4.8 Vzorek F/Si-12 s	29
4.9 Vzorek G/C foil-12 s	31
4.10 Vzorek H/Si-15 min	33
5 Diskuze	34
5.1 Naprašování vzorků	34
5.2 Expozice vzorků na atmosféře	34
5.3 Vzdálenost terč substrát	35
Závěr	37
Seznam použité literatury	38
Přílohy	40

1. Úvod

1.1 Současný stav poznání

Oxidy céru nachází široké uplatnění v průmyslových katalytických aplikacích. Využívají se například v trojcestném katalyzátoru spalovacích motorů pro redukci škodlivých výfukových plynů nebo při fluidním katalytickém krakování (fluid catalytic cracking) [1]. V poslední době se o oxidech céru uvažuje jako o perspektivním materiálu pro vývoj palivových článků [2], kde nahrazují a předstihují velmi drahý katalyzátor PtRu.

Oxidy céru se vyskytují ve dvou stabilních konfiguracích, CeO_2 charakterizovaný neobsazenými 4f stavu Ce^{4+} ($4f^0$) a Ce_2O_3 s konfigurací Ce^{3+} ($4f^1$). Reverzibilní přechod ze stavu Ce^{4+} do stavu Ce_2O_3 je hlavním předmětem zájmu v katalytických aplikacích. Při redukci oxidu céru se uvolňuje kyslík, který lze využít k dalším reakcím. Důležitou vlastností studovaných systémů z kvantitativního i kvalitativního hlediska je tak schopnost vázat kyslík.

Výše zmíněné katalytické vlastnosti lze ovlivnit dopováním vrstev oxidu céru kovy či mícháním s jinými oxidy. Byla například pozorována zvýšená účinnost oxidů céru dopovaných cínem v katalytické oxidaci CO [3] nebo vliv oxidu céru na katalytické vlastnosti zlata [4].

Ve skupině povrchů KFPP se podařilo připravit vrstvy CeO_x s velkou porózitou a značným podílem iontové platiny nebo zlata [5], která je podstatná pro činnost katalyzátoru [6]. Zároveň se projevuje i vliv substrátu [5] na výsledné vlastnosti vrstev, vrstvy na Si ve srovnání s vrstvami na uhlíkových podložkách byly výrazně kompaktnější a obsahovaly menší podíl iontových příměsí.

Na povrchu oxidu céru může po vystavení vlivu určitých plynů docházet k jeho redukci, například vodíkem [7]. Doposud byly vrstvy připravené metodou magnetronového naprašování před studiem přenášeny přes atmosféru. V pracovní skupině povrchů KFPP byl při experimentech v roce 2010 pozorován rozdíl ve stavu vrstev oxidu céru připravených magnetronovým naprašováním in-situ a přenášených přes atmosféru.

1.2 XPS spektrum céru

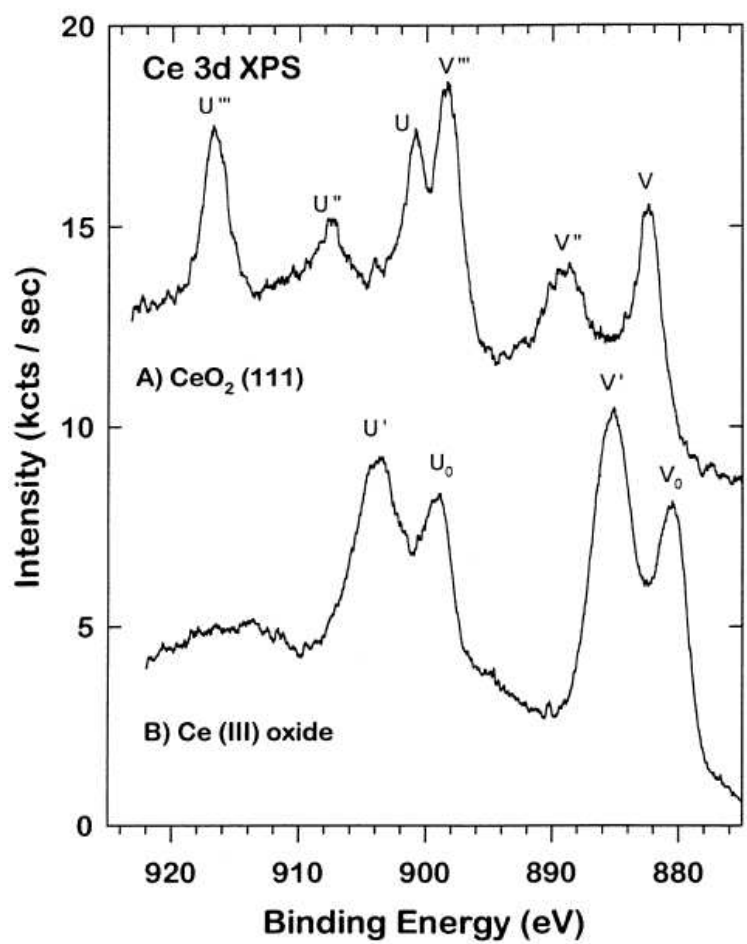
Spektrum 3d hladiny céru se vyznačuje složitým tvarem daným rozdílným obsazením 4f hladiny a přeuspořádáním energetického spektra po vyzáření fotoelektronu.

Hlavním rysem jsou tři spin-orbitálně rozštěpené dublety 3d hladiny CeO_2 s neobsazenými 4f stavu ($v-u$, $v''-u''$, $v'''-u'''$). Tyto tři dublety představují tři finální stavy obsazení hladiny 4f a to $4f^2$ ($v-u$), $4f^1$ ($v''-u''$) a $4f^0$ ($v'''-u'''$).

Ce_2O_3 přispívá do spektra dvěma spin-orbitálně rozštěpenými dublety pro finální stavy $4f^2$ (v_0-u_0) a $4f^1$ ($v'-u'$) s odlišnými vazebnými energiemi od dubletů CeO_2 .

Výsledné spektrum je pak součtem příspěvků od obou možných stavů céru.

Na obrázku 1.1 je ukázka spektra CeO_2 a Ce_2O_3 převzatá z [8].



Obrázek 1.1: XPS spektrum 3d hladiny CeO₂ a Ce₂O₃ [8].

1.3 Shirleyho pozadí

XPS spektrum se všeobecně vyznačuje složitým pozadím tvořeným příspěvkem od neelasticky interagujících fotoelektronů. K odečtení tohoto pozadí se standardně používá matematická konstrukce zavedená Shirleyem a popsaná například v [9].

1.4 Cíle práce

Cílem práce je studium počátečních stádií růstu vrstev oxidu céru připravených metodou magnetronového naprašování bez vlivu atmosféry v závislosti na substrátu, vzdálenosti terč substrát a tloušťce vzniklé vrstvy a přispět tak k objasnění vlivu mechanismů, které určují růst vrstev. Připravené vrstvy pak budou vystaveny vlivu atmosféry, aby mohla být naměřená data porovnána s předchozími výsledky.

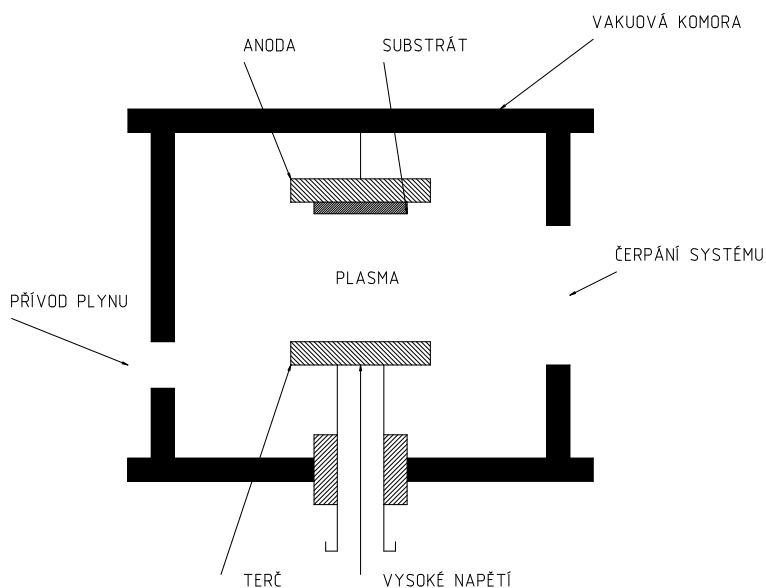
2. Experimentální techniky

2.1 Magnetronové naprašování

2.1.1 DC naprašování

Naprašování je čistě fyzikální metoda depozice tenkých vrstev materiálu. Je založena na přenosu hybnosti z dopadajících vysokoenergetických částic na povrchové atomy, které jsou odprašeny z terče a dopadají na substrát. Naprašované vrstvy poprvé studoval W.R. Grove již v roce 1852 [10]. Tato technika umožňuje přípravu vysoce homogenních vrstev kopírujících substrát, odprašování těžko tavitelných kovů (W, Mo atd.) a je průmyslově rozšířená díky možnosti velkoplošné depozice a velké variabilitě geometrického uspořádání.

Základní systém používaný pro naprašování je DC diodový systém (obrázek 2.1). Vysoké napětí na elektrodách zapálí doutnavý výboj a kladné ionty plynu (převážně inertní plyny - Ar, Kr atd.) připouštěného do vakuové komory jsou urychleny směrem k terči. Materiál terče je dopadajícími ionty odprašován a kondenzuje na substrátu. Při dopadu iontu na povrch může být z terče kromě odprašení vyzářen sekundární elektron, který je přiloženým napětím urychlen směrem k anodě. Tyto elektrony cestou ionizují připouštěný plyn a vytvářejí ionty potřebné pro udržení výboje.



Obrázek 2.1: DC diodový naprašovací systém.

2.1.2 RF naprašování

Výše popsaný systém využívající stejnosměrný proud nelze využít k naprašování z nevodivých terčů. V takovém případě by docházelo k nabíjení terče a k udržení výboje by bylo zapotřebí příliš vysoké napětí. Problém nabíjení terče lze vyřešit použitím RF (radiofrekvenčního) zdroje. Standardně používané RF zdroje pracují na frekvenci 13,56 MHz. Plazma v rychle se měnícím poli ($f \gg 50$ kHz) si

můžeme představit jako elektronový plyn pohybující se tam a zpátky v oblaku relativně stacionárních iontů. Ionty, díky své řádově větší hmotnosti, nestíhají sledovat změny pole a reagují pouze na časově vystředovaný průběh potenciálu. Pokud je navíc jedna z elektrod nevodivá (nevodivý terč), případně má v obvodu zapojenou externí kapacitanci, pak mluvíme o takzvaném CCP (capacitively coupled plasma - kapacitně spřažené plazma) plazmatu [11].

Celkový tok náboje elektronů a iontů musí být během jednoho RF cyklu nulový. Díky rozdílné pohyblivosti iontů a elektronů v plazmatu teče k elektrodám mnohem větší proud, když jsou nabity kladně, než když jsou nabity záporně. Aby byl v součtu dosažen nulový proud na elektrodách v rámci jednoho RF cyklu, musí se na povrchu kapacitně spřaženém s RF zdrojem vytvořit stejnosměrný spád napětí opačný, než je potenciál plazmatu. Díky tomuto spádu napětí jsou elektrody anodami pouze velice krátkou část RF cyklu a po většinu doby jsou katodami. Kladné ionty tečou ve směru vytvořeného stejnosměrného spádu napětí během cyklu k oběma elektrodám v množství, které odpovídá časově vystředovanému toku elektronů.

Z výše popsaného principu vyplývá, že v symetrickém uspořádání elektrod jsou obě odprašovány stejnou měrou. Jelikož je žádoucí pouze odprašování terče, je potřeba použít asymetrického uspořádání. Nejčastěji je substrát zapojen (na RF zdroj, případně uzemněn) společně se stěnou vakuového systému a tvoří tak velkou elektrodu. V takovémto uspořádání je pak spád napětí na elektrodě terče mnohem větší a k odprašování dochází pouze z terče.

Kromě zřejmé výhody naprašování z nevodivých terčů umožňuje RF zdroj navíc naprašování při značně nižších tlacích, čímž zvyšuje rychlost depozice. Provoz při nižších tlacích je umožněn prodloužením dráhy ionizujících elektronů. Část elektronů směřujících k elektrodě je od ní v průběhu RF cyklu odpuzena, elektrony tak zůstávají v oblasti výboje delší dobu a přispívají k dalším ionizačním srážkám. Navíc mohou elektrony získávat další energii z RF pole [12].

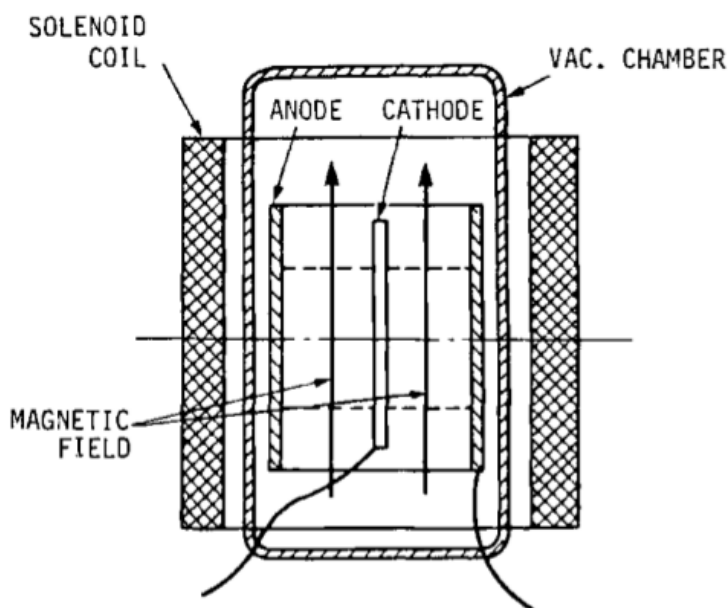
2.1.3 Magnetron

Magnetron je naprašovací systém, který využívá zakřivení trajektorie elektronů v magnetickém poli ke generaci plazmatu o vysoké hustotě v blízkosti naprašovacího terče. Jako první tohoto jevu využil Penning již v roce 1935 (obrázek 2.2) [13], ale opravdový rozvoj magnetronu nastal až v 60. letech 20. století [14, 15, 16].

Magnetické pole používaných magnetronů je tvořené permanentními magnety (nebo cívkou) umístěnými v blízkosti katody a je orientované paralelně s povrchem terče. Sekundární elektrony generované dopadem iontů na povrch terče jsou nuceny pohybovat se kolmo na elektrické (ve směru normály k povrchu terče) i magnetické pole, vykonávají takzvaný $E \times B$ drift. Magnetické pole je většinou nastavené tak, aby sekundární elektrony svým pohybem tvořily proudovou smyčku nad terčem. Elektrony vykonávají tento pohyb dokud neztratí svou energii kolizemi s atomy plynu či ostatními elektrony. V oblasti $E \times B$ driftu sekundárních elektronů tak dochází k intenzivní ionizaci připouštěného plynu a nachází se zde velice husté plazma.

Díky efektivnímu využití sekundárních elektronů lze magnetron použít k naprašování při tlaku o 3 až 5 řádů nižším ($10^{-1} - 10^{-3}$ Pa) než DC diodový systém a dosahovat větších depozičních rychlostech. Magnetrony lze využívat v zapojení

s DC i RF zdrojem a díky svým vlastnostem nahradily výše popsané naprašovací zdroje bez magnetického pole.



Obrázek 2.2: Penningův naprašovací systém [13].

2.2 XPS - rentgenová fotoelektronová spektroskopie

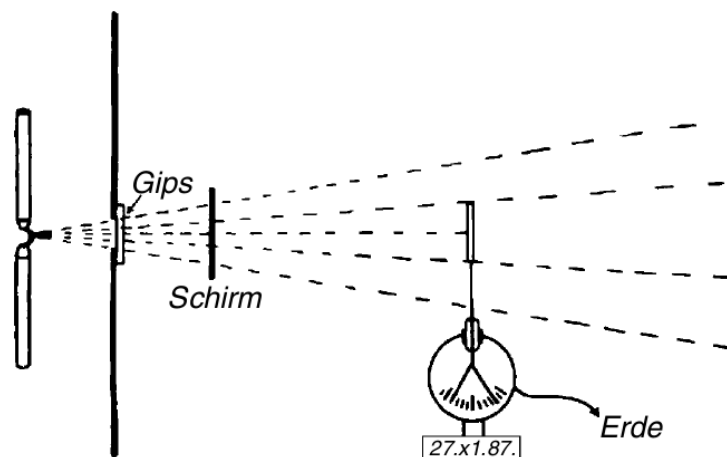
2.2.1 Fotoelektrický jev

Emise elektronu z látky působením světelného záření se nazývá fotoelektrickým jevem. Interakce světelného záření s hmotou (pevná látka, kapalina i plyn) byla poprvé pozorována Heinrichem Hertzem [17] a Wilhelmem Hallwachsem [18] v roce 1887. Hertz pozoroval, že záporný náboj může být z povrchu pevné látky odstraněn osvětlením ultrafialovým světlem, zatímco kladný ne. Hallwachsova aparatura je znázorněna na obrázku 2.3. Vysvětlení fotoelektrického jevu podal Einstein až v roce 1905 ve své práci [19], za kterou dostal v roce 1921 Nobelovu cenu. K vysvětlení tohoto jevu Einstein postuloval diskrétní kvanta světla (fotony) o energii E dané vlnovou délkou světla ν vztahem

$$E = h\nu, \quad (2.1)$$

kde h je Planckova konstanta.

Fotoelektrický jev nastává, když elektron v látce absorbuje energii fotonu a získá tak dostatečné množství energie na překonání vazebných sil materiálu. Maximální energie vyletujících fotoelektronů je závislá pouze na energii (vlnové délce) dopadajících fotonů a je rovna rozdílu energie absorbovaného fotonu a výstupní práce daného materiálu.

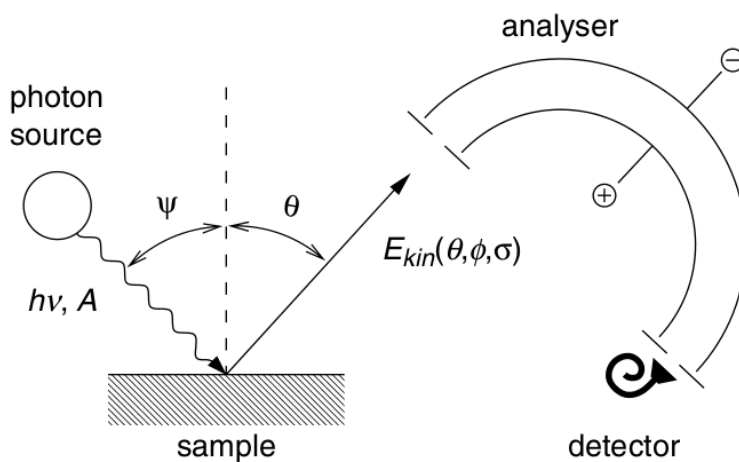


Obrázek 2.3: Hallwachsova aparatura pro demonstraci fotoelektrického jevu [20].

2.2.2 Fotoelektronová spektroskopie

Fotoelektronová spektroskopie využívá výše popsaného jevu ke studiu vazebných energií elektronů ve zkoumané látce. Základy této metody položil K. Siegbahn v roce 1957 [21] a v 60. letech nastal její rychlý rozvoj. V roce 1981 dostal K. Siegbahn za svou práci Nobelovu cenu. Dnes je fotoelektronová spektroskopie standardní metodou studia povrchů a tenkých vrstev a poskytuje jedinečnou informaci o vazebných energiích a chemickém stavu látek.

Klasické schéma aparatury pro fotoelektronovou spektroskopii je na obrázku 2.4. Zkoumaný vzorek je ozařován zářením o známé energii a analyzátor měří energetické spektrum vyletujících fotoelektronů. K ozařování vzorku je možné použít různé zdroje. Nejčastěji používané je rentgenové záření (XPS) umožňující studium vazebných energií elektronů z vnitřních hladin, další možností je například ultrafialové záření (UPS), které umožňuje studium vazebných energií valenčních elektronů. Standardním zdrojem záření pro XPS je přechod K_{α} hliníkové katody o energii 1486,6 eV s pološířkou 0.8 eV a přechod K_{α} hořčíkové katody o energii 1253,6 eV s pološířkou 0.6 eV.



Obrázek 2.4: Fotoemisní spektrometr [20].

Vazebnou energii emitovaných fotoelektronů E_B určíme použitím zákona za-

chování energie vztahem

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_A, \quad (2.2)$$

kde $h\nu$ je energie dopadajícího záření, E_{kin} je kinetická energie vyletujících fotoelektronů a Φ_A je výstupní práce analyzátoru. Jelikož je výstupní práce zkoumaného vzorku neznámým parametrem, je ve vztahu (2.2) nahrazena výstupní prací analyzátoru, která je kalibrovatelná. Tato záměna je možná, pokud je vzorek vodivě spojen s analyzátozem a jejich Fermiho energie jsou z toho důvodu vyrovnané. Vazebnou energii pak vztahujeme právě k hodnotě Fermiho energie.

Nejdůležitější informaci nám poskytuje energetické spektrum elektronů, které prošly pouze elastickými srážkami. Tato skutečnost určuje povrchovost metody XPS, jelikož takové elektrony pocházejí z hloubek 1 - 3 nm (lze ovlivnit změnou úhlu pod kterým vyletující fotoelektrony detekujeme vzhledem k normále k povrchu vzorku), přičemž rentgenové záření proniká zhruba do mikronové hloubky. Spektrum těchto elektronů je charakteristické pro každý prvek a jejich identifikaci je tak možné provést porovnáním s atlasy spekter čistých prvků - např. [22]. Naměřená spektra jsou ale kombinací mnoha různých jevů.

Vyzářený elektron coulombicky interaguje s iontovým zbytkem a naměřená kinetická energie je tak menší, než bez započtení této interakce. Tato skutečnost nám umožňuje rozlišení chemického stavu zkoumaného vzorku. V prvním přiblížení elektronový plyn kovů odstíní odcházející elektron od iontového zbytku a tak je jeho působení na daný elektron zanedbatelné. U oxidů takto efektivní stínění není možné a na výsledných spektrech pozorujeme posun oxidických peaků vzhledem ke kovovým peakům daného prvku.

Kromě peaků elasticky interagujících fotoelektronů jsou v XPS spektrech zastoupeny i peaky Augerových elektronů. Prázdné místo po odchodu fotoelektronu z atomového obalu je zaplněno elektronem z vyšší hladiny. Přebytečná energie může být vyzářena nebo předána jinému elektronu, který, pokud je energie dostatečná, může materiál opustit. Tento jev nazýváme Augerovým procesem. Energie Augerových elektronů nezávisí na energii původního fotonu, který proces vyvolal, ale pouze na vazebných energiích elektronů účastnících se Augerova procesu. Díky této skutečnosti lze peaky Augerových elektronů ve spektru identifikovat porovnáním spekter naměřených různě energetickým zářením (například hliníkové a hořčíkové katody), jelikož se jejich kinetická energie nezmění.

Jelikož použité záření není dokonale monochromatické, objevují se ve spektru málo intenzivní satelitní peaky. Velice významným příspěvkem ve spektru jsou elektrony, které prodělaly neelastické srážky. Po prodělání neelastické srážky může být výsledná energie fotoelektronu zmenšena o libovolnou hodnotu a takové elektrony tvoří hlavní složku pozadí XPS spektra. Každý peak elasticky interagujících fotoelektronů je směrem k vyšším vazebným energiím následován mnoha elektrony ze stejné hladiny, které prodělaly neelastické srážky, a tak má pozadí charakteristický schodovitý tvar rostoucí s vazebnou energií. V energetickém spektru se vyskytují také peaky charakteristických ztrát související s procesy, které energii vyletujícího elektronu sniží o definovanou hodnotu (například excitace jiného elektronu či interakce s fonony).

Kvantitativní analýza naměřených spekter je složitá, protože intenzita naměřených peaků závisí na mnoha parametrech souvisejících se zdrojem záření, analyzátozem a povrchem zkoumaného vzorku (zejména jeho homogenitou). Při

kvantitativní analýze XPS spektra je také nutné přihlédnout k rozdílným účinným průřezům pro interakci s fotonem u odlišných prvků, hladin a energií záření.

Informační hloubku metody lze ovlivnit měřením vyletujících fotoelektronů v různém úhlu vzhledem ke normále povrchu podle vztahu [23]

$$d = \lambda_A \cos \Theta, \quad (2.3)$$

kde λ_A je střední vzdálenost bez neelastické srážky (útlumová vzdálenost) a Θ je úhel emise elektronu od normály k povrchu vzorku.

3. Aparatura

3.1 XPS UHV aparatura

Popis aparatury používané při měření je převzat z [24] a aktualizován.

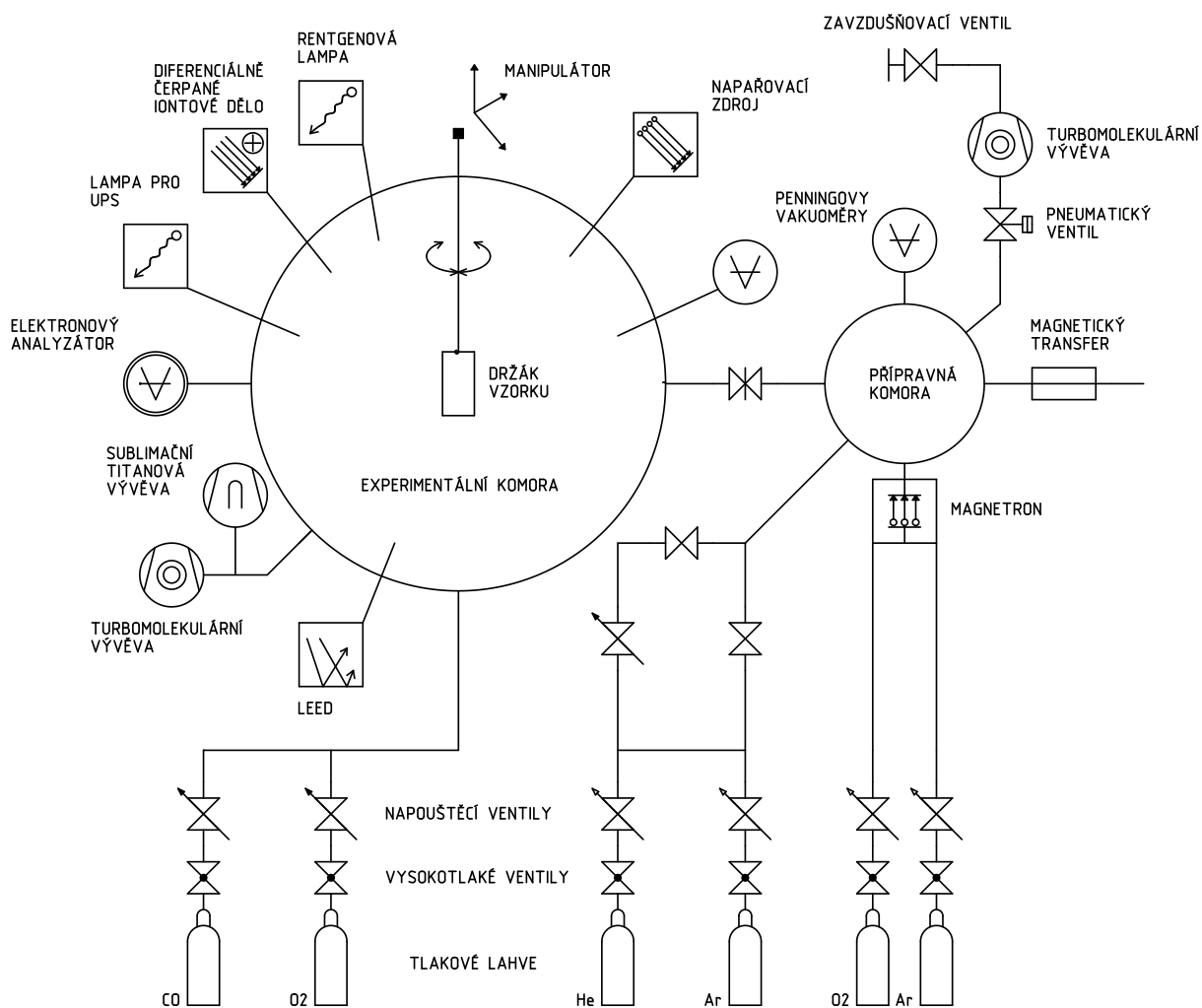
Všechna prezentovaná data byla naměřena na UHV aparatuře dostupné na Katedře fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy. Schéma aparatury je na obrázku 3.1.

Experimentální komora je čerpaná sublimační titanovou vývěvou a turbomolekulární vývěvou, která je předčerpaná suchou „scroll“ vývěvou. V experimentální komoře se dosahuje tlaku 10^{-8} Pa, tedy oboru ultravysokého vakua ($10^{-7} - 10^{-10}$ Pa). Při takto nízkém tlaku je střední volná dráha částic uvnitř aparatury o několik řádů větší než její rozměry a doba tvorby monovrstvy v řádu hodin až dní. V aparatuře je tedy možné udržet povrch vzorku čistý (bez adsorbátu ze zbytkové atmosféry) po dobu celého experimentu a používat experimentální techniky vyžadující velkou střední volnou dráhu pro zkoumané částice.

K experimentální komoře jsou připojeny tyto prvky [24]:

- manipulátor umožňující XYZ posuv vzorku a jeho polární a azimutální rotaci,
- na manipulátoru umístěný držák vzorku s ohřevem až na teplotu 1200 K měřenou termočlánkem,
- devítikanálový hemisférický energetický analyzátor Specs Phoibos 150,
- vodou chlazená rentgenová lampa Specs XR-50 s duální Mg/Al anodou,
- diferenciálně čerpaná ultrafialová lampa Specs UVS 10/35,
- diferenciálně čerpané iontové dělo Omicron ISE 10,
- kvadrupolový hmotnostní spektrometr Balzer Prisma QMS 200,
- dva napařovací zdroje MEBES,
- Penningův vakuometr Pfeiffer Vacuum IKR 270,
- systém napouštění reakčních plynů.
- LEED

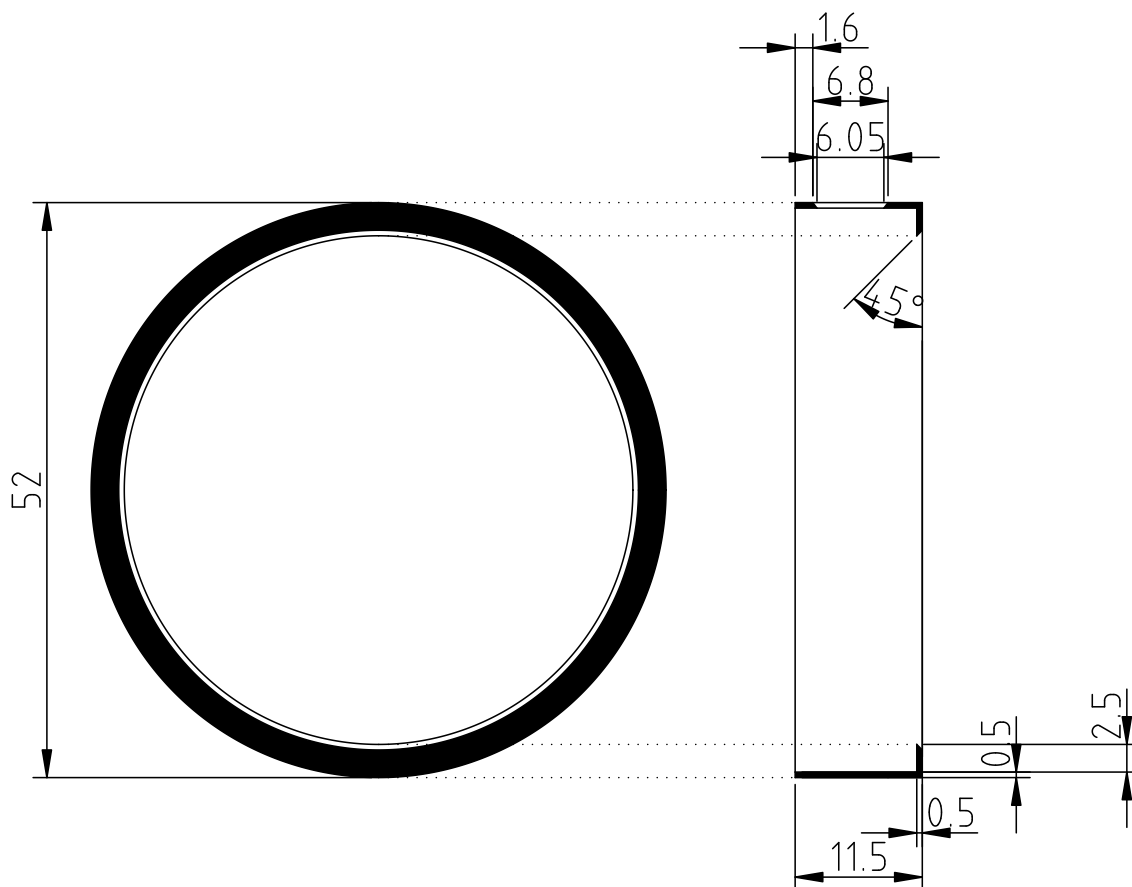
Přípravná komora je čerpaná turbomolekulární vývěvou, která je předčerpávaná suchou „scroll“ vývěvou. Mezní tlak v přípravné komoře je 5×10^{-6} Pa a s experimentální komorou je spojena plochým ventilem. V přípravné komoře je k dispozici zásobník na 6 vzorků, lineární magnetický transfer a nově navržený magnetron. Tlak v komoře je měřen Penningovým vakuometrem firmy Pfeiffer Vacuum.



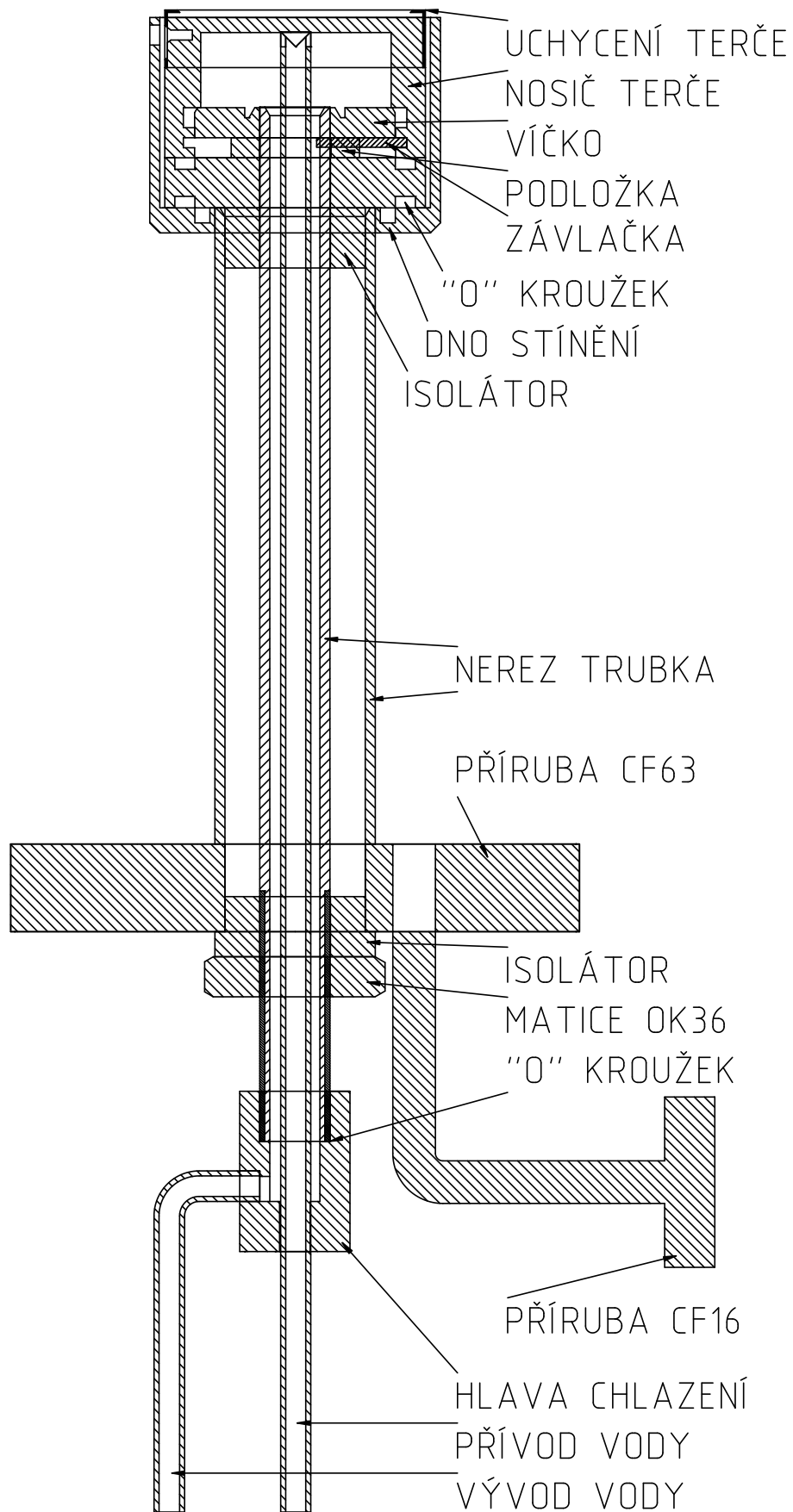
Obrázek 3.1: XPS UHV aparatura.

3.2 Magnetron

Nový magnetron byl navržen podle existujících nákresů pro již na KFPP používaný magnetron. Nové nákresy byly vytvořeny pomocí programu QCAD 2.2. Ve schématech byly provedeny geometrické úpravy pro připojení k výše popsané XPS aparatuře přírubou CF63 se vzdáleností terč substrát 4,5 cm. Celkové schéma magnetronu je na obrázku 3.3 a podrobné nákresy jsou v příloze 1. V novém návrhu magnetronu je terč uchycen pomocí „víčka“ s prázdným středem (obrázek 3.2) a do tvrdých terčů se tedy nemusejí vrtat otvory pro šrouby. Výrobu všech součástek prováděla firma Vakuum Praha.



Obrázek 3.2: „Víčko“ pro úchyt terče.



Obrázek 3.3: Schéma magnetronu.

4. Měření

K naprašování všech vzorků byl použit CeO_2 terč od firmy Kurt J. Lesker o průměru 2,00", tloušťce 0.125" a čistotě 99.99%. Naprašování z oxidového terče probíhalo v režimu RF při výkonu 100 W a odraženém výkonu 0-2 W, použitým zdrojem byl Cesar RF Power Generator firmy Advanced Energy. Atmosféra pro výboj byla vytvořena připouštěním čistého argonu (99,999%) od firmy Linde (Argon 5.0). Pro naprašování byly použity dvě vzdálenosti terč substrát, a to 4,5 cm a 12,5 cm. Jako substrát byla použita grafitová folie o tloušťce 0.254 mm od firmy Alfa Aesar a monokrystal Si(100) s přirozenou vrstvou oxidu SiO_2 na povrchu.

Tlak v přípravné komoře před napouštěním pracovního plynu pro naprašování byl vždy pod 1×10^{-4} Pa. Při měření XPS spekter byl tlak v hlavní komoře vždy pod 7×10^{-8} Pa.

4.1 Zpracování dat

Naměřená spektra byla fitována pomocí programu KOLXPD 1.8.0.20. Spektrum 3d hladiny céru bylo fitováno šesti Voigt dublety. Asymetrický dublet v-u je v souladu s předchozími pracemi [3] fitován dvěma symetrickými dublety posunutými o 1,6 eV. U spekter všech vzorků byly fixovány vzájemné polohy všech šesti dubletů. V rámci jednoho vzorku (před a po expozici na vzduchu) byly fixovány všechny parametry kromě amplitudy. Naměřená spektra jsou prezentována po odečtení Shirleyho pozadí a spektra v obrázcích srovnávajících různá data nejsou normovaná.

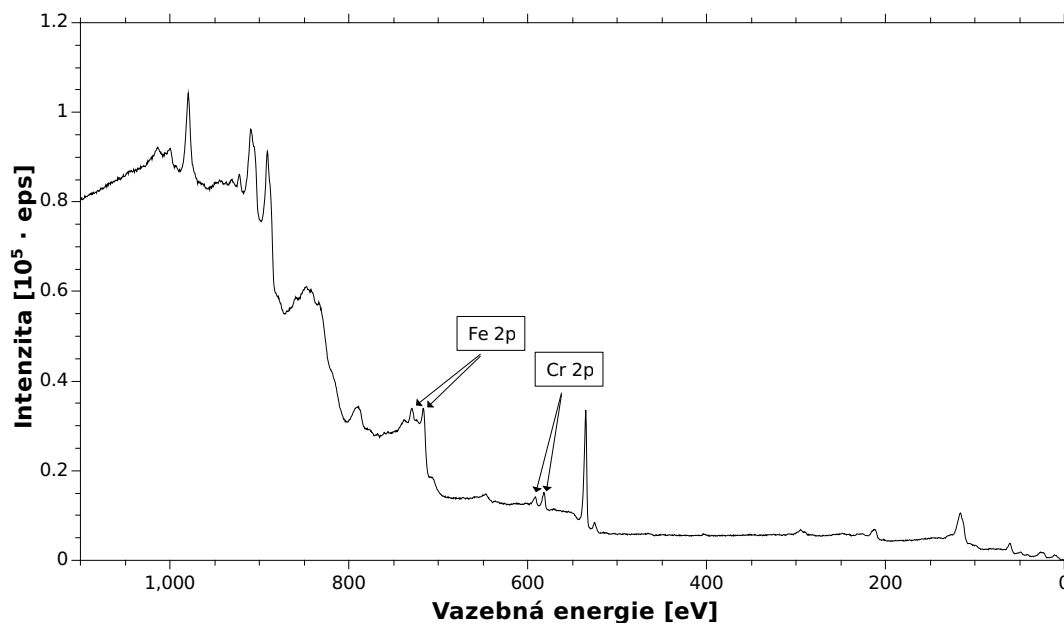
Při měření docházelo k nabíjení vzorků. Prezentovaná spektra jsou opravena na nabíjení tak, aby poloha dubletu v''' - u''' odpovídala předchozím výsledkům [3]. Výsledné polohy všech dubletů jsou uvedené v tabulce 4.1.

peak	poloha [eV]
v_0	879,581
v	881,573
v'	884.714
v''	888.058
v'''	897.435

Tabulka 4.1: Polohy peaků v_0 , v, v' , v'' a v''' . Split všech dubletů je 18.474 eV.

4.2 Test magnetronu

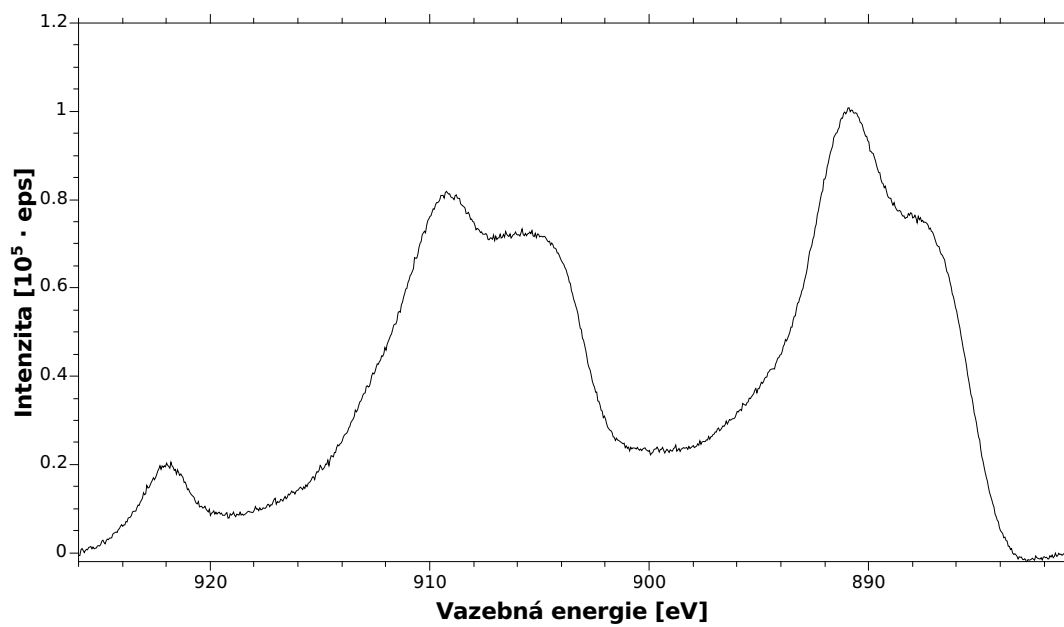
Testovací vzorek byl prášen při pracovním tlaku 4×10^{-1} Pa po dobu 10 minut, vzdálenost terč substrát byla 4,5 cm. Jako substrát byl použit monokrystal křemíku. Naměřené široké spektrum je na obrázku 4.1. Ve spektru jsou jasně patrné nečistoty, konkrétně výrazné 2p peaky chromu a železa. Spektrum 3d hladiny ceru (obrázek 4.2) ukazuje na značnou redukci, která je pravděpodobně způsobena interakcí s kovovými nečistotami.



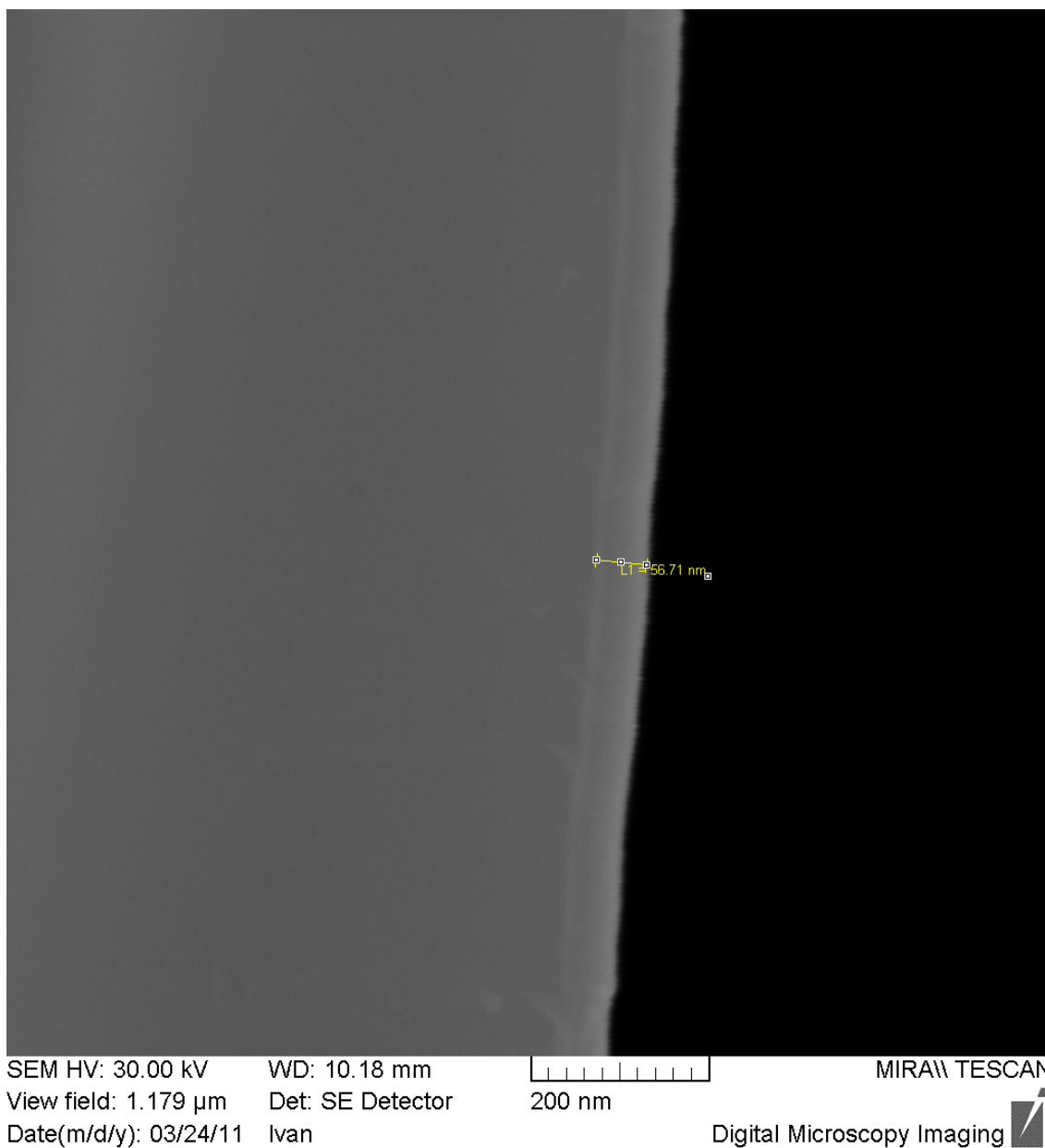
Obrázek 4.1: Široké spektrum testovacího vzorku.

K určení rychlosti naprašování byla tloušťka naprašované vrstvy změřena na lomu pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (obrázek 4.3). Výsledná rychlost byla určena na (5 ± 1) nmmin⁻¹.

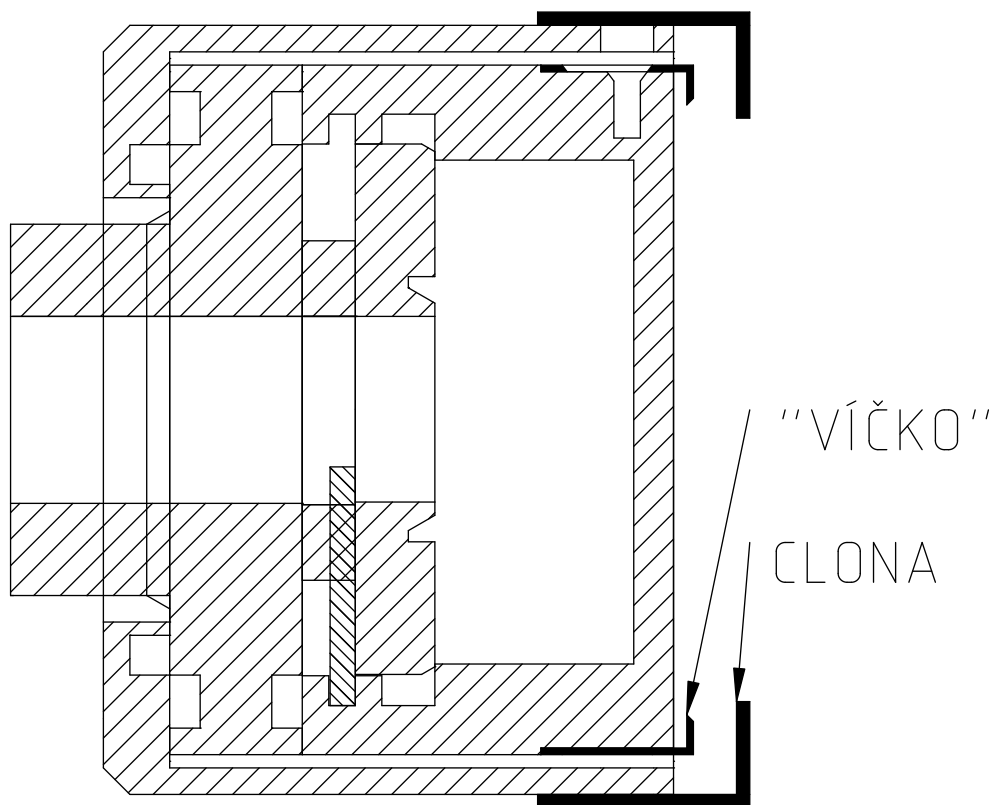
Ze složení nečistot ve spektru bylo usouzeno, že jejich depozice byla způsobena odprašováním „víčka“ z nerez oceli, které drží terč. Za účelem odstranění této vady byla vyrobena clona (obrázek 4.4) z nerez oceli uchycená na uzemněné části magnetronu, která zabraňuje depozici odprašovaného materiálu z „víčka“ na substrát.



Obrázek 4.2: Spektrum 3d hladiny céru testovacího vzorku. Spektrum není opravené na nabíjení vzorku.



Obrázek 4.3: Tloušťka naprášené vrstvy testovacího vzorku zobrazená v řádkovacím elektronovém mikroskopu.



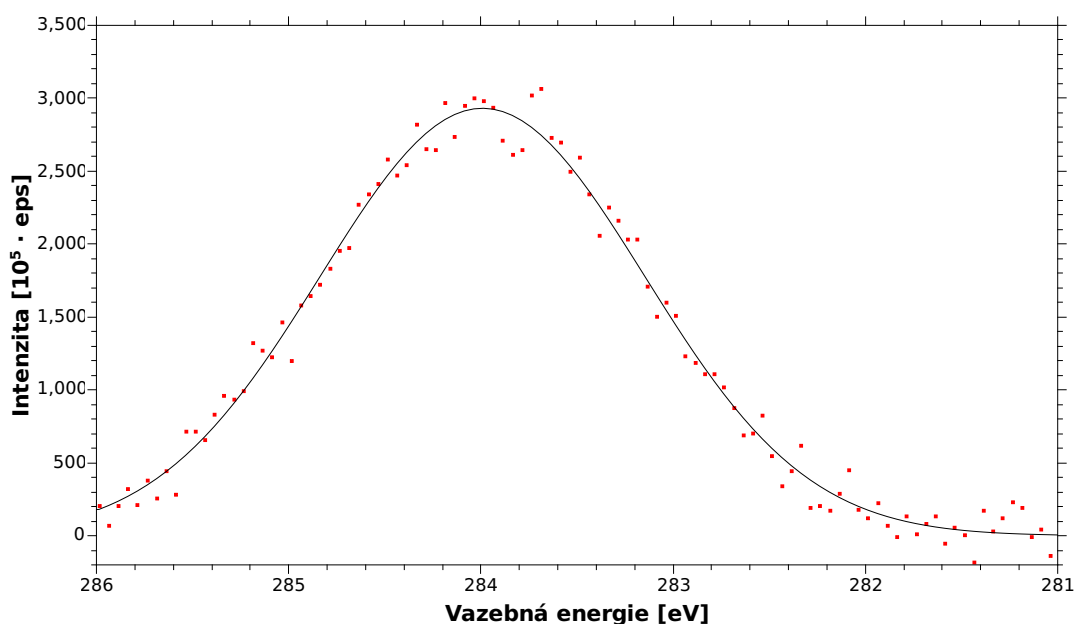
Obrázek 4.4: Clona proti odprašování „víčka“ magnetronu.

4.3 Vzorek A/Si-1 min

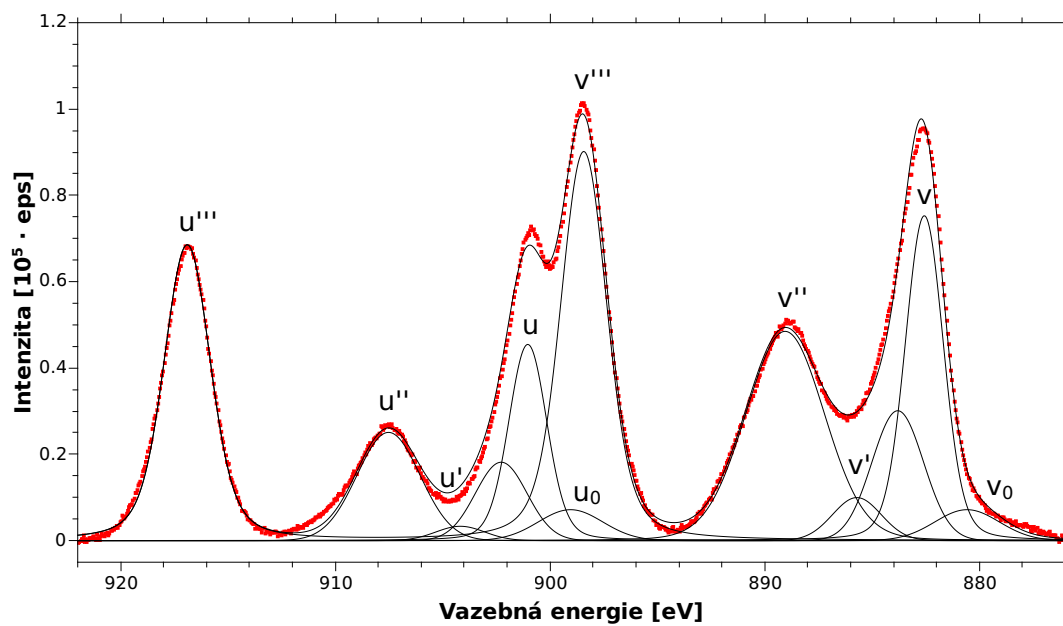
Prášení prvního vzorku probíhalo při pracovním tlaku 5×10^{-1} Pa po dobu 1 minuty, vzdálenost terč substrát byla 4,5 cm. Jako substrát byl použit monokrystal křemíku. Na naměřeném širokém spektru je vidět, že clona zabránila odprašování „víčka“ na substrát a vzorek již neobsahuje u předchozího vzorku identifikované kovové nečistoty. Kromě stále významného příspěvek uhlíku (obrázek 4.5) je vzorek v rámci citlivosti použité metody čistý.

Naměřené spektrum 3d hladiny céru je na obrázku 4.6. Ve spektru jsou výrazné tři dublety odpovídající CeO_2 ($v-u$, $v''-u''$ a $v'''-u'''$) a pouze malý příspěvek Ce_2O_3 (v_0-u_0 a $v'-u'$).

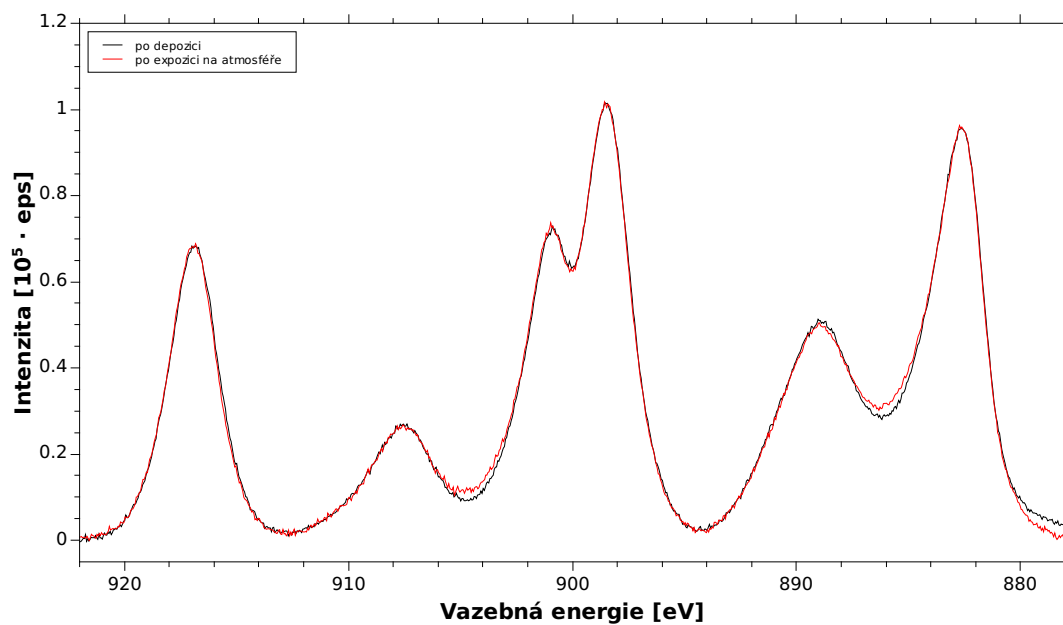
Vzorek byl následně po dobu 18 minut vystaven vlivu atmosféry a znovu bylo změřeno jeho XPS spektrum. Po expozici na atmosféře nedošlo ve spektru k žádné výraznější změně, bylo pozorováno pouze nepatrné zvětšení intenzity příspěvku Ce_2O_3 (obrázek 4.7).



Obrázek 4.5: 1s peak uhlíku ve spektru vzorku A/Si-1 min.



Obrázek 4.6: 3d hladina céru vzorku A/Si-1 min.

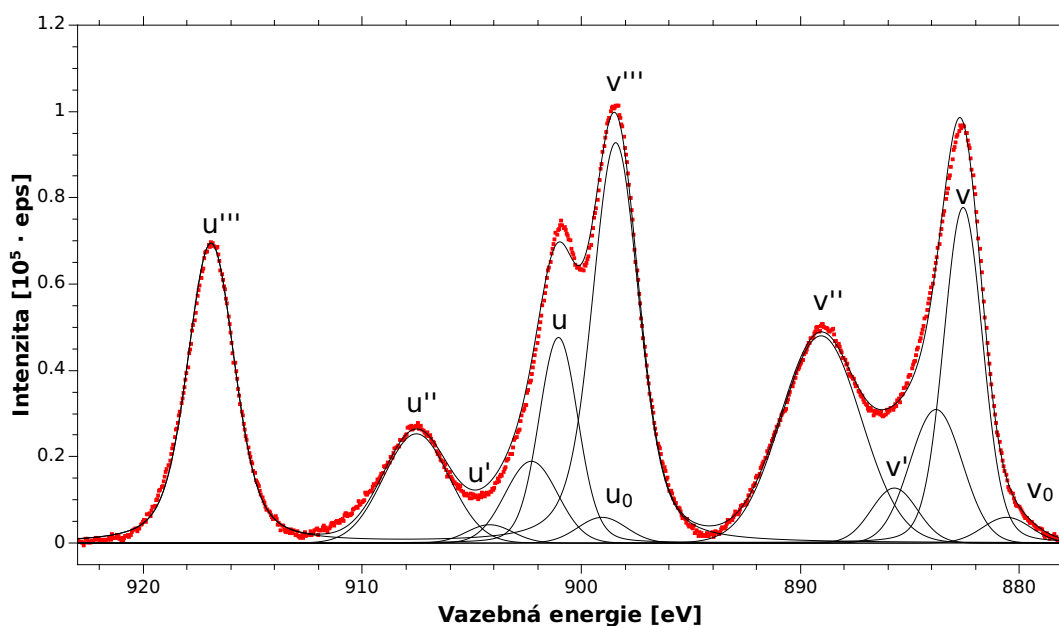


Obrázek 4.7: Srovnání spekter 3d hladiny céru vzorku A/Si-1 min před a po expozici na atmosféře.

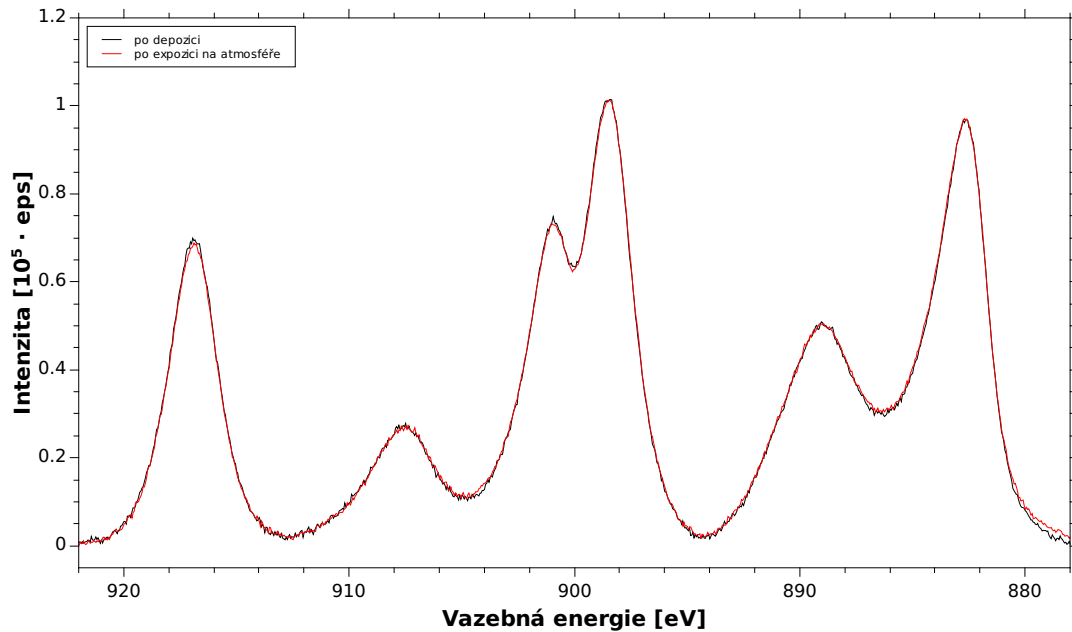
4.4 Vzorek B/C foil-1 min

Druhý vzorek byl prášen při pracovním tlaku 5×10^{-1} Pa po dobu 1 minuty, vzdálenost terč substrát byla opět 4,5 cm. Jako substrát byla použita grafitová fólie. Naměřené spektrum 3d hladiny céru je na obrázku 4.8. Spektrum opět obsahuje významný příspěvek uhlíku a při této tloušťce nelze předpokládat, že se jedná o substrát. Spektrum obsahuje obdobné příspěvky CeO_2 (v-u, v''-u'' a v'''-u''') a Ce_2O_3 (v_0 - u_0 a v'-u') jako v případě vzorku A/Si-1 min, substrát má tedy při těchto parametrech naprašování na redukci minimální vliv.

Vzorek byl opět po dobu 18 minut vystaven vlivu atmosféry a následně změněno jeho spektrum. Ve spektru nedošlo k žádné pozorovatelné změně (obrázek 4.9).



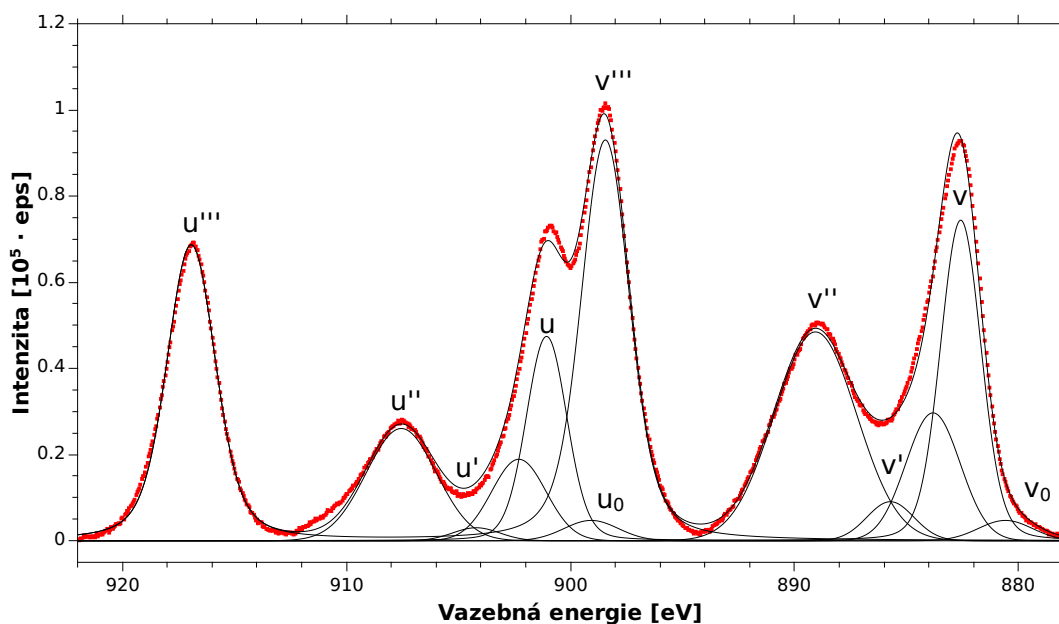
Obrázek 4.8: Spektrum 3d hladiny céru vzorku B/C foil-1 min.



Obrázek 4.9: Srovnání spekter 3d hladiny céru vzorku B/C foil-1 min před a po expozici na atmosféře.

4.5 Vzorek C/C foil-25 s

Jelikož nebyla na prvních dvou vzorcích pozorována žádná významná změna, byla u dalších vzorků snaha dosáhnout tenčí vrstvy a to takové, u které bude ve spektru pozorovatelný substrát. Třetí vzorek byl prášen při pracovním tlaku 5×10^{-1} po dobu 25 sekund, vzdálenost terč substrát byla 4,5 cm. Jako substrát byla použita grafitová fólie. Naměřené spektrum 3d hladiny céru je na obrázku 4.10. Spektrum obsahuje stejný příspěvek uhlíku jako předchozí dva vzorky. Při naprašování nebylo dosaženo požadované tenkosti vrstvy a tak se rovnou přešlo k prášení dalších vzorků.



Obrázek 4.10: Spektrum 3d hladiny céru vzorku C/C foil-25 s.

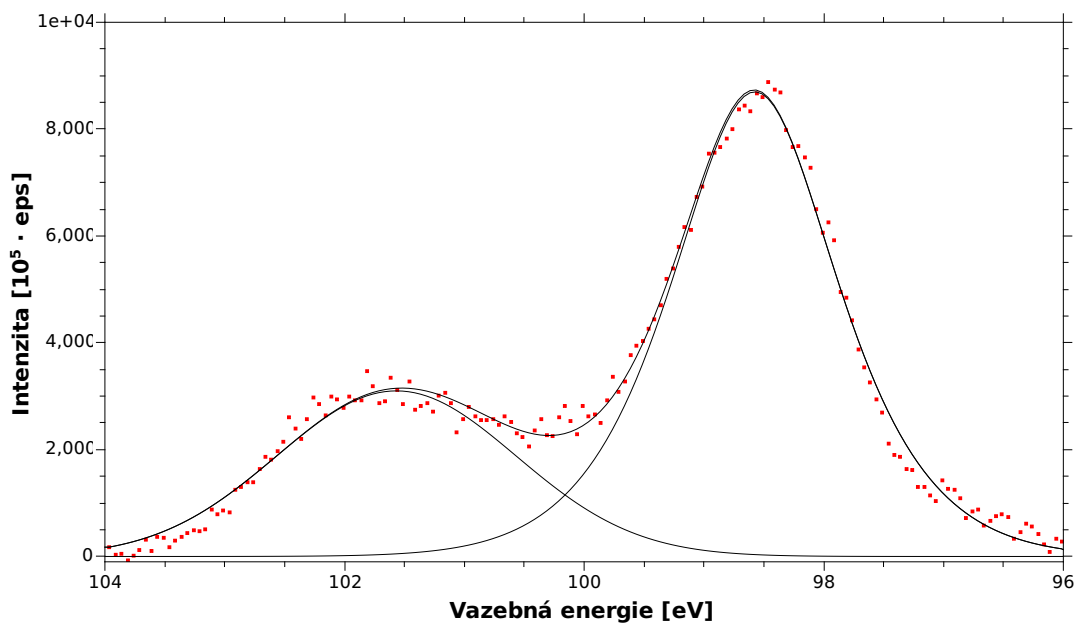
4.6 Vzorek D/Si-10 s

Všechny předchozí vzorky byly po naprašení znečištěny uhlíkem. Předpokládaným zdrojem této nečistoty byl magnetron, jelikož byl jedinou k aparatuře nově připojenou součástí. Před naprašováním dalšího vzorku byl proto magnetron obalen topnými pásy a jeden den udržován na teplotě 80° C.

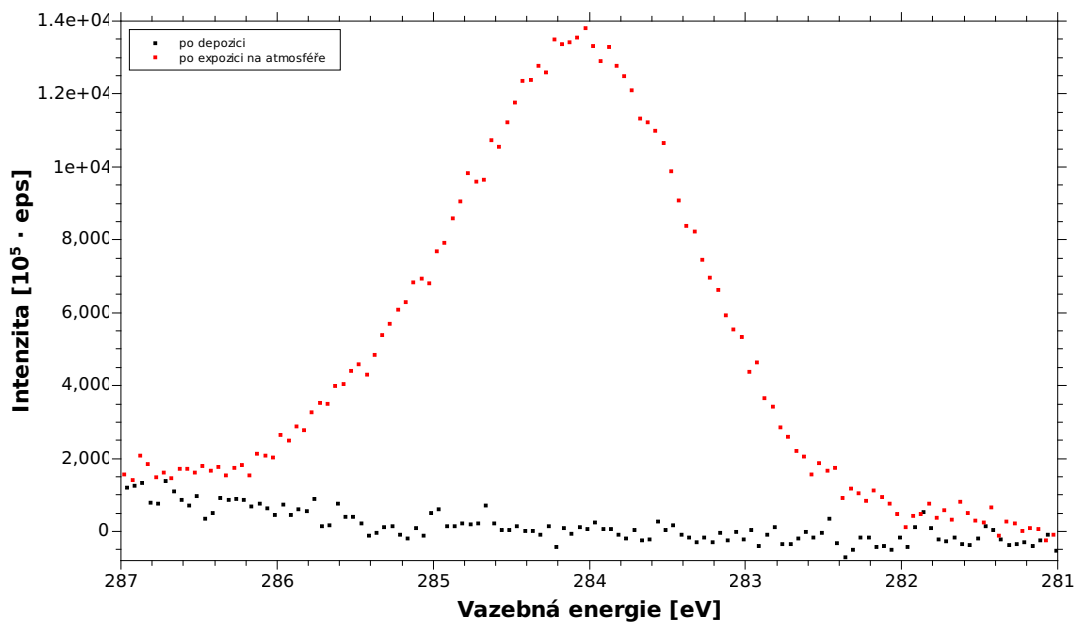
Čtvrtý vzorek byl naprašován při pracovním tlaku 5×10^{-1} po dobu 10 sekund, vzdálenost terč substrát byla 4,5 cm. Jako substrát byl použit monokrystal křemíku. Naprašená vrstva již byla dostatečně tenká - ve spektru byl pozorovatelný substrát (obrázek 4.11). Zahřátí magnetronu před naprašováním pomohlo odstranit uhlík, který již na spektru není pozorovatelný (obrázek 4.12). Příspěvek uhlíku ve spektrech předchozích vzorků byl tedy s velkou pravděpodobností způsoben nečistotami na magnetronu.

Spektrum 3d hladiny céru je na obrázku 4.13. Fit vykazuje obdobné charakteristiky jako u vzorku A/Si-1 min.

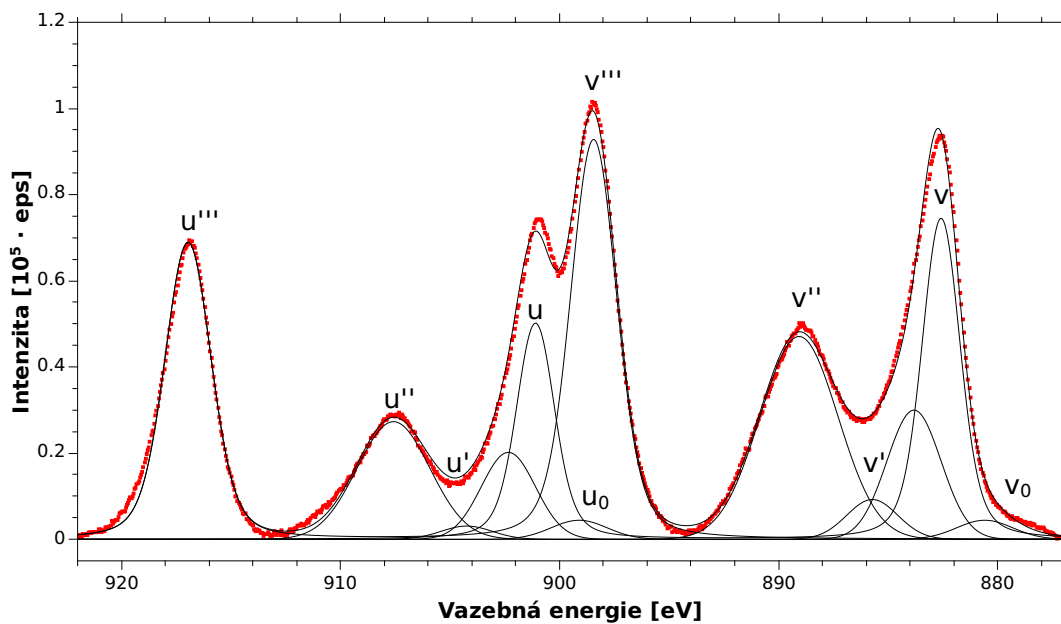
Vzorek byl po dobu 10 minut vystaven vlivu atmosféry a poté bylo znovu změřeno jeho spektrum. Na spektru je patrný příspěvek atmosférického uhlíku (obrázek 4.12). Spektrum 3d hladiny céru je na obrázku 4.14. Na spektru je pozorovatelná redukce céru, na obrázku je pro srovnání uveden dublet v'-u' před expozicí na atmosféře.



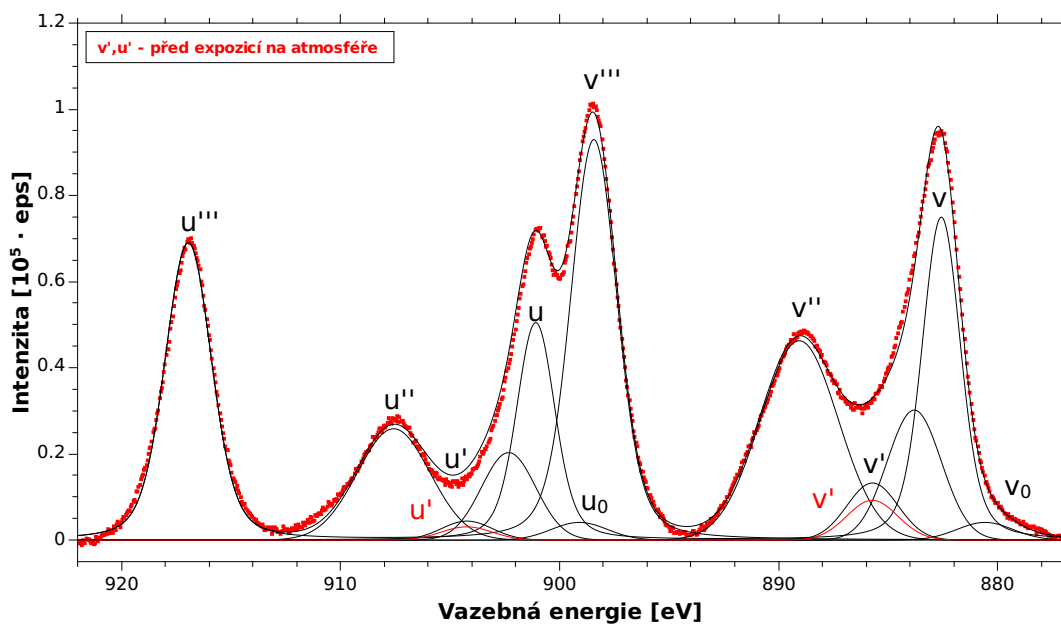
Obrázek 4.11: Si 2p peak ve spektru vzorku D/Si-10 s.



Obrázek 4.12: 1s peak uhlíku ve spektru vzorku D/Si-10 s před a po expozici na atmosféře.



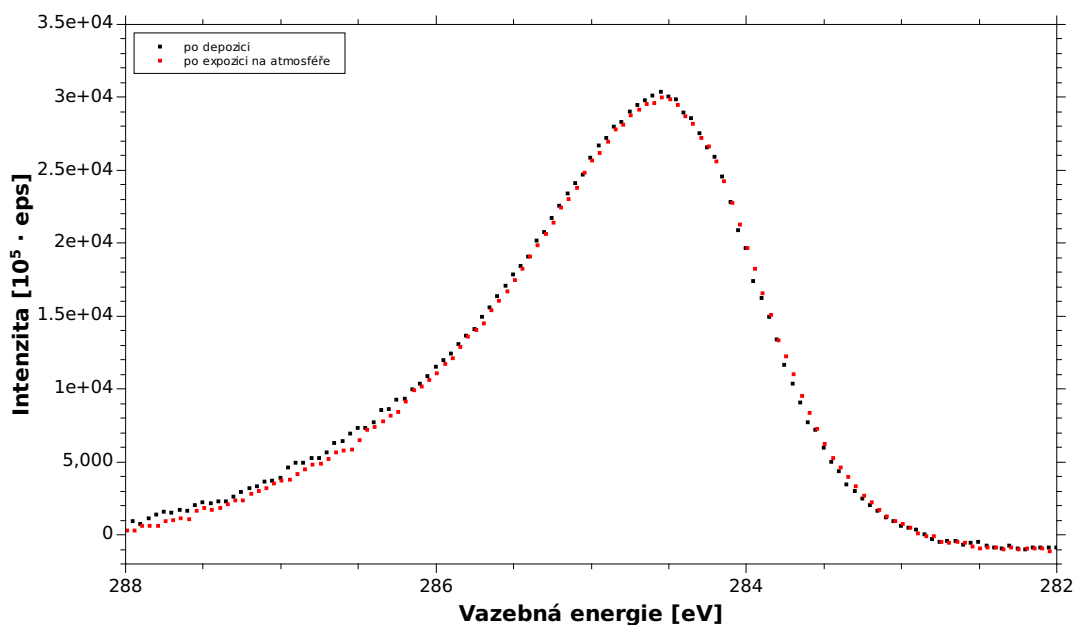
Obrázek 4.13: Spektrum 3d hladiny céru vzorku D/Si-10 s.



Obrázek 4.14: Spektrum 3d hladiny céru vzorku D/Si-10 s po expozici na atmosféře.

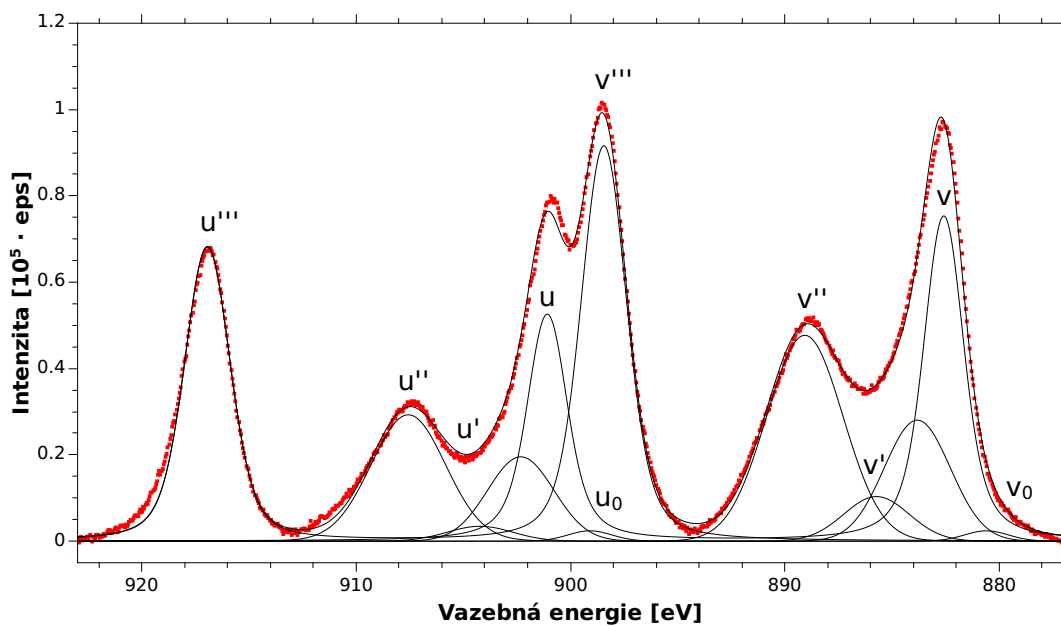
4.7 Vzorek E/C foil-10 s

Pátý vzorek byl naprašován při pracovním tlaku 5×10^{-1} po dobu 10 sekund, vzdálenost terč substrát byla 4,5 cm. Jako substrát byla použita grafitová fólie. Na spektru je ještě před expozicí na vzduchu pozorovatelný příspěvek uhlíku ze substrátu (obrázek 4.15). Naměřené spektrum 3d hladiny céru vykazuje obdobnou stechiometrii jako u vzorku B/C foil-1 min a je uvedené na obrázku 4.16.

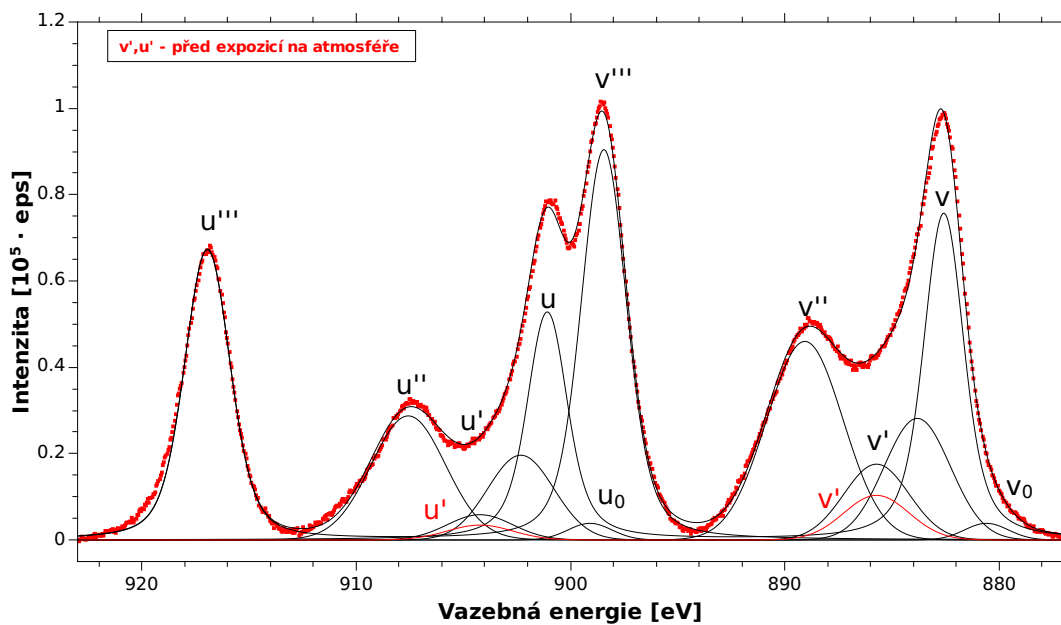


Obrázek 4.15: 1s peak uhlíku ve spektru vzorku E/C foil-10 s před a po expozici na atmosféře

Vzorek byl vystaven vlivu atmosféry po stejný časový interval jako vzorek D/Si-10 s (10 minut) a opět bylo změřeno jeho spektrum. Ve spektru nedošlo k výraznému nárůstu intenzity příspěvku uhlíku (obrázek 4.15), pravděpodobně jsou vazby již nasycené uhlíkem ze substrátu. Na spektru 3d hladiny céru je opět pozorovatelná redukce a to výraznější (konkrétní čísla jsou uvedena v tabulce 5.1 v kapitole Diskuze) než u vzorku D/Si-10 s. Na obrázku 4.17 je opět pro srovnání uveden dublet v'-u' před expozicí na atmosféře.



Obrázek 4.16: Spektrum 3d hladiny céru vzorku E/C foil-10 s.



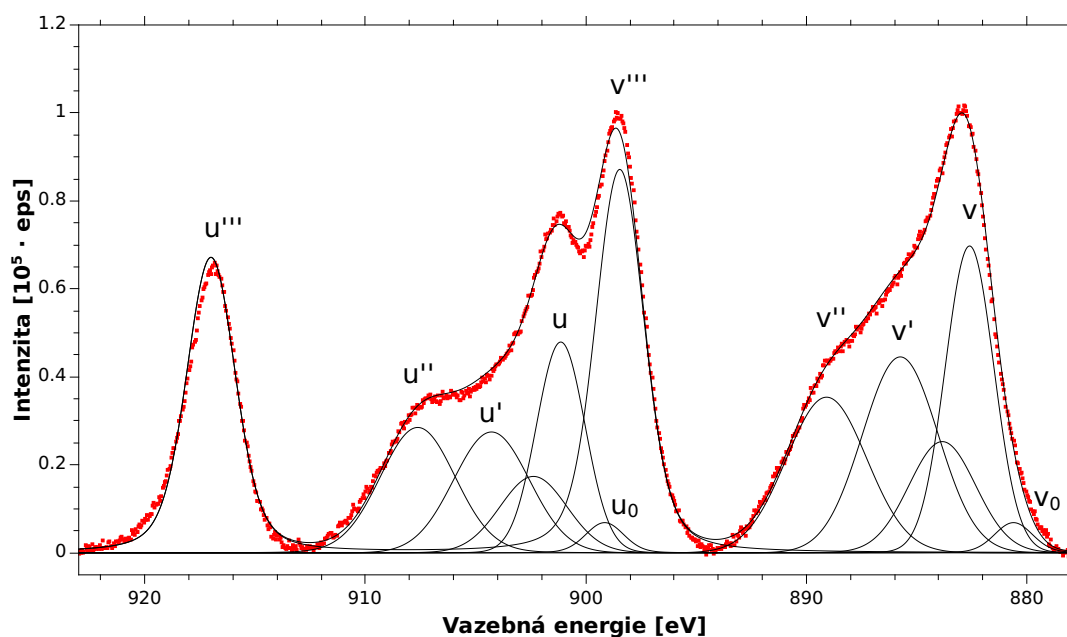
Obrázek 4.17: Spektrum 3d hladiny céru vzorku E/C foil-10 s po expozici na atmosféře.

4.8 Vzorek F/Si-12 s

Před prášením dalších vzorků byl před magnetron umístěn CF63 nástavec a vzdálenost terč substrát tak zvětšena na 12,5 cm.

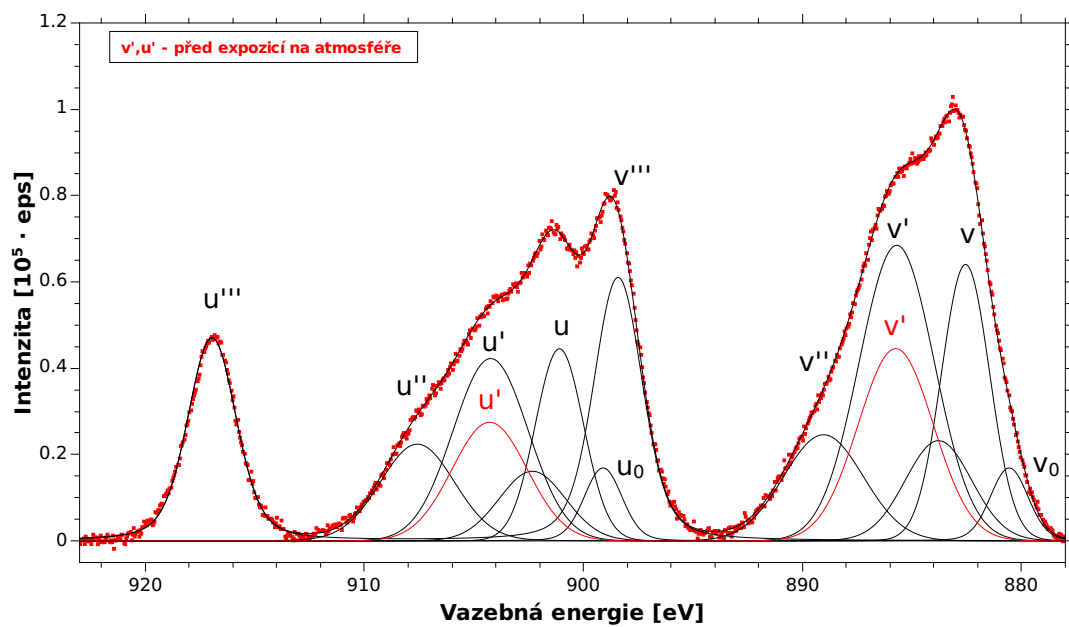
Šestý vzorek byl prášen při pracovním tlaku 5×10^{-1} po dobu 12 sekund, vzdálenost terč substrát byla 12,5 cm. Jako substrát byl použit monokrystal křemíku. Na naměřeném spektru je opět pozorován příspěvek křemíku ze substrátu, příspěvek uhlíku ve spektru není.

Spektrum 3d hladiny céru (obrázek 4.18) se dramaticky liší od předchozích vzorků. Příspěvek dubletů $v'-u'$ a v_0-u_0 je zde několikrát větší (tabulka 5.1 v kapitole Diskuze) než v předchozích případech. Vzorek je z velké míry redukován.



Obrázek 4.18: Spektrum 3d hladiny céru vzorku F/Si-12 s.

Vzorek byl po dobu 10 minut vystaven vlivu atmosféry a bylo změřeno jeho XPS spektrum (obrázek 4.19). Ve spektru došlo k další výrazné redukci céru, pro srovnání je na obrázku uveden dublet $v'-u'$ před expozicí na atmosféře. Tato redukce je několikanásobně větší než v případě vzorků naprašovaných se vzdáleností terč substrát 4,5 cm.

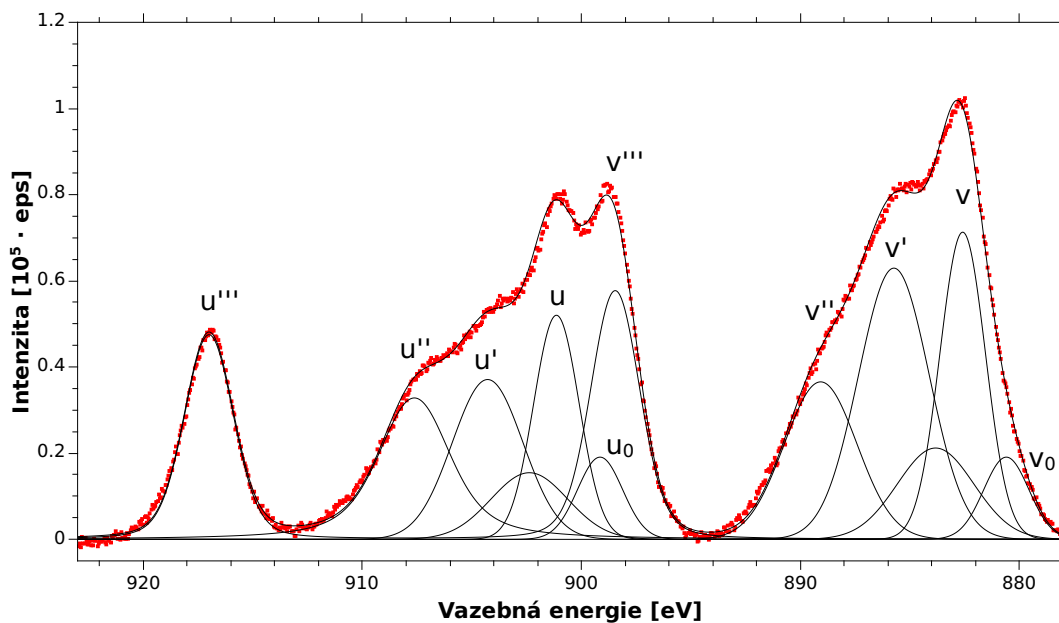


Obrázek 4.19: Spektrum 3d hladiny céru vzorku F/Si-12 s po expozici na atmosféře.

4.9 Vzorek G/C foil-12 s

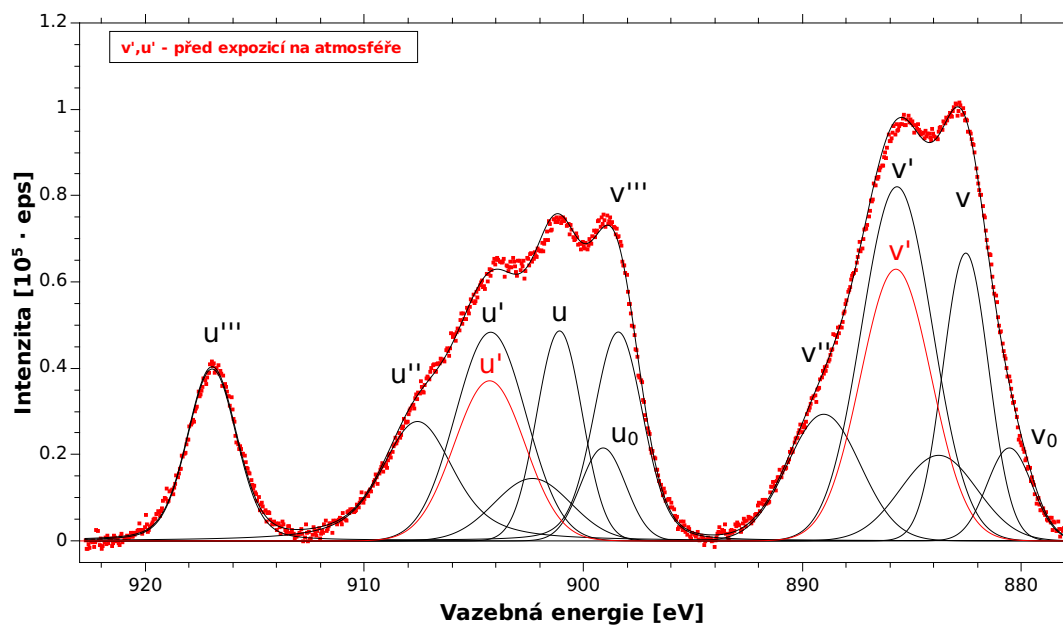
Sedmý vzorek byl prášen při pracovním tlaku 5×10^{-1} po dobu 12 sekund, vzdálenost terč substrát byla 12,5 cm. Jako substrát byla použita grafitová fólie. Na naměřeném spektru je pozorován příspěvek uhlíku ze substrátu.

Spektrum 3d hladiny céru (obrázek 4.20) stejně jako v případě vzorku F/Si-12 ukazuje na výraznou redukci céru. Příspěvky dubletů $v'-u'$ a v_0-u_0 jsou v tomto případě ještě větší než u předchozího vzorku s křemíkovým substrátem.



Obrázek 4.20: Spektrum 3d hladiny céru vzorku G/C foil-12 s.

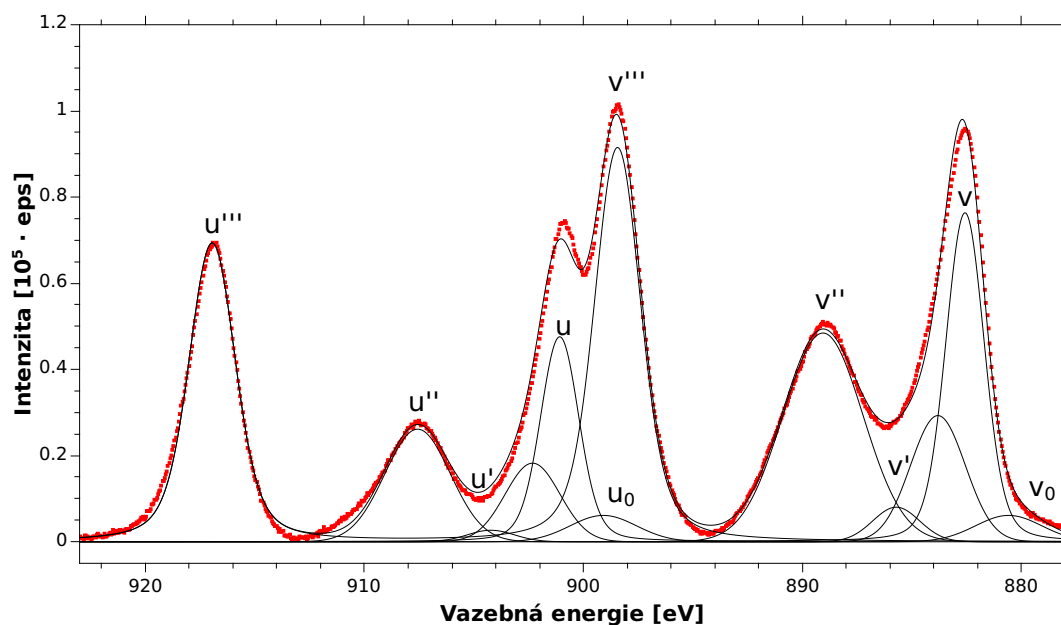
Po vystavení vzorku vlivu atmosféry po dobu 10 minut bylo opět naměřeno spektrum vzorku (obrázek 4.21). Na spektru je opět patrná výrazná redukce po expozici na atmosféře, která je opět výraznější než v případě předchozího vzorku F/Si-12 s.



Obrázek 4.21: Spektrum 3d hladiny céru vzorku G/C foil-12 s po expozici na atmosféře.

4.10 Vzorek H/Si-15 min

Pro upřesnění vlivu vzdálenosti terč substrát na redukci céru byl naprášen osmý vzorek. Naprašování probíhalo při pracovním tlaku 5×10^{-1} po dobu 15 minut, vzdálenost terč substrát byla 12,5 cm. Jako substrát byl použit monokrystal křemíku. Naměřené spektrum 3d hladiny céru je na obrázku 4.22. Ze spektra je patrné, že tloušťka vrstvy má zásadní vliv na stav povrchu vzorku. Vzorek H/Si-15 min nevykazuje výraznou redukci předchozích vzorků prášených ve vzdálenosti terč substrát 12,5 cm.



Obrázek 4.22: Spektrum 3d hladiny céru vzorku H/Si-15 min.

5. Diskuze

5.1 Naprašování vzorků

Zpočátku byl při naprašování problém s nečistotami na povrchu vzorků. Dle identifikovaných prvků v naměřeném spektru bylo jako hlavní problém určeno odprašování nerezového „víčka“ magnetronu. Po použití clony, která „víčko“ směrem k substrátu stínila, byl tento problém odstraněn a na spektru již nebyly další nečistoty rozeznatelné. Přesto zůstával na spektru příspěvek uhlíku, který by neměl být při naprašování na monokrystal křemíku v systému přítomný. Před naprašováním vzorků D až H byl magnetron vypékán na teplotě 80° C. Magnetron nebyl zahříván na vyšší teplotu z důvodu jeho konstrukce obsahující izolátory ze silonu a vitonové „O“ kroužky. Teplota se ale ukázala být dostatečná a na následujících vzorcích již nebyl uhlík před expozicí na vzduch přítomen (kromě signálu substrátu u vzorků deponovaných na grafitovou fólii).

5.2 Expozice vzorků na atmosféře

Vliv atmosféry na vzorky A a B byl zanedbatelný. Na vzorcích D až G byla po expozici na atmosféře pozorována velice jemná redukce. Redukce byla na vzorcích D až G naprašovaných na křemík doprovázena intenzivním peakem uhlíku z atmosféry, vzorky prášené na grafitovou fólii již obsahovaly peak uhlíku ze substrátu o vysoké intenzitě. Vzorky A a B byly již před vystavení vlivu atmosféry znečištěny uhlíkem, a proto nelze absolutně porovnávat vzorky A, B a D, E. Ve fitech vzorků A a B byl přítomný již po naprašování velice malý příspěvek Ce_2O_3 , lze předpokládat, že k redukcí došlo při naprašování.

U vzorků D a E byla redukce po expozici na atmosféře pozorovatelná. Oproti vzorkům A a B zde došlo po vyndání na vzduch k zvýšení intenzity peaku uhlíku (u vzorku A tento peak před expozicí na atmosféře nebyl pozorovatelný), na vzorku B není tato změna příliš velká, což je pravděpodobně dáno velice intenzivním peakem uhlíku ze substrátu a nasycením vazeb tímto uhlíkem.

Vzorky F a G byly již po naprašování výrazně redukovány a po expozici na atmosféře došlo k další výrazné redukcí. U těchto vzorků pozorujeme obdobné změny peaku uhlíku jako u vzorků D a E.

Tloušťka testovacího vzorku byla pomocí rádkovacího elektronového mikroskopu určena na 50 nm, tloušťka ostatních vzorků je pak určena dle doby depozice vzhledem k testovacímu vzorku. Tloušťka vzorků A a B je podle této kalibrace 5 nm. Tato hodnota je ale pouze přibližná, jelikož kalibrace byla prováděna před použitím clony a její vliv v ní tak není zahrnut. Tloušťka vzorků D a E je přibližně určena na 1-2 nm, čemuž odpovídá i patrný příspěvek substrátu ve spektrech obou vzorků. Tloušťku vzorků F a G nelze podle této kalibrace odhadnout, jelikož byly naprašovány při jiné depoziční rychlosti (byla změněna vzdálenost terč substrát). Přesto lze z nízké intenzity spekter vzorků F a G (v porovnání se vzorky D a E) lze předpokládat, že je tato vrstva nespojitá a tenčí než u vzorků D a E.

K interpretaci uvedených změn byly vypočítány poměry ploch peaku v $ku v'$, který odpovídá poměru CeO_2 a Ce_2O_3 , před a po expozici na vzduchu a dále

poměr plochy 3d spektra céru ku ploše 1s spektru kyslíku, tyto poměry jsou uvedené v tabulce 5.1.

Vzorek	v / v'		Ce 3d / O 1s	
	dep	atm	dep	atm
A/Si-1 min	11,54	10,92	12,6	11,78
B/C foil-1 min	10,01	9,22	11,52	11,23
C/C foil-25 s	13,97		12,28	
D/Si-10 s	13	9,11	9,49	8,42
E/C foil-10 s	10,5	6,2	10,43	9,49
F/Si-12 s	1,58	0,95	2,93	2,89
G/C foil-12 s	1,19	0,85	4,76	3,86
H/Si-15 min	15,63		9,02	

Tabulka 5.1: Vývoj poměrů peaků v/v' a 3d spektra céru vůči 1s příspěvku kyslíku. Ve sloupcích „dep“ jsou uvedena data naměřená po depozici a ve sloupcích „atm“ jsou uvedena data naměřená po expozici na atmosféře.

Z tabulky 5.1 je vidět, že cér naprášený na grafitovou fólii je více redukovaný než pokud je substrátem monokrystal křemíku. Vliv substrátu na vlastnosti vrstev byl pozorován již dříve [5]. Vrstvy rostoucí na monokrystalech křemíku se ukazují být vysoce homogenní, kdežto vrstvy rostoucí na uhlíkovém substrátu jsou více porézní. Lze předpokládat, že stav povrchu bude mít vliv na pozorovanou redukcii.

Na výraznou redukcii vzorků F a G má jistě vliv jejich tloušťka. Tyto vrstvy tenčí než 1 nm nejsou pravděpodobně souvislé. Lze předpokládat, že jsou tvořeny ostrůvky oxidu céru, které jsou zárodkami monovrstev. Radikálně odlišná morfologie od předchozích vzorků může mít významný vliv na pozorovanou redukcii.

V tabulce 5.1 je vidět, že vzdálenost terč substrát významně ovlivnila poměr céru a kyslíku na vzorku. Vzorky prášené z větší vzdálenosti vykazují až čtyřnásobně větší množství kyslíku vzhledem k céru. Příčina není jasná a bude předmětem dalšího zkoumání, může se jednat například o kyslík na hranici zrn či o plazmaticky zoxidovaný substrát.

Z naměřených dat je zřejmý redukční účinek atmosféry na naprášené oxidy céru. Tento efekt se projevuje již při 10 minutové expozici a lze předpokládat, že ovlivní vzorky přenášené před měřením přes atmosféru. Vliv atmosféry je ale pozorovatelný až u velice tenkých vrstev v řádu jednotek monovrstev. Vzorek je redukovaný některou ze složek atmosféry, interakce s konkrétním plynem bude předmětem dalšího výzkumu.

5.3 Vzdálenost terč substrát

Při měření se vzdálenost terč substrát ukázala být důležitým parametrem, který má velký vliv na stechiometrii připraveného vzorku. Vzorky naprašované ze vzdálenosti 12,5 cm byly dramaticky redukované oproti vzorkům naprašovaným ze vzdálenosti 4,5 cm. Vzorky také reagovaly na atmosféru odlišnou mírou redukce. Vzorky připravené při vzdálenosti terč substrát 12,5 cm byly po expozici na atmosféře redukované mnohem intenzivněji (viz. tabulka 5.1) než vzorky připravené při vzdálenosti terč substrát 4,5 cm.

Při změně vzdálenosti terč substrát dojde ke změně několika parametrů naprašování. Změní se rychlost depozice, naprašované vzorky tak nebudou odpovídat původní kalibraci (vzorky F a G budou mnohem tenčí než vzorky D a E). Změní se také umístění vzorku vzhledem k plazmatu magnetronu. V ideálním magnetronu jsou siločáry magnetického pole uzavřené a plasma je prostorově uzavřené v oblasti terče. V reálném magnetronu nelze mluvit o uzavřeném plazmatu, ale přesto je plasma výrazně soustředěné u terče magnetronu. Při zvětšení vzdálenosti terč substrát z 4,5 cm na 12,5 cm byla zřejmě překročena hranice, kdy je i substrát umístěn v plazmatu. Vznikající vrstva pak může být plazmatem oxidována a pokud je vzorek umístěn za určitou hranicí hustoty plazmatu, roste vznikající vrstva redukována.

Na vzorku H prášeném při vzdálenosti terč substrát 12,5 cm po dobu 15 minut již výrazná redukce vzorku F a G není pozorována. Z této skutečnosti lze usoudit, že změněné parametry naprašování ovlivnily převážně počáteční stádia růstu naprašovaných vrstev.

Závěr

Metodou magnetronového naprašování byly na monokrystalu křemíku a grafitové fólii připraveny tenké vrstvy oxidu céru.

Na tenkých vrstvách oxidu céru byla pozorována redukce po vystavení vlivu atmosféry. Redukční efekt atmosféry byl pozorován u vrstev o tloušťce v řádu jednotek monovrstev. Redukce na vrstvách o tloušťce v řádu 10 až 100 monovrstev byla nevýrazná nebo neidentifikovatelná.

Vzorky D a E naprašované při vzdálenosti terč substrát 4,5 cm nebyly redukovány tak výrazně jako vzorky F a G naprašované při vzdálenosti terč substrát 12,5 cm. Tento rozdíl měl vliv i na míru redukce po expozici na atmosféře, vzorky F a G byly takto redukovány více.

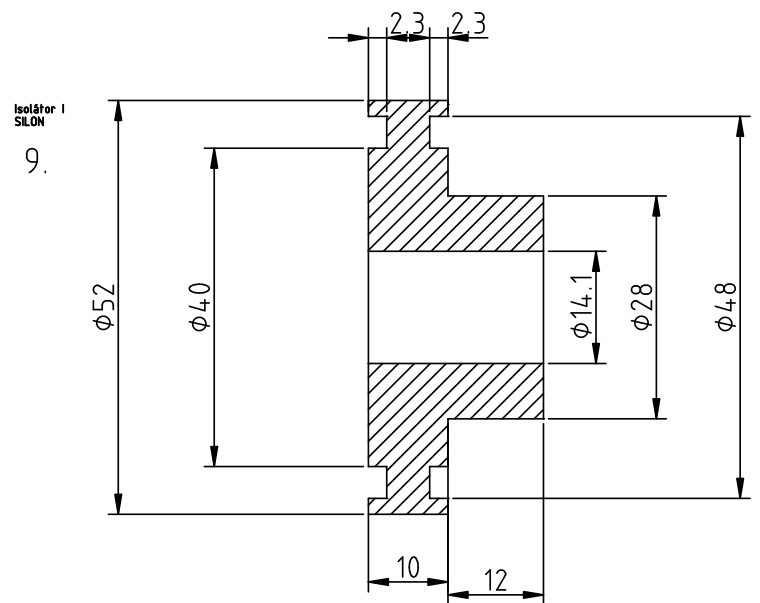
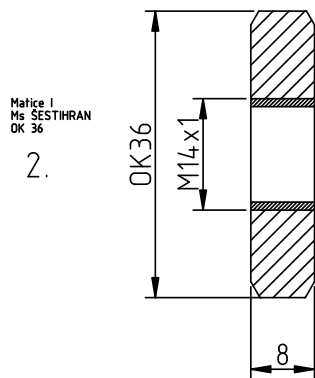
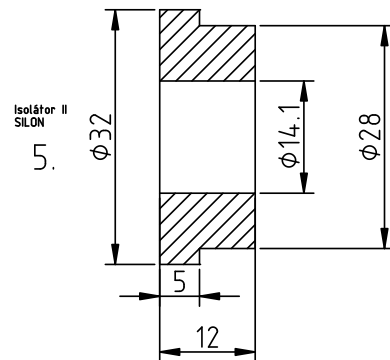
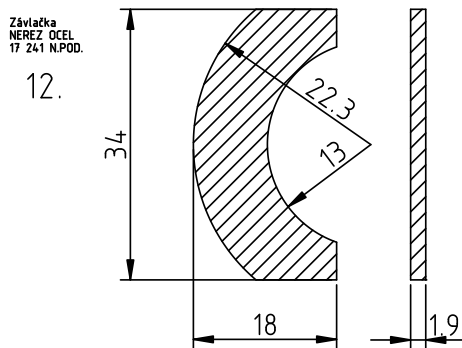
Seznam použité literatury

- [1] A. TROVARELLI, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 1. vydání, London: Imperial College Press, 2002, ISBN 978-1-86094-299-0.
- [2] V. MATOLÍN, M. CABALA, I. MATOLÍNOVÁ, M. ŠKODA, M. VÁCLAVŮ, K.C. PRINCE, T. SKÁLA, T. MORI, H. YOSHIKAWA, Y. YAMASHITA, S. UEDA, K. KOBAYASHI, *Pt and Sn Doped Sputtered CeO₂ Electrodes for Fuel Cell Applications*, Fuel Cells 10 (2010), 139.
- [3] K. MAŠEK, M. VÁCLAVŮ, P. BÁBOR, V. MATOLÍN, *Sn-CeO₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering: XPS and SIMS Study*, Applied Surface Science 255 (2009), 6656.
- [4] V. MATOLÍN, M. CABALA, I. MATOLÍNOVÁ, M. ŠKODA, J. LIBRA, M. VÁCLAVŮ, K.C. PRINCE, T. SKÁLA, H. YOSHIKAWA, Y. YAMASHITA, S. UEDA, K. KOBAYASHI, *Au⁺ and Au³⁺ Ions in CeO₂ RF-sputtered Thin Films*, Journal of Physics D: Applied Physics 42 (2009), 115301.
- [5] V. MATOLÍN, I. MATOLÍNOVÁ, M. VÁCLAVŮ, I. KHALAKHAN, M. VOROKHTA, R. FIALA, I. PIŠ, Z. SOFER, J. POLTIEROVÁ-VEJPRAVOVÁ, T. MORI, V. POTIN, H. YOSHIKAWA, S. UEDA, K. KOBAYASHI, *Platinum-Doped CeO₂ Thin Film Catalysts Prepared by Magnetron Sputtering*, Langmuir 26 (2010), 12824.
- [6] Q. FU, H. SALTSBURG, M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, *Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts*, Science 301 (2003), 935.
- [7] A. LAACHIR, V. PERRICHON, A. BADRI, J. LAMOTTE, E. CATHERINE, J.C. LAVALLEY, J.E. FALLAH, L. HILAIRE, F. LE NORMAND, E. QUEMERE, G.N. SAUVION, O. TOURET, *Reduction of CeO₂ by Hydrogen - Magnetic Susceptibility and Fourier-transform Infrared, Ultraviolet and X-Ray Photoelectron Spectroscopy measurements*, Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions 87 (1991), 1601.
- [8] D.R. MULLINS, S.H. OVERBURY, D.R. HUNTLEY, *Electron Spectroscopy of Single Crystal and Polycrystalline Cerium Oxide Surfaces* Surface Science 409 (1998), 307.
- [9] J. VEGH, *The Analytical Form of Shirley-type Background*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 46 (1988), 411.
- [10] W.R. GROVE, *On the Electrochemical Polarity of Gases*, Philosophical Transactions of the Royal Society B142 (1852), 87.
- [11] M.A. LIEBERMAN, A.J. LICHTENBERG, *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*, 2. vydání, Hoboken: John Wiley and Sons, 2005, ISBN 978-0-471-72001-0.

- [12] P.M. MARTIN, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3. vydání, Kidlington: William Andrew, 2010, ISBN 978-0-8155-2031-3.
- [13] F.M. PENNING, *Coating by Cathode Disintegration*, U.S. Patent 2146025 (1935).
- [14] E. KAY, *Magnetic Field Effect on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth*, Journal of Applied Science 34 (1963), 760.
- [15] W.D. GILL, E. KAY, *Efficient Low Pressure Sputtering in a Large Inverted Magnetron Suitable for Film Synthesis*, Review of Scientific Instruments 36 (1965), 277.
- [16] K. WASA, S. HAYAKAWA, *Low Pressure Sputtering of the Magnetron Type*, Review of Scientific Instruments 40 (1969), 693.
- [17] H.R. HERTZ, *Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik und Chemie 31 (1887), 983.
- [18] W. HALLWACHS, *Über den Einfluß des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Annalen der Physik und Chemie 33 (1888), 301.
- [19] A. EINSTEIN, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik 17 (1905), 132.
- [20] F. REINERT, S. HÜFNER, *Photoemission spectroscopy - from early days to recent applications*, New Journal of Physics 7 (2005), 97.
- [21] C. NORDLING, E. SOKOLOWSKI, K. SIEGBAHN, *Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies*, Physical Review 105 (1957), 1676.
- [22] B.V. CRIST, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, The Elements of Native Oxides*, New York: John Wiley and Sons, 2000, ISBN 978-0-471-49265-8.
- [23] D. BRIGGS, M. P. SEAH, *Practical Surface Analysis Vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2. vydání, Chichester: John Wiley and Sons, 1990, ISBN 0-471-92081-9.
- [24] M. AULICKÁ, *Příprava a charakterizace epitaxních vrstev CeO₂*, Bakalářská práce MFF UK (2010), Praha.

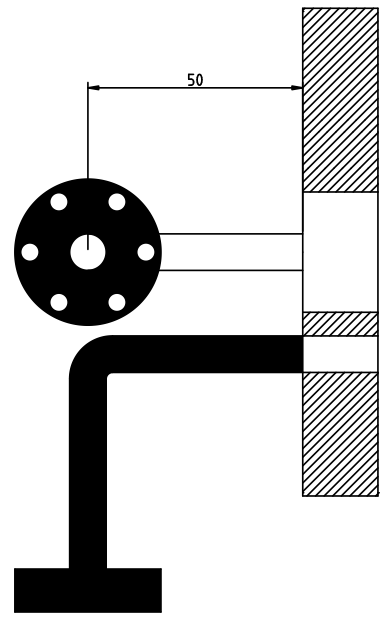
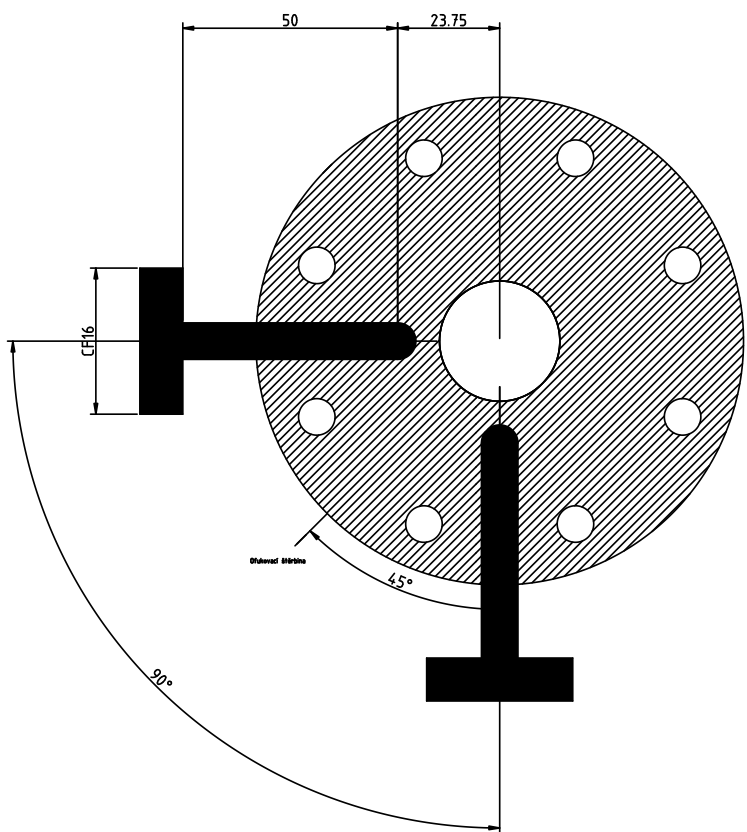
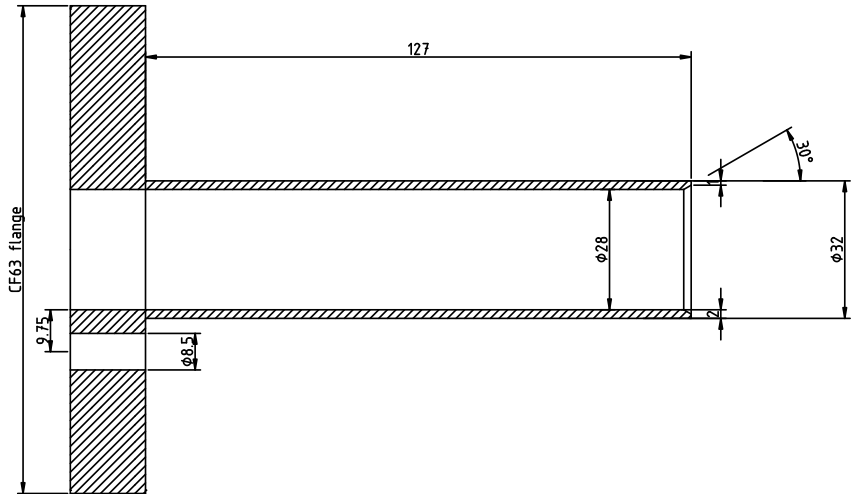
Přílohy

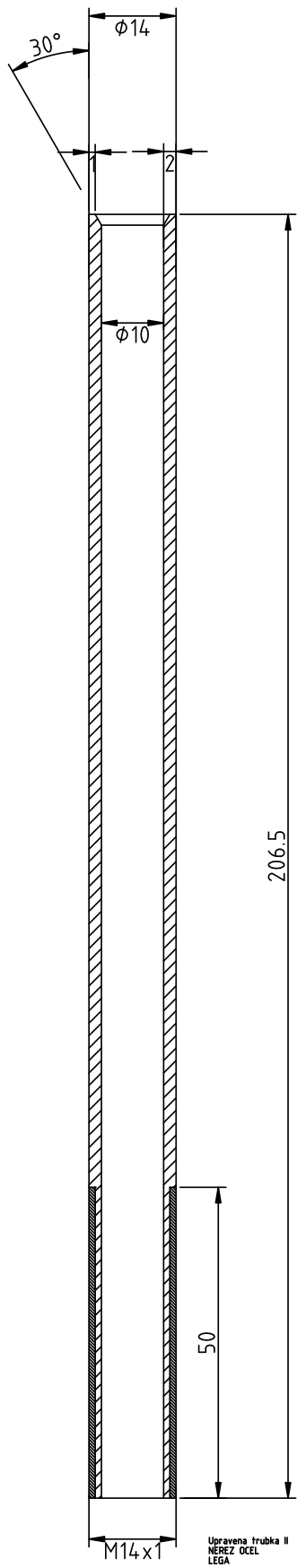
1. Nákresy magnetronu



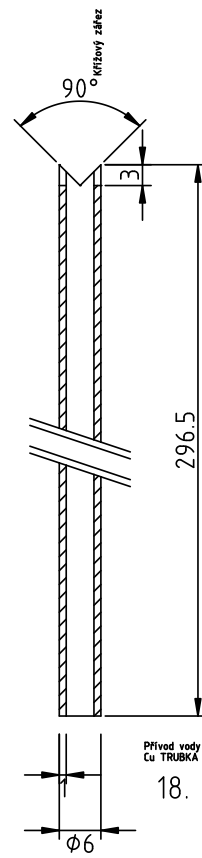
Upraveno podľa 1 a prílohy CF3
 10/2012 GZL
 LSA

7.2





8.2



Dno stínění
NEREZ OCEL
17 246 N.POD.

10.

