

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta



DIPLOMOVÁ PRÁCA

Igor Piš

Štúdium nesených nespojitých bimetalických vrstiev a ich interakcie s molekulami plynov

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedúci diplomovej práce: *Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.*

Štúdijný program: *Fyzika*

Štúdijný obor: *Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí*

Praha 2007

V prvom rade sa chcem poďakovať môjmu vedúcemu diplomovej práce Doc. RNDr. Václavovi Nehasilovi Dr., za jeho obetavý a priateľský prístup, za jeho trpezlivosť, motivujúce odborné vedenie a množstvo skúseností, ktoré som vďaka nemu získal nie len počas experimentov.

Ďalej sa chcem poďakovať doktorandom Petrovi Janečkovi a Petrovi Hanyšovi za ich pomoc počas mojej práce na aparátúre.

Veľká vďaka patrí aj mojim rodičom, ktorí mi umožnili plne sa venovať štúdiu na Matematicko-fyzikálnej fakulte Karlovej univerzity v Prahe.

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu napísal samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím so zapožičaním práce.

V Prahe 2.5.2007

Igor Píš

Obsah

Obsah	3
Abstrakt.....	5
Zoznam použitých skratiek	6
1. Úvod.....	7
1.1. Nesené nespojité kovové vrstvy	7
1.2. Cieľ práce.....	7
I. Teoretická časť	8
2. Bimetalické systémy	8
2.1. Vznik bimetalickej väzby	8
2.2. Chemisorpcia CO.....	8
3. Experimentálne metódy	11
3.1. Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia.....	11
3.1.1. Princíp metódy XPS.....	11
3.1.2. Experimentálne usporiadanie.....	12
3.1.3. Typy spektrálnych čiar (píkov).....	13
3.1.4. Analýza XPS spektier	14
3.1.5. XPS nesených nespojitých vrstiev	15
3.2. Termodesorpčná spektroskopia	16
3.2.1. Experimentálne usporiadanie.....	16
3.2.2. Význam	16
3.2.3. Analýza TDS spektier	16
3.2.4. Výpočet desorpčných parametrov	17
3.3. Metóda molekulárných zväzkov	18
4. Súčasný stav problematiky	20
4.1. Voľba bimetalického systému Rh+V / γ -Al ₂ O ₃	20
4.2. Rast nesených Rh častíc.....	20
4.3. Interakcia nesených Rh častíc s molekulami plynov	20
4.4. Bimetalické systémy Rh + V	23
II. Experimentálna časť	25
5. Experimentálna aparatura a príprava vzoriek	25
6. Vanád deponovaný na polykryštalické ródium	28
6.1. Priebeh experimentu	28
6.2. Elektrónová štruktúra.....	28
6.3. Adsorpcia CO	31
7. Rast a elektrónová štruktúra vanádu deponovaného na γ -Al ₂ O ₃	33
7.1. Priebeh experimentu	33
7.2. Elektrónová štruktúra.....	33
8. Bimetalické vrstvy V+Rh nesené na γ -Al ₂ O ₃	37
8.2. Elektrónová štruktúra.....	39
8.2.1. Analýza fotoelektrónových spektier	39
8.2.2. Vzájomná interakcia ródia a vanádu.....	39
8.2.3. Vzorka G1.....	42
8.2.4. Vzorka G2.....	45
8.2.5. Vzorka G3.....	47
8.2.6. Vzorka G4.....	49
8.3. Interakcie s molekulami CO a O ₂	51
8.3.1. Vzorka G1	51

8.3.2. Vzorka G2.....	52
8.3.3. Vzorka G3.....	53
8.3.4. Vzorka G4.....	55
III. Diskusia	57
IV. Záver	59
V. Literatúra	60

Abstrakt

Název práce: *Studium nesených nespojitých bimetalických vrstev a jejich interakce s molekulami plynů*

Autor: *Igor Píř*

Katedra: *Katedra fyziky povrchů a plazmatu*

Vedoucí diplomové práce: *Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.*

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

Abstrakt:

V předložené práci jsme deponovali vrstvy vanadu a rhodia o tloušťce zlomku monovrstvy až několika monovrstev na polykrystalickou podložku $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Připravené vzorky se lišily v poměru zastoupení obou kovů a v pořadí jejich depozice. Po depozici byly vzorky ohřívány a byla studována jejich interakce s molekulami CO a O₂. Po každém experimentálním kroku (depozice, ohřev, adsorpce či desorpce plynů) byly vzorky proměřeny metodou XPS. Ke studiu interakce plynů s povrchem (adsorpce a desorpce) byly použity metody Molekulárních svazků (MB) a Teplotně stimulované desorpce (TDS). Podobně byl studován i bimetalický systém vanadu deponovaného na polykrystalickou fólii Rh a růst vanadu na polykrystalické podložce $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Klíčová slova: Rhodium, Vanad, XPS, TDS, MB

Title: *Study of gas molecule interaction with supported noncontinuous bimetallic films*

Author: *Igor Píř*

Department: *Department of surface science and plasma physics*

Supervisor: *Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.*

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

Abstract:

We deposited several submonolayer films of rhodium and vanadium onto polycrystalline $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ substrate. Prepared samples were different in ratio of deposited amount of rhodium and vanadium. XPS spectra of surface were measured after every particular step of metal deposition, sample annealing and CO, oxygen adsorption. Adsorption and temperature stimulated desorption of gas molecules were performed using Molecular Beam and Thermo Programmed Desorption methods. Furthermore, we studied a bimetallic system prepared by deposition of vanadium onto polycrystalline Rh foil and growth of vanadium on $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Key words: Rhodium, Vanadium, XPS, TDS, MB

Zoznam použitých skratiek

AES	Auger Electron Spectroscopy, Augerova elektrónová spektroskopia
a.u.	arbitrary units, ľubovoľné jednotky
E_B	binding energy, väzbová energia
FE	Fermi Edge, Fermiho hladina
FWHM	Full Width at Half-Maximum, pološírka
MAP	Modified Auger Parameter, modifikovaný Augerov parameter.
MB	Molecular Beam, molekulový zväzok
MEBES	Micro Electron Beam Evaporation Source, vyparovací zdroj pre vákuové vyparovanie elektrónovým zväzkom
ML	Mono Layer, monovrstva
QMS	Quadrupol Mass Spectrometer, kvadrupólový hmotnostný spektrometer
RTG	Röntgen
TDS	Thermodesorption Spectroscopy, Termodesorpčná spektroskopia
UHV	Ultra-High Vacuum, ultra-vysoké vákuum (ultravákuum)
UPS	Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

1. Úvod

1.1. Nesené nespojité kovové vrstvy

Pod pojmom nesená nespojitá kovová vrstva sa myslí systém najčastejšie v podobe kovových častíc pripravených depozíciou na čisté, dobre definované oxidové substráty. Vzhľadom na motiváciu ich výskumu sú často označované aj ako modelové katalyzátory.

Katalyzátory využívané v priemysle zväčša pozostávajú z niekoľkých kovových zložiek v určitých vzájomných pomeroch. Optimalizácia ich vlastností sa často dosahuje empirickými metódami. Vo väčšine prípadov majú formu malých častíc (v nanometrovej škále) roztrúsených v poréznych materiáloch. Kvôli veľkej komplexnosti týchto katalytických systémov je takmer nemožné zisťovať súčasnými fyzikálnymi metódami ktoré parametre, či faktory majú rozhodujúci vplyv na ich katalytické vlastnosti. Preto sa skúmajú modelové systémy.

Spočiatku sa výskum zameriaval na jednoduché, dobre definované modelové katalyzátory. Išlo hlavne o čisté kovové monokryštalické, poprípade polykryštalické povrchy. Nasledoval výskum systémov, ktoré vznikli depozíciou ďalšieho kovu na povrchy predošlého typu. V tejto oblasti nastal značný pokrok a tak sa prechádza k štúdiu zložitejších nesených nespojitých systémov, ktoré sú bližšie k reálnym katalyzátorom. Ich výskum sa zaoberá vplyvom substrátu na kovové *nanočastice*, úlohou morfológie, štruktúry a veľkosti častíc v ich elektronických, chemisorpčných a katalytických vlastnostiach, ap.

1.2. Cieľ práce

Cieľom tejto diplomovej práce je dopracovať sa k záverom o vlastnostiach tenkých bimetalických vrstiev **ródia** a **vanádu** nesených na povrchu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Práca naväzuje na výsledky dosiahnuté v skupine fyziky povrchov na Katedre fyziky povrchov a plazmy MFF UK. Zameraná je na štúdium elektrónovej štruktúry pomocou Röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS) a na štúdium interakcie s molekulami **CO**, **O₂** metódami XPS, Termodesorpčnej spektroskopie (TDS) a metódou Molekulárnych zväzkov (MB).

I. Teoretická časť

2. Bimetalické systémy

Hlavným cieľom výskumu bimetalických systémov je identifikovať javy sprevádzajúce formovanie väzby kov - kov a stanoviť ako ju ovplyvňujú rôzne fyzikálne faktory a podmienky. Napríklad voľba substrátu, množstvo, druh a vzájomný pomer jednotlivých zložiek, morfológia, geometria a štruktúra povrchu, podmienky prípravy, atď.

Správne chápanie podstaty bimetalickej väzby by mohlo viesť k cieľnému návrhu bimetalických zlúčenín využiteľných v priemyselných aplikáciách (heterogénna katalýza, mikroelektronika, plynové senzory, medicína, atď.).

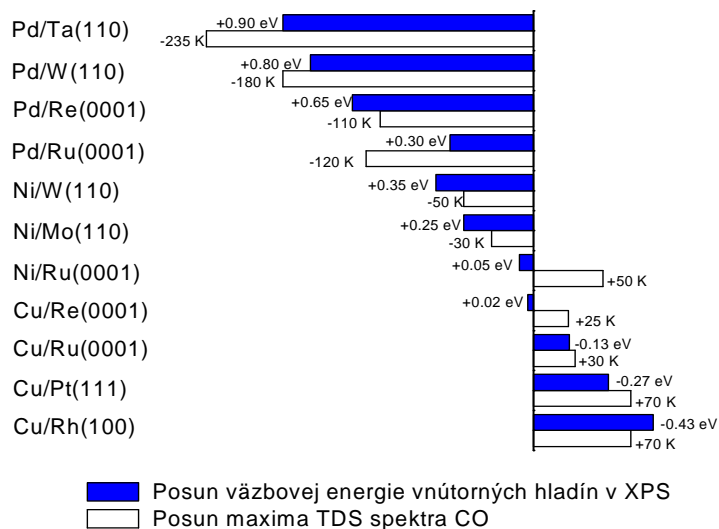
2.1. Vznik bimetalickej väzby

V mnohých prípadoch je formovanie bimetalickej väzby sprevádzané zmenami v elektrónovej pásovej štruktúre participujúcich kovov. Najintenzívnejšia interakcia je pozorovaná medzi tzv. *s,p* a *prechodovými* kovmi (majú valenčný d-pás), keď má jedna zložka valenčný pás takmer prázdny a druhá takmer úplne zaplnený. Vo väčšine prípadov platí, že čím silnejšia je bimetalická väzba, tým väčšie sú poruchy elektronickej štruktúry. Takto indukované poruchy (resp. zmeny) pásovej štruktúry vplývajú na reaktivitu jednotlivých zložiek bimetalického systému.

2.2. Chemisorpcia CO

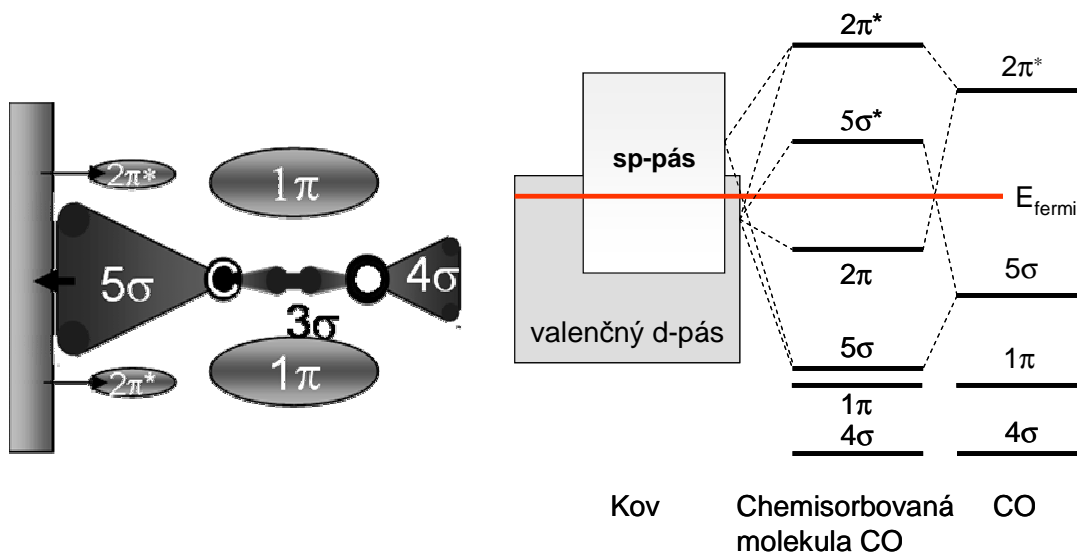
Molekula CO je ideálnou sondou pre vyšetovanie chemisorpčných vlastností povrchov modelových systémov. Dôvodom je predovšetkým rozsiahly výskum chemisorpčných vlastností monometalických povrchov voči CO. Ďalším dôvodom je relatívna jednoduchosť molekuly a veľmi dobre známy mechanizmus interakcie molekulových orbitálov s elektrónovou štruktúrou povrchov kovov.

Kvantitatívnou mierou väzby molekúl plynov adsorbovaných na kovových povrchoch je desorpčná energia (pozri kapitolu 3.2. Termodesorpčná spektroskopie). Viacero experimentov ukázalo, že medzi zmenou desorpčnej energie molekúl CO a zmenou väzbových energií vnútorných hladín elektrónovej štruktúry kovových zložiek povrchu (spôsobenej existenciou bimetalickej väzby) existuje súvislosť [1]. Experimenty s tenkými (1 ML) kovovými vrstvami Pd, Ni, Cu deponovanými na niekoľkých kovoch prechodového typu ukázali trend, ktorý zobrazuje Obr.1.1. Posun väzbových energií vnútorných hladín smerom k väčším hodnotám je zvyčajne sprevádzaný zoslabením väzby s molekulami CO. Posun smerom k nižším hodnotám naopak so spevnením, či dokonca vznikom väzby s CO.



Obr.1.1: Vzťah medzi posunom väzbovej energie vnútorných hladín a posunom maxima desorpčného píku (pozri kapitola 3.2.). Posun väzbovej energie je braný vzhľadom k príslušným hodnotám povrchu čistého kovu s orientáciou (100).

Túto koreláciu vysvetľujú Hammer a spol. [2] jednoduchým modelom. Najprv však niečo málo o mechanizme adsorpcie CO na povrch kovov prechodového typu (Obr.1.2, Obr.1.3).



Obr.1.2: Geometria adsorpcie molekuly CO na povrchu kovu.

Obr.1.3: Schématický energetický diagram väzby medzi CO a povrchom kovu. Znak * označuje antiväzbový orbitál.

Medzi *sp* pásom kovu a orbitálmi 5σ , $2\pi^*$ molekuly CO dochádza k hybridizácii, ktorá zníži energie hladín 5σ , $2\pi^*$. Súčasne molekulové orbitály interagujú s elektrónmi *d*-pásu. Táto interakcia vedie k vzniku väzbových $2\pi-d$ stavov a antiväzbových $5\sigma^*-d$ stavov.

Autori vo svojom modeli vychádzajú z predpokladov, že na väzbe sa zúčastňujú iba elektróny v stavoch $5\sigma, 2\pi^*$, molekuly sú adsorbované v pozíciách *on-top*, ich vzdialenosť od povrchu a vzájomná vzdialenosť atómov v molekule zostávajú konštantné. Ďalej sa v modeli neuvažujú laterálne interakcie s ďalšími adsorbátmi. Vplyv prostredia je zahrnutý iba v zmene pozície centra hustoty stavov d -pásu. Na základe týchto predpokladov a ešte pár menších zjednodušení, stanovili Hammer a kol. vzťah medzi posunom centra valenčného d -pásu a zmenou chemisorpčnej energie:

$$\delta E_{d-hyb} \approx \left[\frac{-4fV_{\pi}^2}{(\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d)^2} \right] \delta \epsilon_d, \text{ kde} \quad (1)$$

$\epsilon_{2\pi}$ je energia orbitálu 2π adsorbovanej molekuly, ϵ_d je energia odpovedajúca centru valenčného d -pásu. V, f sú kvantovomechanické veličiny daného atómu, na ktorý je molekula naviazaná.

Ukázalo sa teda, že zmena centra d -pásu môže slúžiť ako parameter určujúci zmenu chemisorpčných vlastností povrchu. Túto zmenu je možné zmerať priamo pomocou metódy UPS, alebo nepriamo metódou XPS. Niekoľko štúdií totiž dokázalo, že v prípade prechodových kovov je zmena energie vnútorných hladín spojená so zmenou ϵ_d .

3. Experimentálne metódy

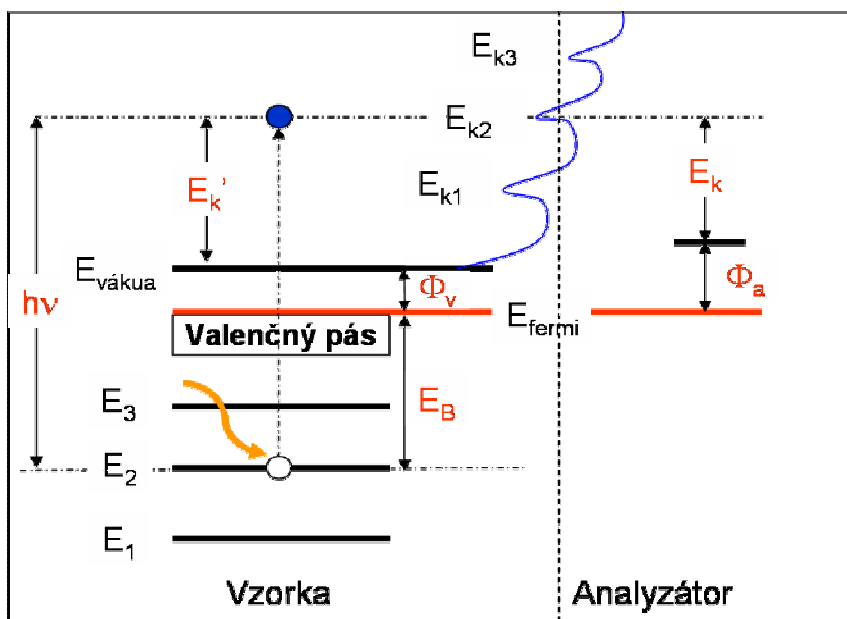
3.1. Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

3.1.1. Princíp metódy XPS

Pri dopade röntgenového žiarenia na pevnú látku nastávajú 3 základné procesy. Žiarenie môže byť odrazené, môže látkou prejsť alebo môže byť absorbované. Pri metóde XPS sa využíva práve tretia možnosť, keď je energia žiarenia absorbovaná elektrónom. Elektrón s počiatočnou energiou E_i sa po adsorpcii kvanta röntgenového žiarenia dostane do stavu s konečnou energiou $E_f = E_i + hf$. Energia, ktorú elektrón získal môže byť vyžiarená, odovzdaná pevnej látke vo forme tepla, alebo sa prejaví tým, že elektrón pevnú fázu opustí, t.j. dôjde k **fotoemisii**. Energetické spektrum fotoelektrónov, ktoré vznikli absorpciou monochromatického žiarenia, nesie informácie o energetickej štruktúre skúmaného materiálu.

Fotón môže byť elektrónom absorbovaný jedine na tých energetických hladinách E_i , z ktorých môže byť prevedený na voľné hladiny. Podmienkou emisie je, aby sa konečná energia elektrónu E_f rovnala aspoň energii vákua.

Hodnoty energetických hladín elektrónov sa obvykle vzťahujú k energii Fermiho hladiny (Obr.1.4).



Obr.1.4: Schéma fotoemisie pri metóde XPS. E_1 , E_2 , E_3 sú vnútorné energetické hladiny. E_{k1} , E_{k2} , E_{k3} sú im odpovedajúce kinetické energie v spektre uvoľnených elektrónov.

Elektróny, s väzbovou energiou E_B , majú po fotoemisii kinetickú energiu E'_k :

$$E'_k = h\nu - E_B - \phi_v, \quad (2)$$

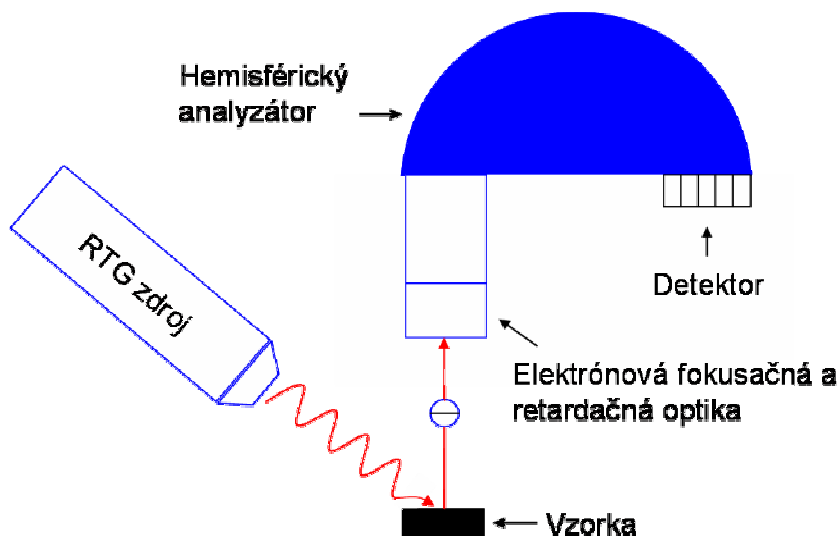
kde ϕ_v je výstupná práca vzorky (Obr.1.4).

Obr.1.4 ukazuje, že zmeraná kinetická energia emitovaných elektrónov nezávisí na výstupnej práci vzorky, ale na výstupnej práci analyzátora ϕ_a :

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_a. \quad (3)$$

Podľa uvedeného popisu fotoemisie sa zdá, že spektrum energetických hladín elektrónov skúmanej látky sa absorpciou monochromatického žiarenia preniesie nezmenené do spektra kinetických energií nad hladinou vákua. V skutočnosti je však vplyvom rôznych fyzikálnych javov a procesov skreslené. Absorpcia fotónov prebieha pri rôznych elektrónových stavoch s rôznou pravdepodobnosťou a pravdepodobnosť výstupu elektrónu do vákua bez prekorenia nepružných zrážok závisí od jeho energie. Ďalej sa v spektre prejavujú straty elektrónov, počas transportu k povrchu látky, Augerove prechody, a iné.

3.1.2. Experimentálne usporiadanie



Obr.1.5: Schéma použitého experimentálneho usporiadania metódy XPS.

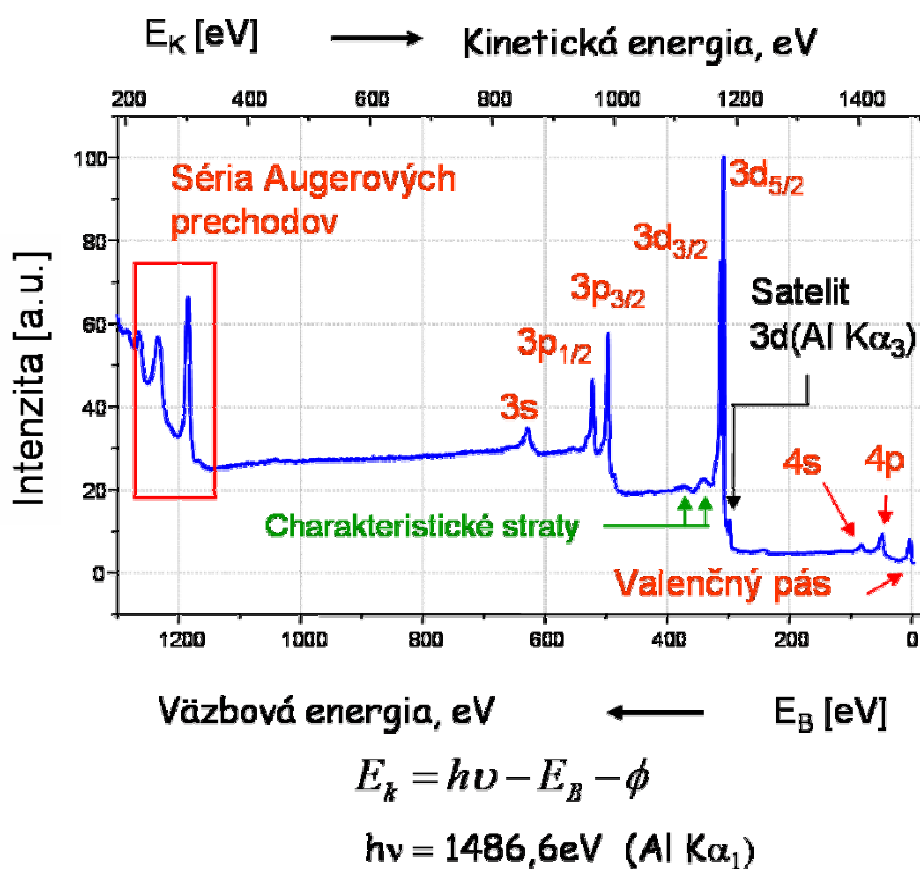
Typické experimentálne usporiadanie pri metóde XPS je zachytené na Obr.1.5. Vzorka je ožarovaná zdrojom röntgenového žiarenia (RTG zdroj). Najpoužívanejšie excitačné energie sú uvedené v Tab.1.1, emitované elektróny sú registrované energetickým analyzátorom. V tomto prípade ide o hemisférický analyzátor doplnený o elektrónovú optiku, ktorá zväzok elektrónov vstupujúcich do analyzátora fokusuje na vstupnú štrbinu a podľa zvoleného módu registrácie ich brzdí o určitú hodnotu energie. Analyzátor tak môže fungovať v dvoch rôznych režimoch:

1. V režime s konštantnou preletovou energiou (kinetické energie elektrónov sú skenované zmenou brzdného napätia),
 2. v režime s konštantným pomerom kinetickej a preletovej energie (mení sa preletová energia hemisférickou časťou analyzátora).
- Prúd dopadajúcich elektrónov je zvyčajne zachytávaný detektorom s niekoľkými kanálikovými násobičmi.

Tab.1.1: Najbežnejšie excitačné spektrálne čiary využívané v XPS [3].

Prvok	Energia [eV]	Položírka [eV]
Mg $K\alpha_{1,2}$	1253,6	0,70
Al $K\alpha$	1486,6	0,85

3.1.3. Typy spektrálnych čiar (píkov)



Obr.1.6: Typy čiar XPS spektra Rh fólie.

Spektrálne čiary prvkov skúmaných metódou XPS sa podľa charakteru pôvodu dajú rozdeliť do troch kategórií (Obr.1.6):

1. Čiary odpovedajúce **primárnej štruktúre**. Tieto čiary sú v spektre daného prvku prítomné vždy. Patria sem čiary odpovedajúce vnútorným hladinám, Augerove línie, čiary odpovedajúce valenčným hladinám, valenčný pás.
2. Čiary **sekundárnej štruktúry**. Ich prítomnosť v spektre závisí od fyzikálnych a chemických vlastností látky. Zaraďujú sa k nim čiary charakteristických strát, „shake-up“ čiary, a ďalšie.
3. Tzv. **satelity** a tzv. „ghosts“. Ich prítomnosť je daná prístrojovými efektmi.

3.1.4. Analýza XPS spektier

Kvalitatívna analýza

Príslušnej energii vnútornej hladiny E_B odpovedá vo fotoelektrónovom spektre pík na energii odpovedajúcej vzťahu (3). Pretože sa energie vnútorných hladín jednotlivých prvkov líšia, možno pomocou týchto píkov prvky identifikovať. Okrem toho závisia energie spektrálnych čiar aj na chemickom stave prvku a štruktúre. Metóda je vhodná na **chemickú analýzu povrchu skúmanej vzorky**.

Vzhľadom na povrchovú citlivosť, môžu väzbové energie závisieť na interakcii s adsorbovanými molekulami. Z vývoja hodnôt väzbových energií a intenzít pík je dokonca možné odhadovať štruktúru skúmaného systému, akým sú napríklad nespojitě nesené tenké vrstvy.

Kvantitatívna analýza, povrchová citlivosť

Kvantitatívna analýza vychádza z intenzít spektrálnych čiar. Na hodnotu intenzity má vplyv veľa faktorov, kvôli ktorým je kvantitatívna analýza zložitá.

Pri zanedbaní elastických zrážok, klesá príspevok elektrónov z vrstvy hrúbky dz a z hĺbky z celkovému detekovanému prúdu exponenciálne so vzrastajúcou vzdialenosťou od povrchu. Zjednodušene sa dá hodnota intenzity I_i^A spektrálnej čiary i pochádzajúcej od prvku A homogénne rozptýleného v skúmanej látke, vyjadriť nasledovne [4]:

$$dI_i^A = n_A S P \sigma_i^A \Phi \mathcal{T} \exp\left(-\frac{z}{d}\right) dz, \text{ kde} \quad (4)$$

- n_A = koncentrácia prvku A (počet atómov v jednotke objemu),
- S = efektívna plocha vzorky, z ktorej sa získava signál,
- P = intenzita röntgenového žiarenia dopadajúceho na vzorku,
- σ_i^A = účinný prierez fotoemisie elektrónu z hladiny i atómu prvku A ,
- Φ = koeficient uhlovej asymetrie energetickej hladiny i ,
- \mathcal{T} = funkcia, vystihujúca geometriu experimentu,
- T = transmisná funkcia analyzátoru,
- d = úniková hĺbka fotoelektrónu.

Úniková hĺbka d je kolmá vzdialenosť od roviny povrchu, v ktorej sa pravdepodobnosť toho, že fotoelektrón uvoľnený z atómu A v tejto hĺbke prejde k povrchu bez neelastickej zrážky, rovná $1/e$ (36,8 %). Tým pádom približne 95% signálu pochádza z vrstvy $z = 3d$. Hodnota únikovej hĺbky priamo súvisí so strednou voľnou dráhou λ_i^M neelastickej interakcie a závisí od uhla, pod ktorým fotoelektrón detekujeme:

$$d = \lambda_i^M \cos \theta \quad (5)$$

Hodnota strednej voľnej dráhy pre neelastickú interakciu závisí na:

1. kinetickej energii fotoelektrónu uvoľneného z hladiny i ,
2. na druhu materiálu, ktorý sa skúma (na matici M).

U mnohých materiálov je závislosť strednej voľnej dráhy pre neelastický rozptyl na skúmanom materiály malá v porovnaní so závislosťou na kinetickej energii. Na základe výsledkov meraní strednej neelastickej voľnej dráhy u rôznych materiálov bolo stanovených niekoľko empirických vzťahov pre výpočet jej hodnoty. Niektoré možno nájsť v [3], [4].

Pri používaní excitačných energií uvedených v Tab.1.1 je povrchová citlivosť metódy XPS približne od 2 do 10 atómových vrstiev.

3.1.5. XPS nesených nespojitých vrstiev

Hodnotu energií spektrálnych čiar vnútorných hladín nesených kovových častíc určujú predovšetkým tri faktory.

Prvý súvisí s reálnou elektrónovou štruktúrou kovových častíc pred interakciou s elektromagnetickým žiarením. Tá závisí na množstve atómov tvoriacich nanočasticu. V tejto súvislosti bol zavedený termín *počítateľný stav*.

Druhý faktor je spojený s preskupovaním ostatných elektrónov „tieniacych“ zvyškový efektívny kladný náboj, ktorý vznikne po fotoemisii elektrónu. Tieniacy efekt sa charakterizuje *relaxačnou energiou* R . Závisí na veľkosti a tvare častíc, na vlastnostiach substrátu a na chemickom stave atómov.

Po tretie, v prípade častíc na nevodivých materiáloch, je preskupovanie vodivostných elektrónov spojené so vznikom kladného náboja rozloženého na povrchu častice. Za predpokladu sférického tvaru častice možno počítať s coulombovskou interakciou úmernou $e^2/2r$. Čím menšie sú častice, tým viac prispieva k výslednej väzbovej energii E_B a tým vyššia je jej hodnota.

Druhý a tretí prípad sú spojované s termínom *konečný stav*. Hodnota väzbovej energie elektrónu pochádzajúceho z hladiny x je rovná:

$$E_B^x = \varepsilon^x - R + E_{Coulomb} \quad (6)$$

Sledovaním zmien väzbových energií a zmien kinetických energií Augerových prechodov, možno za istých predpokladov a okolností dospieť k záverom o príspevku jednotlivých faktorov k zmeranej väzbovej energii (viac napr. v [4], [5]).

Vzorky nespojitých kovových vrstiev na nevodivých podložkách sa v dôsledku fotoemisie nabíjajú. To má za následok zmenu energií fotoelektrónov a zmerané spektrá treba skalibrovať. Často sa postupuje tak, že sa v spektre vyhľadajú spektrálne čiary so známou energiou, referencie. Spektrá sa potom podľa ich známych, často tabuľkových hodnôt skalibrujú. Ďalšou možnosťou je kalibrácia energie kovových častíc podľa polohy Fermiho hladiny vo valenčnom páse.

V prípade analýzy chemického stavu skúmaného prvku je výhodné určiť tzv. **modifikovaný Augerov parameter** α (7), ktorého hodnota nezávisí na nabíjaní vzorky. [3]. Augerovým parametrom skúmaného prvku je súčet väzbovej energie niektorej jeho vnútornej hladiny (E_B) a kinetickej energie niektorého Augerovho prechodu (E_K).

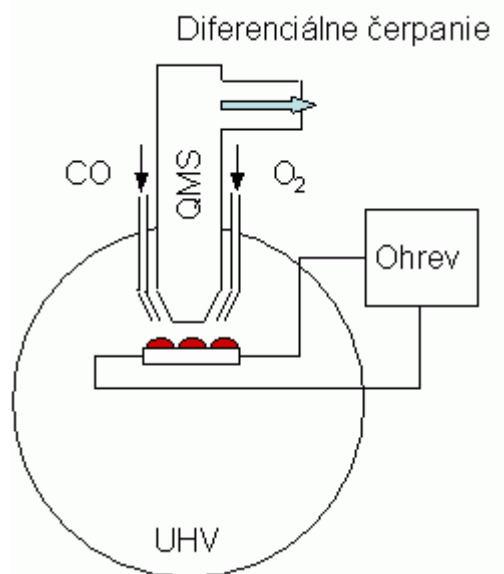
$$\alpha = E_B + E_K \quad (7)$$

3.2. Termodesorpčná spektroskopia

Pri tejto metóde sa skúmaná látka najprv exponuje molekulami plynu. Následne sa vzorka definovane zahrieva a súčasne sa zaznamenáva priebeh parciálnemu tlaku, použitého plynu v čase, t.j. *termodesorpčné spektrum*.

3.2.1. Experimentálne usporiadanie

Obr.1.7 schematicky zachytáva použité experimentálne usporiadanie pri metóde TDS. Jednou z výhod je aplikovateľnosť na nevodivé materiály.



Obr.1.7: Experimentálne usporiadanie metód TDS, MB.

3.2.2. Význam

Metóda TDS poskytuje informácie o:

- kinetike povrchových procesov (desorpcia, adsorpcia, chemické reakcie),
- adsorpčných pozíciách,
- desorpčných energiách,
- charaktere desorpcie,
- stupni pokrytia, povrchovej koncentrácií.
- Po vhodnej kalibrácii je možné stanoviť absolútny počet adsorbovaných častíc.

3.2.3. Analýza TDS spektier

Rovnica desorpčnej rýchlosti

Existuje niekoľko modelov desorpcie. Tie jednoduchšie vychádzajú z týchto predpokladov:

Povrch pôsobí na adsorbovanú časticu harmonickým potenciálom, ktorého hĺbka odpovedá desorpčnej energii E_D . Častica v ňom kmitá s frekvenciou ν . Intenzita kmitov s rastúcou teplotou substrátu rastie.

Všeobecnejšou rovnicou, ktorá zahŕňa aj vzájomnú interakciu adsorbovaných molekúl je **Polanyiova-Wignerova rovnica**. Pre jednu adsorpčnú pozíciu má tvar:

$$r(t) = -\frac{dn}{dt} = n^h v_h \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \text{ kde} \quad (8)$$

- $r(t)$ = desorpčná rýchlosť,
- n = počet adsorbovaných častíc na jednotke povrchu
- h = rád desorpcie (pre $h=1$ možno koncentráciu n nahradiť relatívnym pokrytím θ),
- v_h = preexponenciálny faktor, označovaný ako prefaktor,
- E_D = desorpčná energia (niekedy označovaná ako aktivačná alebo väzbová),
- k = Boltzmannova konštanta,
- T = termodynamická teplota vzorky.

Desorpčná rýchlosť priamo súvisí so zaznamenaným parciálnym tlakom. Nech je do vákuového systému s čerpacou rýchlosťou S vložený desorbujúci povrch A . Pre okamžitý tlak v aparátúre platí (pri zanedbaní readsorpcie):

$$\frac{V}{kT} \frac{dp}{dt} = -S \frac{p}{kT} + S \frac{p_{eq}}{kT} + Ar(t) \quad (9)$$

$$\frac{dp^*}{dt} + \frac{p^*}{\tau} = \frac{A}{VkT} r(t), \text{ kde} \quad (10)$$

- p^* = odchýlka od rovnovážneho tlaku ($p^* = p_{eq} - p$),
- A = povrch vzorky,
- V = objem čerpanej komory,
- τ = V/S (charakteristická čerpacia doba).

V prípade, že je zabezpečená dostatočne veľká čerpacia rýchlosť S a pomalý nárast teploty, možno prvý člen na ľavej strane rovnice (10) zanedbať. Potom platí:

$$r(t) = \frac{p^*}{\tau} \frac{VkT}{A} \quad (11)$$

Počiatkové pokrytie pred desorpciou je úmerné celkovej ploche desorpčného píku:

$$n_0 = \int_0^{\infty} r(t) dt = \frac{S}{AkT} \int_0^{\infty} p^* dt. \quad (12)$$

3.2.4. Výpočet desorpčných parametrov

Cieľom analýzy TDS spektier je stanoviť hodnoty základných desorpčných parametrov, poprípade ich závislosť na pokrytí. Týmito parametrami sú:

1. desorpčná energia E_D ,
2. rád desorpcie h ,
3. prefaktor v_h .

Často sa sleduje ich závislosť na substráte, na procesoch, ktoré sa na vzorke uskutočnili atp.

Existujú kompletne metódy analýzy, ktoré sú komplikované alebo menej náročné približné metódy. Ich prehľad a porovnanie možno nájsť v publikácii [6].

Približné metódy spravidla vychádzajú z tvaru TDS spektra (z maxima, resp. z pološírky). Najbežnejšou metódou je stanovenie hodnoty desorpčnej energie z teploty v maxime TDS spektra. Príslušná rovnica sa nazýva **Redheadovou formulou** [7]:

$$E_D = RT_m \left[\ln \left(\frac{\nu}{\beta} T_m \right) - 3.46 \right], \text{ kde} \quad (13)$$

- T_m = teplota v maxime TDS píku,
- ν = prefaktor, ktorého hodnota sa volí 10^{13} s^{-1} , pokiaľ nie je známa,
- β = smernica lineárneho nárastu teploty,
- R = plynová konštanta.

Tento vzťah možno použiť ak sú splnené predpoklady:

1. parametre nezávisia na pokrytí,
2. teplota narastá lineárne ($T = \beta t + T_0$),
3. rád desorpcie je 1.

3.3. Metóda molekulárnych zväzkov

Metóda molekulárnych zväzkov umožňuje merať **adsorpčný koeficient** molekúl plynu dopadajúcich na povrch vzorky v závislosti na relatívnom pokrytí Θ_{rel} . Porovnanie s určitým modelom umožňuje stanoviť adsorpčnú, či reakčnú kinetiku.

Adsorpčný koeficient je definovaný ako pomer molekúl, ktoré adsorbujú na jednotke povrchu za jednotku n_{ads} času a všetkých molekúl, ktoré na povrch dopadajú n_v :

$$s = \frac{n_{\text{ads}}}{n_v} \quad (14)$$

Experiment prebieha tak, že na skúmaný povrch sa pustí usmerný zväzok molekúl plynu a zaznamená sa časový vývoj signálu odrazených molekúl. Príklad takto získanej krivky je uvedený v Obr.1.8. Veličina I_0 odpovedá koncentrácii molekúl skúmaného plynu v aparátúre pred začiatkom merania, $I(t)$ je signál odrazených molekúl v čase t . Keď dôjde k saturácii povrchu, signál odrazených molekúl I_s sa prestane meniť a jeho hodnota od toho momentu začne odpovedať n_v . Počet adsorbovaných častíc $n_{\text{ads}}(t)$ je úmerný rozdielu:

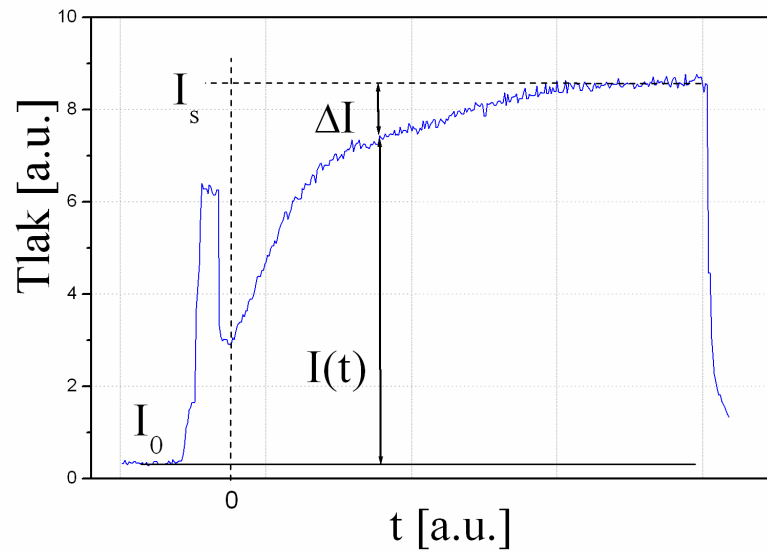
$$\Delta I = I_s - I(t) \quad (15)$$

Pre adsorpčný koeficient potom platí:

$$s = \frac{I_s - I(t)}{I_s - I_0} \quad (16)$$

Hodnotu relatívneho pokrytia v čase t určuje výraz:

$$\theta_{rel}(t) = \frac{\int_0^t [I_s - I(t)] dt}{\int_0^\infty [I_s - I(t)] dt} \quad (17)$$



Obr.1.8: Ukážka adsorpčnej krivky molekúl CO. Parciálny tlak molekúl plynu je vynesný v závislosti na čase.

4. Súčasný stav problematiky

4.1. Voľba bimetalického systému Rh+V / γ -Al₂O₃

Štúdiu nesených nespojitých bimetalických vrstiev ródia a vanádu je venované veľmi málo prác. Niekoľko prác sa zaoberalo samotnými vanádovými nespojitými vrstvami a veľa prác bolo venovaných štúdiu samotných ródiových častíc. Veľkou a významnou mierou v pochopení ich vlastností sa podieľala skupina povrchov na našej katedre. V súčasnej dobe sa tento výskum posunul k bimetalickým systémom obsahujúcim Rh. Zatiaľ boli skúmané systémy Rh-Al, Rh-Sn. Táto práca rozširuje experimenty o systém Rh-V. Vanád ako druhá zložka systému bol zvolený vďaka schopnosti podstatne zvýšiť katalytickú reaktivitu Rh [8], [9], [10].

Vzhľadom na to, že systém Rh + V + γ -Al₂O₃ ešte metódami XPS, TDS študovaný nebol, je v nasledujúcich kapitolách uvedených niekoľko poznatkov o systémoch, ktoré sú k nemu najbližšie. Najprv sú to samotné Rh vrstvy nesené na γ -Al₂O₃. Potom nasleduje kapitola venovaná bimetalickému systému V/Rh, najmä výsledkom skupiny okolo K. Hayeka (Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck), ktorá sa už dlhšie systematicky zaoberá vlastnosťami podpovrchovej zliatiny ródia a vanádu.

4.2. Rast nesených Rh častíc

V práci [11] je ukázané ako závisí rast deponovanej Rh vrstvy na orientácii Al₂O₃ substrátu. Na povrch monokryštalického Al₂O₃ s orientáciami (0001), (11-20), (1-102) a na polykryštalické γ -Al₂O₃ bolo za rovnakých podmienok deponované rovnaké množstvo ródia. Ukázalo sa, že interakcia s polykryštalickou γ -Al₂O₃ je silnejšia ako s orientovanými povrchmi. Vplyv substrátu sa prejavil v tom, že na polykryštalickej podložke vytvorilo ródium 2D vrstvu, na orientovaných povrchoch malo formu 3D ostrovčekov. Zahriatie vzoriek na vyššie teploty (530 °C, 10 min) malo za následok koalescenciu na monokryštalických povrchoch a transformáciu 2D vrstvy na 3D ostrovčeky v prípade γ -Al₂O₃.

Nesenú nespojitú vrstvu Rh možno získať zahriatím čerstvo deponovanej tenkej vrstvy ródia na γ -Al₂O₃ [12], SiO₂/Mo [13]. Počas ohrievania dochádza k tvorbe a zväčšovaniu 3D častíc a k ich koalescencii. Tento proces je sprevádzaný znížením väzbovej energie maxima píku Rh 3d fotoelektrónového spektra smerom k hodnotám objemového materiálu a znižovaním jeho intenzity.

4.3. Interakcia nesených Rh častíc s molekulami plynov

Nehasil a kol. v [14], [15] ukázali, že adsorpcia CO na Rh časticiach je čiastočne disociatívna a závisí na morfológii a veľkosti Rh častíc. Okrem toho zistili, že chemisorpčné vlastnosti závisia aj na tepelných procedúrach, ktoré boli s časticami vykonané. Zaujímavé bolo pozorovanie tvorby CO₂ pri termo-desorpcii naadsorbovaného CO. Pozorovalo sa, že hoci je disociácia CO na časticiach

s priemernou veľkosťou 2,5 nm výraznejšia ako na časticiach o priemernej veľkosti 5 nm, s produkciou CO₂ je to naopak.

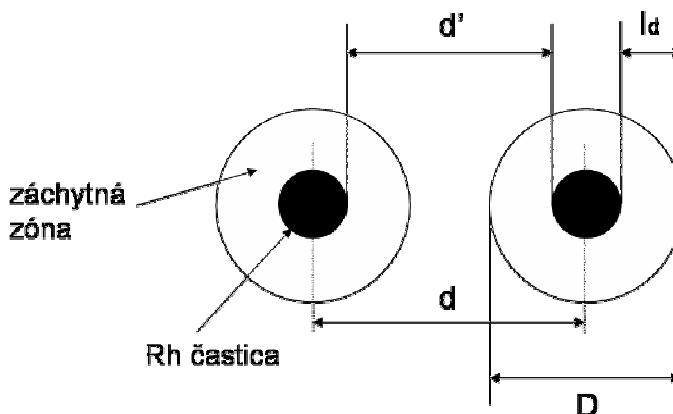
Zo štúdia závislosti adsorpčného koeficientu molekúl CO na relatívnom pokrytí [16] vyplynulo, že na veľkosti častíc závisí aj charakter adsorpcie. Kým u častíc s priemernou veľkosťou 5nm prebieha adsorpcia nepriamo prostredníctvom prekursoru, na časticiach o veľkosti 2nm je adsorpcia priama.

Niektoré charakteristiky nesených Rh častíc, ktoré sú výsledkom vyššie uvedených prác sú zhrnuté v Tab.1.2.

Tab.1.2: Adsorpčné a desorpčné charakteristiky ródiových častíc nesených na γ -Al₂O₃ vybrané z prác [14]-[16]. E_D značí desorpčnú energiu.

Veľkosť častíc	$E_D (\Theta \rightarrow 0)$	$E_D (\Theta_{sat})$	Produkcia CO ₂ počas des CO	Dynamika adsorpcie CO
2,5 nm	127,5 kJ	102,4 kJ	Nie	priama
7 nm {5 nm}	131,7 kJ	123,7kJ	{Áno}	{prekursor}

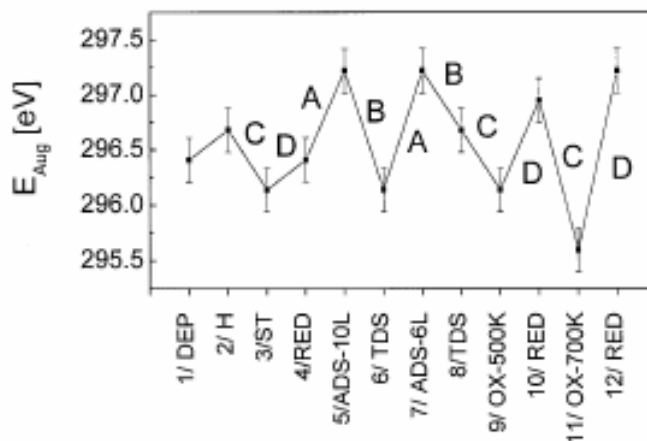
Práce [16], [17] ukázali, že dôležitú úlohu pri adsorpcii molekúl CO, O₂ zohráva difúzia molekúl po substráte a elektronická interakcia častíc so substrátom. Adsorpciu oboch typov molekúl na Rh časticiach možno popísať podľa modelu záchytných zón (Obr.1.9).



Obr.1.9: Model záchytných zón pri adsorpcii molekúl plynov na časticiach nesených na inertných substrátoch. D značí priemer záchytnej zóny, l_D difúznú dĺžku.

Podľa tohto modelu molekuly, ktoré dopadnú do záchytnej zóny, predifundujú k časticiam, na ktorých chemisorbujú. Molekuly, ktoré dopadnú mimo záchytnú zónu, sú odrazené späť od povrchu. Ukázalo sa, že adsorpčné schopnosti nespojitej vrstvy nezávisia ani tak na veľkosti častíc ako na ich disperzii a vzájomných vzdialenostiach.

V Obr.1.10 a Tab.1.3 sú uvedené zmeny energií v elektrónových spektrách indukované adsorpciou plynov [18], [12]. Graf zmeny energie Augerovej spektrálnej čiary ródia Rh $M_{45}N_{45} N_{45}$ ukazuje, že vplyv adsorpcie a desorpcie molekúl CO, O₂ sa reprodukuje. Z výsledkov oboch prác sa však nedá usúdiť, do akej miery sa na energetických posunoch podieľa vznik chemických väzieb s adsorbovanými molekulami a do akej miery adsorpciou stimulovaná zmena morfológie povrchu (nesených častíc).

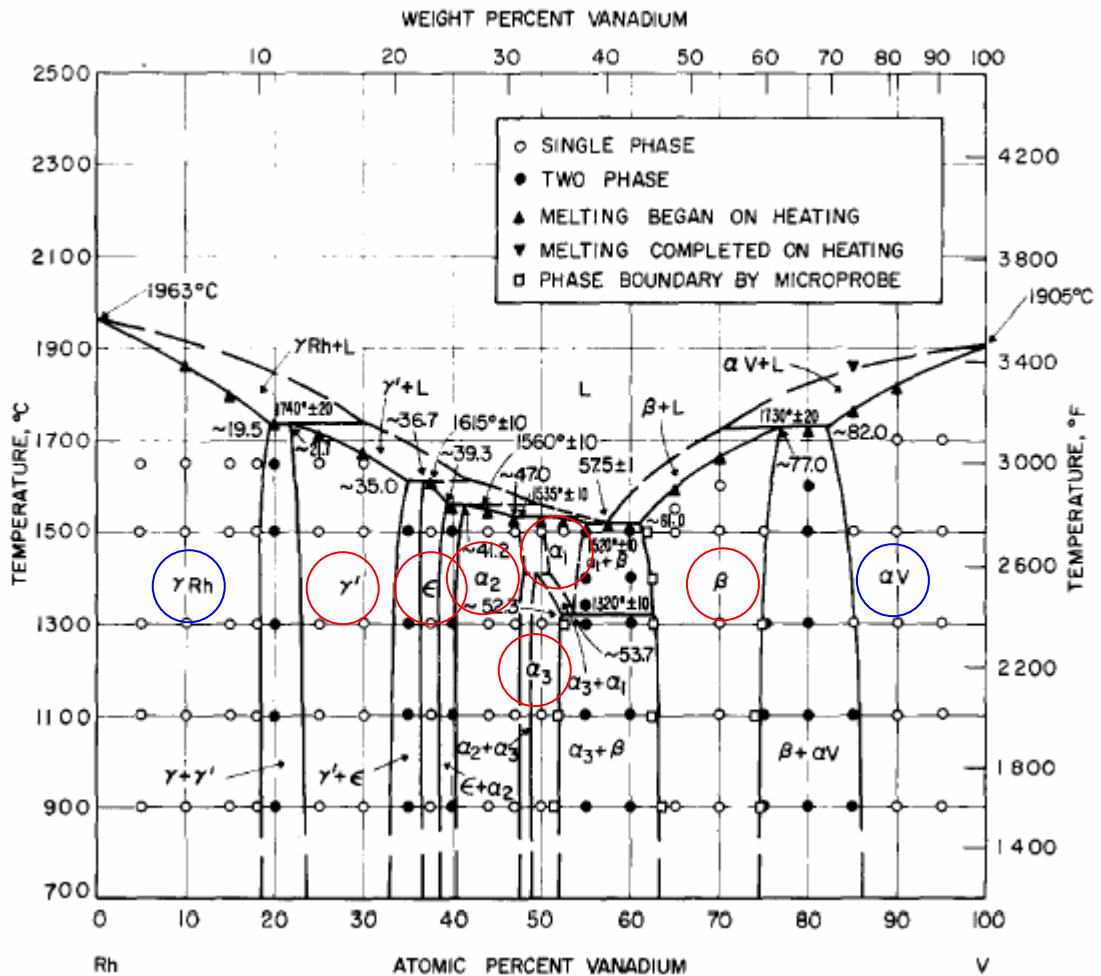


Obr.1.10: Energia Augerovej spektrálnej čiary Rh $M_{45}N_{45} N_{45}$. Veľké písmená označujú: **A** nárast E_{Aug} s adsorpciou CO, **B** pokles po TDS, **C** pokles po oxidácii, **D** nárast po redukcii. V grafe DEP značí depozíciu, H zahriatie, ST stabilizáciu vzorky. Prevzaté z [18].

Tab.1.3: Zmena ΔE_B väzbovej energie XPS píku Rh $3d_{5/2}$ spôsobená rôznymi procesmi na dvoch nesených Rh vrstvách s priemernou hrúbkou h .

	ΔE_B [eV] $h = 0,6$ nm	ΔE_B [eV] $h = 1,1$ nm
Koniec depozície Rh vrstvy	0	0
Zahriatie vo vákuu	-0,2	-0,4
Zahriatie v O_2	+0,4	+0,6
CO adsorpcia	+0,1	+0,2

4.4. Bimetalické systémy Rh + V



Obr.1.11: Fázový diagram zliatin ródia a vanádu [19].
± 1at.%, ± 10° C

To, že ródium a vanád vytvárajú zliatinu dokazuje ich fázový diagram na Obr.1.11.

Niektorými adsorpčnými vlastnosťami systému V/Rh(111) sa zaoberá práca [8]. Konkrétne adsorpciou CO, H₂. V jednom prípade ide o podpovrchovú zliatinu v ktorej 1/3 ML druhej atómovej vrstvy monokryštálu Rh(111) obsadzujú atómy vanádu. V druhom prípade ide o vanádové ostrovčeky deponované na povrchu Rh(111). TDS píky H₂ sa v oboch prípadoch posunuli k menším teplotám v porovnaní s čistým povrchom Rh(111). Saturačné pokrytia CO a adsorpčné koeficienty sa v porovnaní s povrchom čistého ródia (111) nezmenili. Zmena nastala v adsorpcii. Na zlatine už molekuly CO neadsorbovali prostredníctvom extrinsického prekursoru ale priamo.

Katalytické vlastnosti tenkých vanádových vrstiev deponovaných na polykryštalickej Rh fólii sú publikované v [9], [10]. V týchto prácach sa autori okrem toho zaoberajú aj štúdiom formovania podpovrchovej zliatiny Rh+V. Na povrch polykryštalickej Rh boli za laboratórnej teploty deponované rôzne množstvá V od sub-monovrstvových vrstiev až po množstvo ekvivalentné 2,5 ML. Vzorky boli zahrievané na teploty 473 K až 1050 K. Od teploty 700 K začal vanád výrazne difundovať do objemu Rh a vytvárať stabilnú podpovrchovú zliatinu. Od množstva

deponovaného vanádu a teploty, na ktorú boli vzorky zahriate závisela štruktúra a zloženie povrchových vrstiev vzoriek. Pri teplotách pod 700 K zostala časť vanádu na povrchu. Pri teplotách od 773 K došlo k saturácii podpovrchovej vrstvy množstvom vanádu odpovedajúcim 0,25 ML až 0,5 ML. Pri počiatočných pokrytiach väčších než 0,5 ML zostávalo toto množstvo nezmenené, časť zvyšného vanádu zostávala na povrchu, časť difundovala ďalej do objemu. Pri teplote 950 K, na povrchu už nezostal takmer žiadny vanád. Zahriatím nad 1073 K prestala byť zliatina stabilná a všetok vanád sa začal rozpúšťať do objemu Rh.

Skúmanou katalytickou reakciou v tejto práci bola hydrogenácia CO. V prípadoch vzoriek kde bol vanád ešte na povrchu dochádzalo k rýchlej deaktivácii. Príčinou bola disociácia molekúl CO a následná tvorba karbidov a oxidov vanádu. Naopak, vzorky kde sa vytvorila podpovrchová zliatina mali vysokú katalytickú aktivitu so zanedbateľnou deaktiváciou. Navyše sa v porovnaní s čistým Rh povrchom zmenila selektivita reakcie (Tab.1.4).

Tab.1.4: Aktivita a selektivita (Rh + x ML V) po zahriatí na 950 K. Reakčné podmienky: 40 mbar CO, 360 mbar H₂, 600 mbar He, 573 K (prevzaté z [13]).

Vzorka	Aktivita [1/s]	Selektivita [%]				
		Metán	Etán	Etén	Propán	Propén
Iba Rh	0,076	97,5	2,5			
Rh + 0,12 ML V	0,13	88,9	8,2	0,2	1,3	1,4
Rh + 0,17 ML V	0,20	89,1	8,0	0,1	1,5	1,3
Rh + 0,4 ML V	0,25	87,5	9,9	0,1	1,5	0,9
Rh + 0,75 ML V	0,35	88,9	8,9	0,1	1,2	0,9
Rh + 1,2 ML V	0,37	87,4	10,4	0,1	1,4	0,7
Rh + 1,3 ML V	0,39	85,2	11,9	0,3	2,2	0,4
Rh + 2,0 ML V	0,38	86,9	11,1		1,8	0,2

Z doterajších experimentov sa zatiaľ nedá určiť, do akej miery za zmenu katalytických vlastností ródia môže vanádom indukovaná zmena elektrónovej štruktúry ródia (tzv. *ligand efekt*) a do akej zmena morfológie (tzv. *ensamble efekt*). Môže ísť napríklad o zvýšenú koncentráciu niektorých porúch (schody, hrany, fazety, ap.).

K teplotou stimulovanej tvorbe zliatiny ródia a vanádu dochádza aj u Rh častíc deponovaných na 25nm hrubej vrstve VO_x pripravenej na povrchu NaCl [20].

II. Experimentálna časť

5. Experimentálna aparátúra a príprava vzoriek

5.1. Aparátúra

Meranie prebiehalo v ultravákuovej aparátúre čerpanej titánovou triódovou vývevou a pomocou sublimačnej titánovej vývevy. Predčerpanie z atmosférického tlaku bolo zaistené dvomi kryosorpčnými vývevami. Bežný pracovný tlak, meraný ionizačným vákuometrom typu Bayard – Alpert, sa pohyboval okolo hodnoty 2.10^{-10} Torr. Aparátúra bola vybavená zariadením pre vkladanie vzoriek bez prerušenia vákua, čerpaným rotačnou a turbomolekulárnou vývevou. Vzorky boli pri meraní uchytené na karusely. Ten bol upevnený na manipulátore umožňujúcom pohyb v troch na seba kolmých smeroch a rotáciu okolo jedného z nich. Aparátúra s usporiadaním hlavnej komory je zobrazená na Obr.1.12.

Zohrievanie vzoriek bolo zabezpečené bombardovaním elektrónmi urýchlenými z wolfrámovej katódy umiestnenej vo vnútri držiaka vzorky. Chladenie sa realizovalo medeným lankom, spájajúcim držiak vzorky so zásobníkom s kvapalným dusíkom. Teplota vzoriek bola meraná termočlánkom pripevneným k držiaku vzorky. Tepelné kontakty medzi ohrievacím systémom a samotnou vzorkou spôsobovali tepelné oneskorenie medzi meranou teplotou a skutočnou teplotou vzorky počas termodesorpčných meraní. Tieto rozdiely boli zmerané v rámci diplomovej práce [21]. Pri lineárnom náraste 2 K/s bol rozdiel teplôt približne 15 K, pri náraste 1 K/s bol zanedbateľný.

K čisteniu vzoriek pred meraním slúži v aparátúre argónové iónové delo.

Pre meranie fotoelektrónových spektier je aparátúra vybavená hemisférickým energetickým analyzátorom EA 125 od firmy Omicron nanotechnology.

Súčasťou aparátúry je kvadrupólový hmotnostný spektrometer, ktorého diferenciálne čerpaná komora je od hlavnej oddelená otvorom s priemerom 3 mm. Prívod plynov pre experimenty metódou MB je realizovaný trubičkami zakončenými dvojistou clonou. Prúd plynov je nastaviteľný zařírovými ventilmi.

K depozícii ródia a vanádu je aparátúra vybavená zariadením MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source).

Podrobnejší popis aparátúry a niektorých jej komponent možno nájsť v [22].

5.2. Príprava vzoriek

Polykryštalická Rh fólia bola čistená bombardovaním iónmi Ar^+ (s energiou 1 keV) a následným vyhrievaním na teplote 500°C po dobu 30 min.

Vzorky polykryštalického $\gamma-Al_2O_3$ boli pripravené termickou oxidáciou hliníkovej polykryštalickej fólie (čistota 99, 999 %, ohrev na vzduchu pri teplote 600°C počas 24

hodín). Hrúbka takto pripravenej vrstvy je 50-100 nm s priemernou veľkosťou mikrokryštálov 0,1 μm a mriežkovou konštantou 0,79 nm [23]. Po vložení do aparatury boli tieto vzorky čistené v dvoch krokoch:

1. Ohrev na 500°C počas 5 minút,
2. Ar⁺ bombard.

Čistota vzoriek bola kontrolovaná metódou XPS.

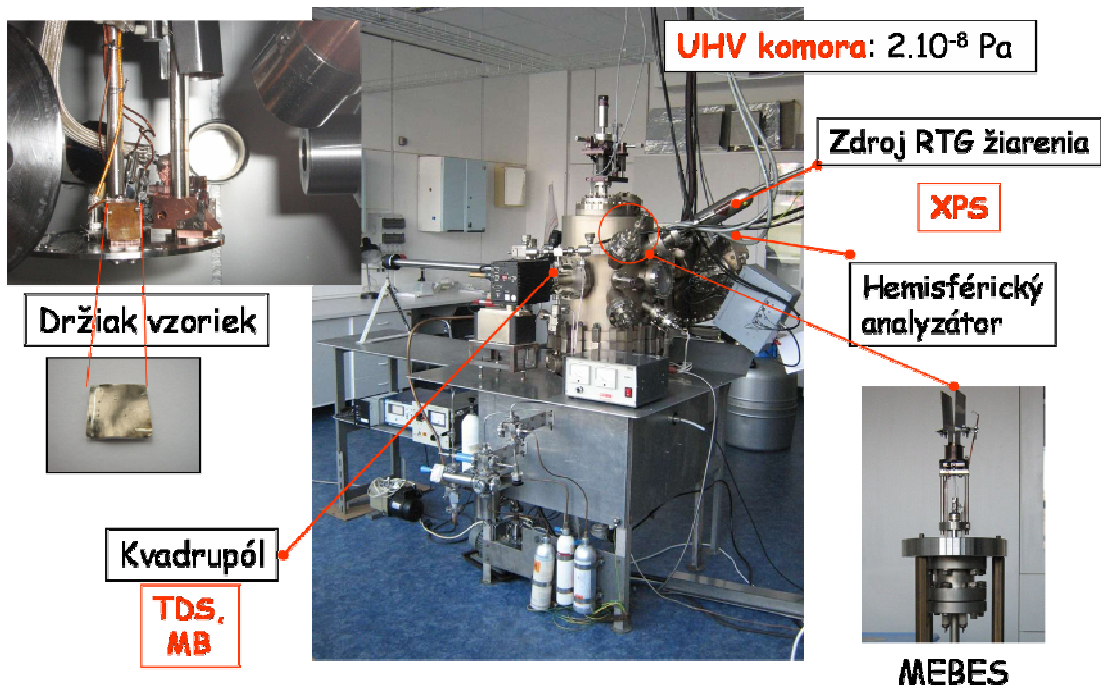
Na depozíciu kovov boli použité zariadenia MEBES [22]. Depozičné rýchlosti boli zmerané pomocou mikrokryštálového meradla hrúbok. Depozičné rýchlosti sú uvedené v popise jednotlivých experimentov.

5.3. Postup merania

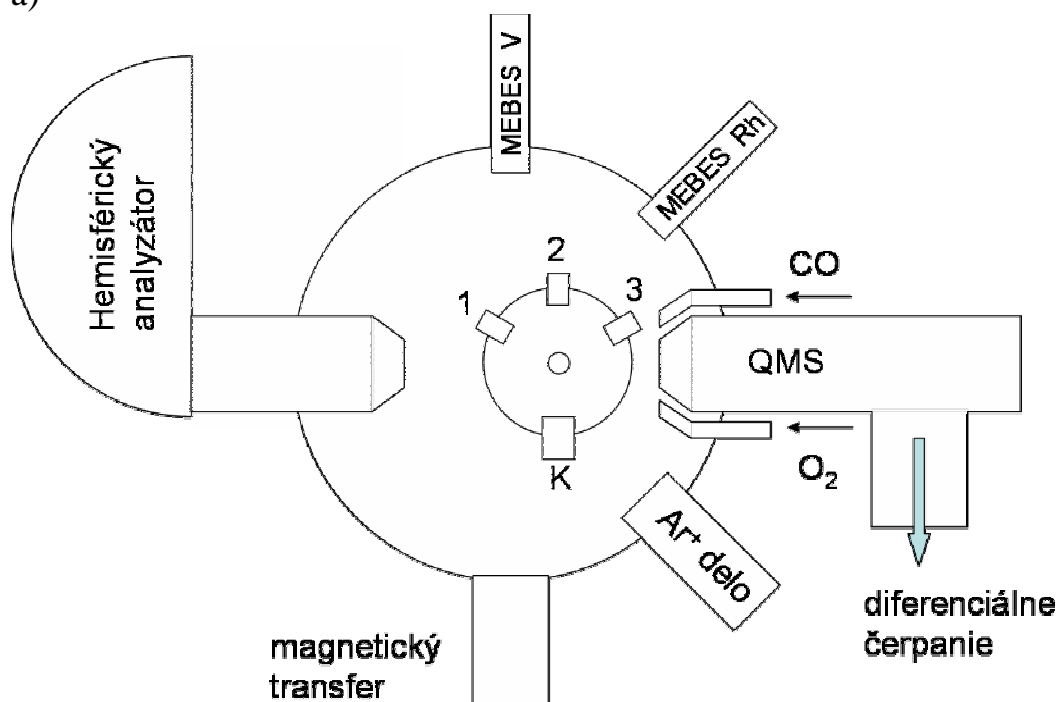
Pri meraní metódou XPS bola zvolená excitačná energia 1253,6 eV (Mg K_α, pozri Tab.1.1) a fotoelektrónové spektrá boli zaznamenávané energetickým analyzátorom v režime s konštantnou preletovou energiou.

Pri adsorpčných experimentoch boli vzorky exponované plynmi pri tlakoch 3.10⁻⁹ Torr pokiaľ nie je uvedené inak. Expozícia veľkosti 1 L (1 Langmuir) sa v použitom experimentálnom usporiadaní dosahovala po uplynutí 100 s.

Ďalšie podrobnosti meraní sú uvedené v popise priebehu experimentov s jednotlivými vzorkami.



a)



b)

Obr.1.12: a) Fotografia použitej aparatury a b) usporiadanie hlavnej komory. Čísla 1,2,3 označujú polohy vzoriek na karusely, K je kryštálový merák hrúbok deponovaných kovových vrstiev.

6. Vanád deponovaný na polykryštalické ródium

6.1. Priebeh experimentu

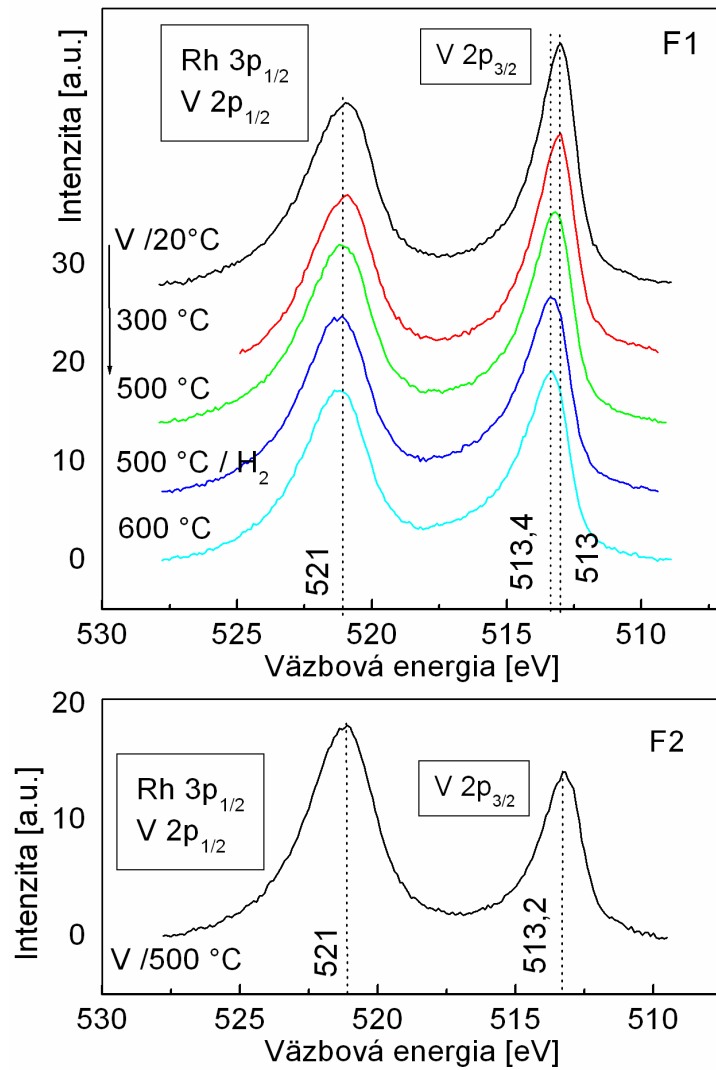
Na čistú ródiovú fóliu bola deponovaná 1 ML vanádu. V prvom prípade pri laboratórnej teplote (vzorka F1), v druhom pri teplote 500°C (vzorka F2). Nasledujúce procesy vykonané so vzorkami sú zhrnuté v Tab.2.1.

Tab.2.1: Procesy uskutočnené so vzorkami pripravenými depozíciou 1 ML vanádu na polykryštalickú ródiovú fóliu. Depozičná rýchlosť bola 0,18 ML/min. Pri ohrievaní v H₂ bol parciálny tlak vodíka $1 \cdot 10^{-7}$ Torr. Parciálny tlak CO počas adsorpcie bol $3 \cdot 10^{-9}$ Torr.

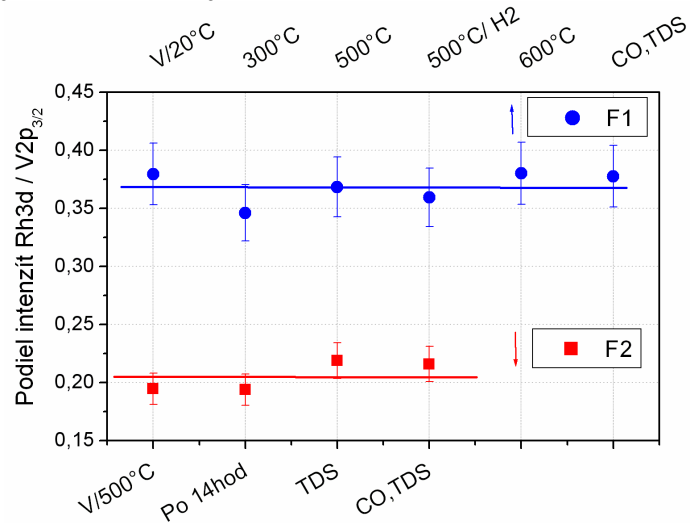
Rh fólia	
Vzorka F1	Vzorka F2
1. Depozícia V, 1 ML/20 °C	1. Depozícia V, 1 ML/500 °C
2. Ohriatie na 300°C, 10 min	2. TDS zo zbytkovej atm.
3. Ohriatie na 500°C, 10 min	3. Expozícia CO, TDS, 3 cykly
4. Ohriatie na 500°C, 10 min, v H ₂	
5. Ohriatie na 600°C, 10 min	
6. Expozícia 3L CO, TDS	

6.2. Elektrónová štruktúra

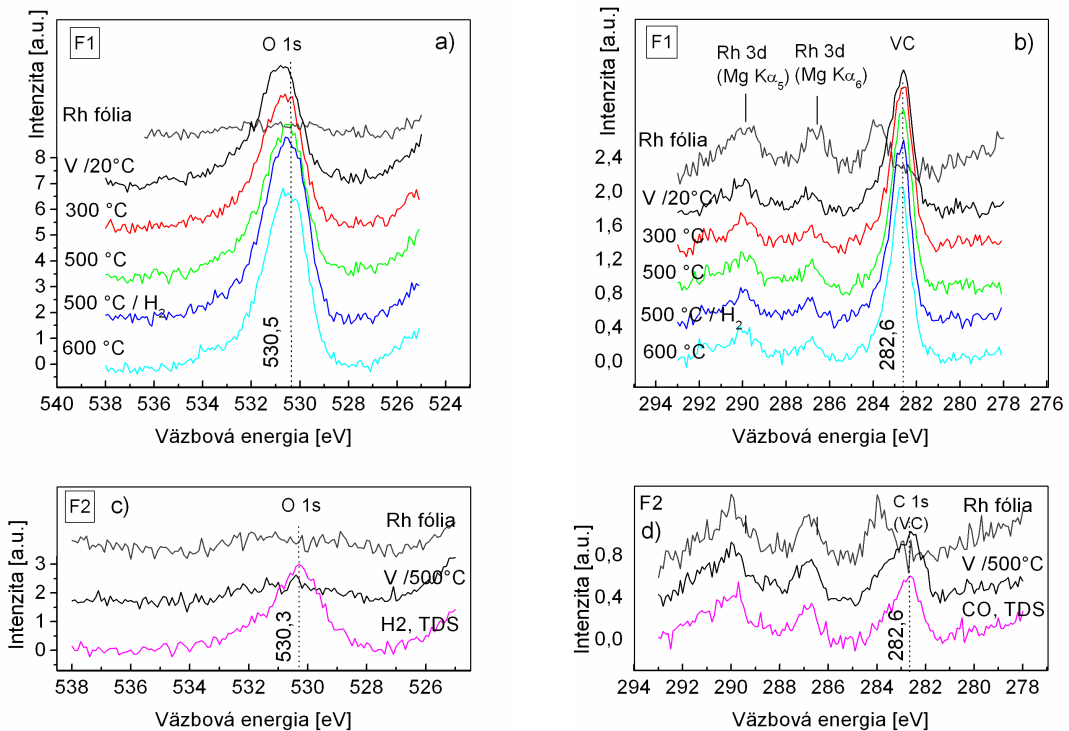
V Obr.2.1 sú zobrazené fotoemisné spektrá píku V 2p obidvoch vzoriek. V prvom prípade, keď bol vanád deponovaný pri laboratórnej teplote, mal pík V 2p_{3/2} maximum na energiách 513 – 513,4 eV, v druhom prípade na energii 513,2 eV. Tieto hodnoty sú približne o 1 eV vyššie ako väzbová energia čistého vanádu (512,2 eV [24]). Vysvetľujem si to ako dôsledok interakcie s ródium. Najvýraznejším rozdielom pri jednotlivých vzorkách je rôzna intenzita vanádových spektier, ako ukazuje Obr.2.2. Vidno to aj na Obr.2.1, keď sa porovnajú intenzity V 2p_{3/2} s píkom na energii 521 eV, kde dominuje pík od ródia. Tento rozdiel by mohol byť spôsobený menším adsorpčným koeficientom vanádových atómov počas depozície za zvýšenej teploty. Ďalším dôvodom by mohla byť difúzia vanádu pod povrchu ródia. Tak sa totiž správalo ekvivalentné množstvo vanádu deponovaného na polykryštalické Rh po zahriatí na teploty vyššie ako 500°C v práci [9]. Analýza ďalších fotoemisných spektier a najmä interakcia s molekulami CO ukazujú, že platí druhá možnosť.



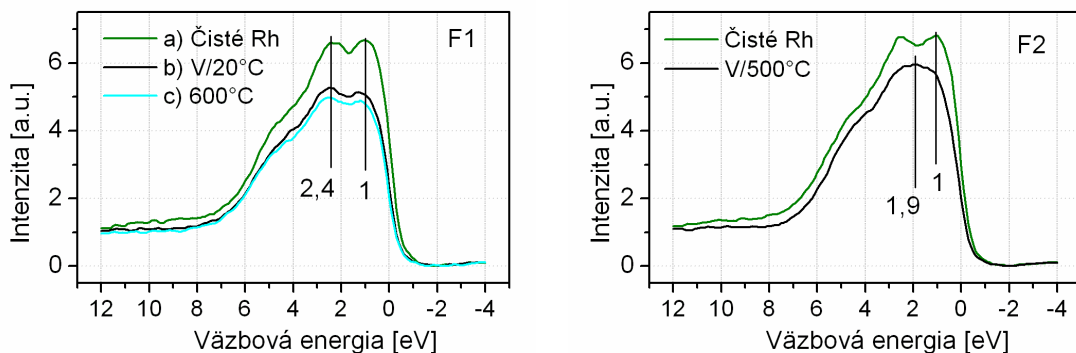
Obr.2.1: Porovnanie fotoelektrónových spektier vanádu medzi vzorkami F1 (horná časť) a F2 (spodná časť). V prípade vzorky F2 sa spektrum po procesoch, ktoré nasledovali po depozícii, nemenilo preto je tu uvedené iba jedno.



Obr.2.2: Pomer intenzít píkov Rh 3d a V 2p_{3/2} na vzorkách F1 a F2 v priebehu jednotlivých experimentálnych krokov.



Obr.2.3: Vývoj fotoemisných spektrier kyslíka a uhlíka na vzorke F1 (a,b) a F2 (c,d).



Obr.2.4: Valenčné pásy vzoriek F1, F2 a) pred depozičiou , b) po depozičii vanádu, c) po zahriatí na 600°C (Tab.2.1).

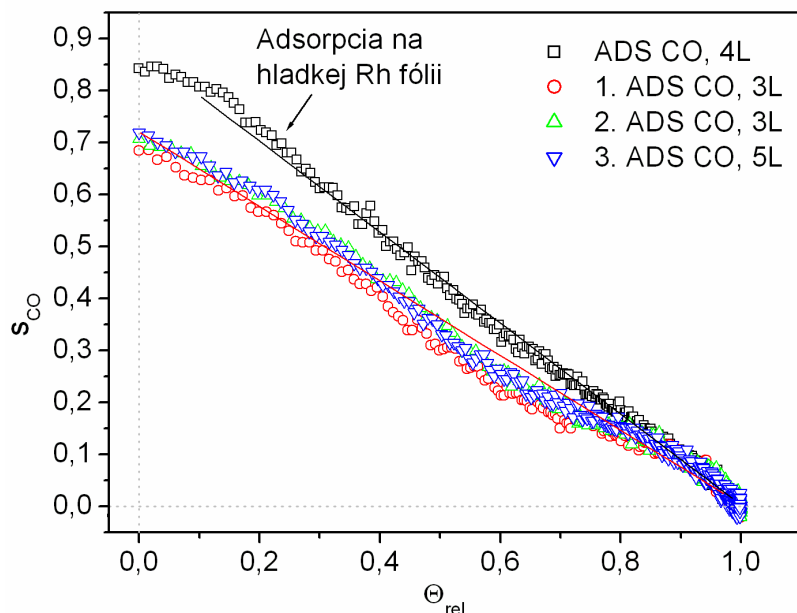
Jedným z dôvodov, ktoré podporujú prítomnosť podpovrchovej zliatiny ródia a vanádu je vývoj píkav O 1s, C 1s. V prípade vzorky F1 sa hneď po depozičii vanádu objavil výrazný signál C 1s, a to na energii 282,6 eV. Táto hodnota zodpovedá karbidu vanádu (VC) [24]. Súčasne sa po depozičii vanádu objavil signál od kyslíka na energii 530,5 eV, ktorá zodpovedá oxidom vanádu [24]. Počas experimentov sa po každom kroku jeho intenzita mierne zvýšila a nepodarilo sa ju zredukovať ani pri ohrievaní v H₂. Signál od uhlíka po prvých ohrevoch ešte vzrástol, ale ďalej sa už nemenil. Na druhej vzorke F2 bolo karbidového uhlíka a vanádového oxidu podstatne menej (Obr.2.3) a s ďalšími experimentmi sa ich fotoemisné spektrá už nemenili. Tieto rozdiely je možné vysvetliť tým, že v prípade vzorky F2 je väčšina vanádu v podpovrchovej vrstve ródia, ktoré tak bráni molekulám zvyškovej atmosféry naviazať sa na atómy vanádu. Okrem toho môže byť elektrónová štruktúra vanádu pozmenená natoľko, že stráca svoju reaktivitu voči kyslíkovým a uhlíkovým atómom, resp.

molekulám. Výraznú interakciu v prípade vzorky F2 a menej výraznú pri vzorke F1 dokazuje zmena tvaru valenčného pásu na Obr.2.4.

6.3. Adsorpcia CO

Ešte pred tým, než bolo ródium pripravené na depozíciu vanádu, prebehla na ňom skúšobná adsorpcia a desorpcia CO. Molekuly adsorbovali podľa očakávania, v zhode s [14], [16]. Na vzorke F1 však prekvapujúco nebola zaznamenaná žiadna adsorpcia ani desorpcia molekúl CO. Vzhľadom na spôsob prípravy možno tvrdiť, že vanád sa po depozícii nachádzal celkom na povrchu a zrejme zablokoval takmer všetky adsorpčné pozície na ródium. Intenzity O 1s a C 1s, ktoré sa objavili hneď po depozícii naznačujú, že na väčšinu vanádu je naviazaný buď uhlík alebo kyslík. Táto väzba je možnou príčinou toho, že aj po zahriatí na 600°C zostal vanád na povrchu a nedifundoval do objemu Rh. To, že zostal na povrchu, a to zväčša vo forme karbidov a oxidov, môže vysvetliť inertnosť vzorky voči adsorpcii CO.

Na druhej vzorke už CO jednoznačne adsorbovalo. To bol ďalší dôkaz o tom, že vanád sa v tomto prípade nachádzal predovšetkým v podpovrchovej vrstve. Adsorpčné krivky z troch po sebe nasledujúcich cyklov sú zobrazené v Obr.2.5. Pre porovnanie je v ňom uvedená aj adsorpčná krivka čistej ródiovej fólie. Kinetika adsorpcie sa viditeľne zmenila a znížil sa počiatočný adsorpčný koeficient z hodnoty 0,84 (čistá Rh fólia) na približne 0,7. Tieto hodnoty sa zhodujú s výsledkami adsorpcie CO na povrchovej zliatine Rh(111)/V [8]. Zmerané závislosti sú aproximované modelom priamej adsorpcie. Zlom adsorpčnej krivky čistej fólie okolo relatívneho pokrytia 0,2 zodpovedá adsorpcii cez prekursorový stav [25].



Obr.2.5: Závislosť adsorpčného koeficientu s_{co} molekúl CO na relatívnom pokrytí. Namerané hodnoty sú aproximované lineárnou závislosťou. Táto závislosť by zodpovedala priamej adsorpcii.

Termodesorpčné spektrá boli zaznamenané, ale kvôli zlému tepelnému kontaktu boli pre analýzu desorpčných parametrov príliš znehodnotené. Jediné čo sa z nich dalo

vyhodnotiť, bola plocha desorpčného píku, ktorá bola vo všetkých troch prípadoch rovnaká a bola o 14% menšia ako v prípade čistej ródiovej fólie. Počet adsorpčných pozícií sa teda v tomto prípade znížil o 14%.

Tento experiment overil, že vanád s ródiom výrazne interaguje a podstatne mení jeho adsorpčné schopnosti voči molekulám CO.

7. Rast a elektrónová štruktúra vanádu deponovaného na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

7.1. Priebeh experimentu

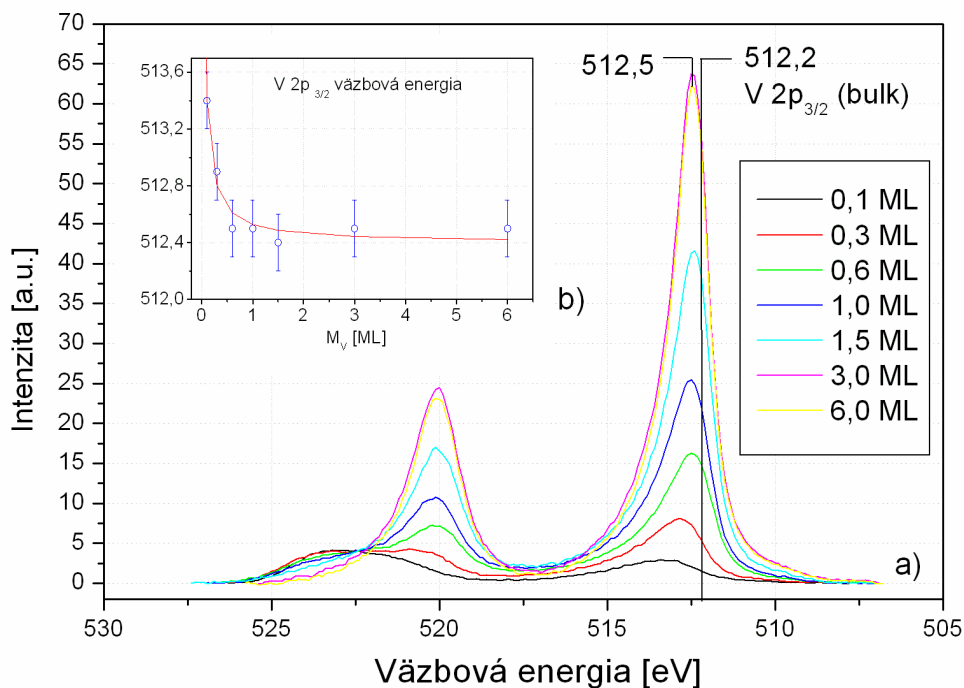
Vanád bol na podložku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deponovaný po množstvách uvedených v Tab.2.2. Jeho rast bol sledovaný metódou XPS. Konkrétne boli sledované píky V 2p, O 1s, Al2p_{3/2}, C 1s, Augerov pík V L₃M₂₃M₄₅ a valenčný pás. Vývoj V 2p píku vanádu zobrazuje Obr.2.6a. Vývoj pološírky, väzbovej energie a modifikovaného Augerovho parametra obsahuje Tab.2.3. Väzbové energie sú určené s odchýlkou 0,2 eV, MAP s odchýlkou 0,3 eV, pološírka s odchýlkou 0,1 eV. Výsledná vrstva vanádu bola nakoniec exponovaná molekulami CO pri tlaku $3 \cdot 10^{-9}$ Torr. Veľkosť expozície bola 3L.

Tab.2.2: Hmotnostné ekvivalenty vanádu deponovaného počas rastového experimentu. M_V je celková hrúbka deponovanej vanádovej vrstvy, dM_V zodpovedá množstvu deponovaného vanádu v jednotlivých krokoch. Vanád bol deponovaný rýchlosťou 0,07 ML/min.

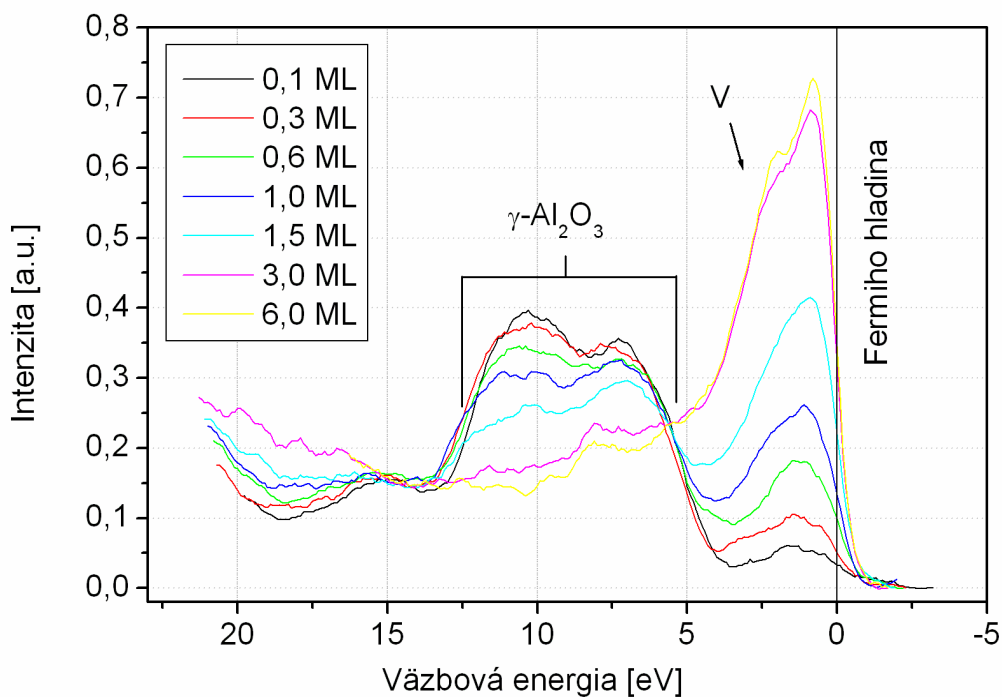
Číslo depozície	1	2	3	4	5	6	7
dM_V [ML]	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4	+0,5	+1,5	+3
M_V [ML]	0,1	0,3	0,6	1,0	1,5	3	6

7.2. Elektrónová štruktúra

V prípade nespojitých kovových vrstiev nesených na nevodivých substrátoch, ktoré sa môžu nabíjať, je nutné väzbové energie skalibrovať podľa nejakej referencie. Pri nespojitých kovových vrstvách na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa kalibrácia zvyčajne robí na kyslík O 1s (531,5 eV), resp. na Al2p_{1/2} (74,7 eV). V tabuľke 2.3 sú uvedené zmerané väzbové energie píku V 2p_{3/2} po kalibrácii na polohu píku Al2p_{3/2} ($E_{B(\text{Al}2p)}$). Výsledkom tejto kalibrácie sú väzbové energie menšie než je väzbová energia objemového vanádu 512,2 eV (bulk V) [24]. Navyše, vo valenčnom páse je poloha Fermiho hladiny kovového vanádu značne odchylená. Preto boli väzbové energie vanádových píkov a valenčného pásu (Obr.2.7) skalibrované na polohu Fermiho hladiny vanádu ($E_{B(\text{FE})}$ v Tab.2.3). Takáto oprava je oprávnená v prípade, že vanád má kovový charakter. Že to tak je, potvrdzujú hodnoty MAP pre pokrytia $M_V > 0,1$ ML. Tie sa v rámci odchýlky zhodujú s hodnotou odpovedajúcou objemovému vanádu (984,15 eV [3]). Hodnoty a vývoj väzbovej energie sa po o kalibrácii na Fermiho hladinu dobre zhodujú s rastom vanádu na tenkej vodivej vrstve alumina/NiAl(110) [27]. Na druhej strane, vývoj energií píkov podložky dáva pri tejto kalibrácii ťažko interpretovateľné výsledky. No po kalibrácii na Al2p sa kyslík vyvíja veľmi podobne ako pri raste vanádu na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26]. Domnievam sa teda, že vrstva vanádu a substrát sa nabíjajú diferenciálne.



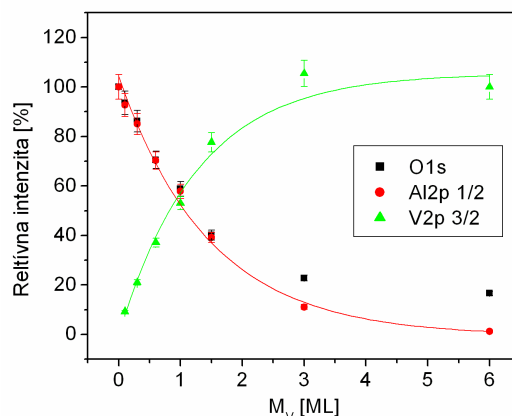
Obr.2.6 a): XPS spektrá V 2p po kalibrácii energií na Fermiho hladinu. Vložený graf **b)** zachytáva závislosť väzbovej energie píku V 2p_{3/2} na množstve M_V deponovaného vanádu.



Obr.2.7: Valenčný pás po kalibrácii väzbových energií na Fermiho hladinu.

M_V [ML]	FW HM [eV]	E_B (Al) [eV]	E_B (Fe) [eV]	MAP [eV]
0,1	3,1	512,9	513,4	984,8
0,3	2,3	512,1	512,9	984,1
0,6	2	511,7	512,5	984
1,0	1,8	511,5	512,5	984,3
1,5	1,5	511,4	512,4	984,1
3	1,4	511,4	512,5	984,1
6	1,4	511,5	512,5	984,1

Tab.2.3: Parametre píku V 2p_{3/2} počas rastu vanádu. $E_B(Al)$ je hodnota väzbovej energie maxima píku po kalibrácii na pík Al2p_{1/2}, $E_B(Fe)$ po kalibrácii na polohu Fermiho hladiny. MAP je modifikovaný Augerov parameter.



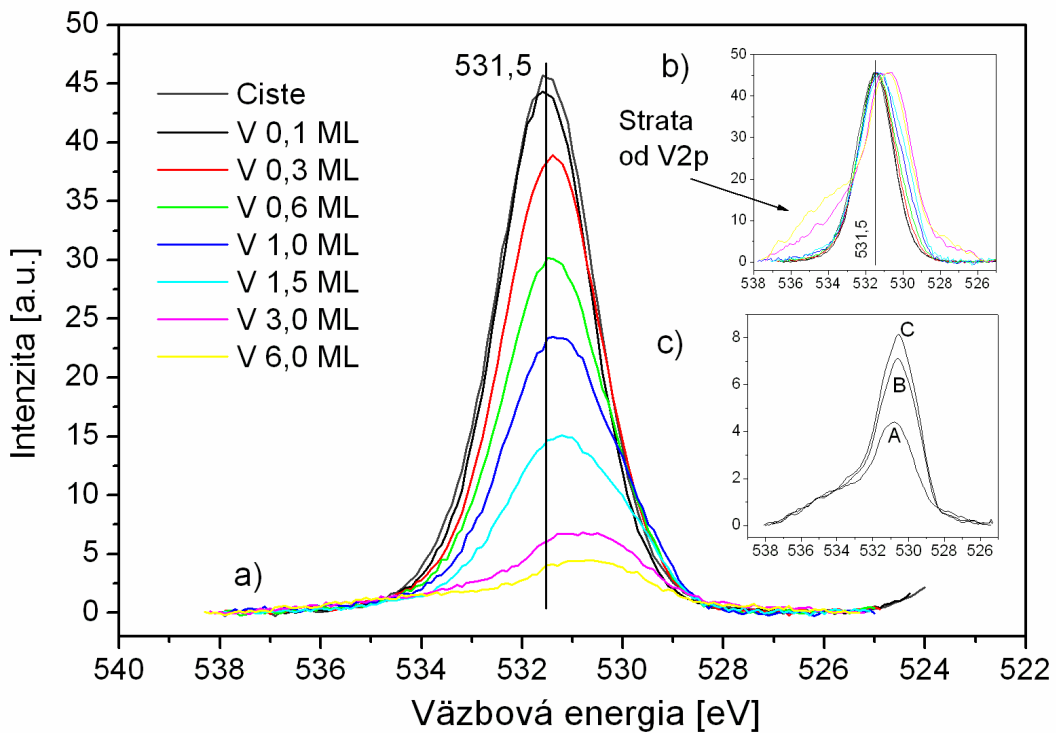
Obr.2.8: Závislosť relatívnych intenzít pík substrátu a vanádu na množstve M_V deponovaného kovu. Intenzity O 1s, Al 2p sa vzťahujú k hodnotám čistej podložky, intenzita V 2p k hodnote vrstvy hrubej 6 ML. Zmerané hodnoty sú fitované exponenciálnymi funkciami.

Vyššie väzbové energie pri menších množstvách vanádu sú zrejme výsledkom konečného stavu. Experimenty s rastom vanádu na α -Al₂O₃ [26] a Al₂O₃/NiAl(111) [27] ukázali, že za podmienok podobných ako v tomto experimente, rastie vanád vo forme ostrovčekov, ktorých veľkosť rastie s množstvom deponovaného materiálu. Za predpokladu rovnakého správania, aj v tomto prípade, môže byť zmena väzbovej energie pripísaná Coulombovskej interakcii. Ak sa ešte predpokladá sférický tvar a polomer častíc úmerný deponovanému množstvu, mala by byť väzbová energia nepriamo úmerná množstvu deponovaného vanádu. Tieto predpoklady sú v rámci odchýlok v zhode s nameranými hodnotami, ako ukazuje graf v Obr.2.6b.

Obr.2.8 zachytáva vývoj intenzít pík podložky (O 1s, Al 2p) a vanádu V 2p. Odchýlka v zmene intenzít O 1s a Al 2p pri posledných dvoch depozíciách je zrejme dôsledok toho, že časť signálu od kyslíka pochádza od oxidov vanádu. Tie sa môžu nachádzať v inej povrchovej vrstve ako kyslík substrátu. Vývoj intenzít je aproximovaný exponenciálnymi závislosťami na hrúbke vrstvy. Hoci by táto závislosť zodpovedala rastu viacerých vrstiev súčasne [28], nemožno vzhľadom na malý počet meraní vylúčiť ani ďalšie spôsoby rastu.

Píky kyslíka O 1s sú v Obr.2.9a. Pri pokrytiach od 0,6 ML vidno zmenu tvaru píku. Je rozšírený na strane s menšími väzbovými energiami. Lepšie to ilustruje časť b) obrázku. Po rozfitovaní vychádza energia druhej zložky 530 eV, čo zodpovedá oxidom vanádu (529,9-530,5 eV [24]). V Obr.2.9c je vidieť, že intenzita kyslíka po 12 hodinách a po expozícii molekulami CO vzrástla. To si vysvetľujem tým, že za prítomnosť tohto kyslíka je zodpovedná adsorpcia molekúl zvyškovej atmosféry. Vzhľadom na to, že v spektre vanádu nenastali žiadne výrazné zmeny, predpokladám, že väčšina vanádu sa na povrchu γ -Al₂O₃ vyskytuje v kovovej podobe a menšia časť je vo forme rôznych oxidov a suboxidov. Okrem toho sa v spektrách od celkovej hrúbky 1ML objavil slabý signál uhlíka na energii 282,7 eV, ktorá zodpovedá karbidu vanádu [24] a súhlasí aj s hodnotou karbidu, ktorý sa objavil na vanáde deponovanom na Rh fólii. Jeho intenzita sa po expozícii molekulami CO podobne ako intenzita kyslíka mierne zvýšila. Hoci

nebola spozorovaná žiadna zreteľná adsorpčná krivka, zrejme časť molekúl CO na vzorke disociatívne adsorbovala.



Obr.2.9: a) Vývoj píku O 1s počas depozície vanádu na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) po zrovnání intenzít v maxime. V časti c) zodpovedá pík A spektru zmeranému po depozícii vrstvy 6ML, B po 12 hodinách, C po expozícii molekulami CO.

Tento experiment bol uskutočnený s cieľom získania referenčných dát pre nasledujúce experimenty s bimetalickými vrstvami Rh+V. Jeho výsledkom je, že vanád deponovaný na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ má predovšetkým kovový charakter. Väzbová energia píku V $2p_{3/2}$ hrubej vrstvy má, po kalibrácii na fermiho hladinu, hodnotu 512,5 eV. Adsorpcia molekúl CO metódou MB nebola spozorovaná, hoci XPS merania naznačujú, že časť molekúl na povrchu disociatívne adsorbovala.

8. Bimetalické vrstvy V+Rh nesené na γ -Al₂O₃

8.1. Priebeh experimentu

Pripravené boli 4 vzorky líšiace sa celkovým množstvom a vzájomným pomerom kovových zložiek. Tieto hodnoty spolu s označením vzoriek sú zhrnuté v Tab.2.4.

Tab.2.4: Označenie vzoriek s vrstvami ródia a vanádu nesenými na povrchu γ -Al₂O₃ a ich koncentračné pomery v percentách celkovej vrstvy . Atomárne koncentrácie sú označené *at* , *wt* označuje hmotnostné koncentrácie.

Vzorka	Rh:V(%at)	Rh(ML)	V(ML)	Rh(%at)	V(%at)	Rh(%wt)	V(%wt)
G1	0,4:1	0,2	0,5	0,29	0,71	0,45	0,55
G2	1:1	0,5	0,6	0,45	0,55	0,63	0,37
G3	3:1	0,6	0,2	0,75	0,25	0,86	0,14
G4	3:1	0,6	0,2	0,75	0,25	0,86	0,14

Až na poslednú vzorku bol zakaždým deponovaný najprv vanád, potom ródium. Teplota podložky počas depozície zodpovedala laboratórnej teplote, tj. (23±3)°C. Následné experimenty uskutočnené na jednotlivých vzorkách sú zhrnuté v Tab.2.5. Meranie XPS sa vykonalo zväčša po každej procedúre uskutočnenej so vzorkou. Ak medzi niektorými procedúrami uplynul dlhší časový interval, je to v tabuľke uvedené. V tom prípade bolo XPS spektrum zmerané pred pokračovaním v experimentoch. Než sa uskutočnili experimenty s molekulami plynov, boli vzorky zahriate postupne na 350°C a 500°C, po dobu 5 minút. Ďalej nasledovali expozície molekulami CO a O₂. V nasledujúcich kapitolách je najprv podrobnejšie rozobraný vývoj elektrónovej štruktúry vzoriek pred experimentmi s plynmi a až potom ich interakcia s CO a O₂.

Tab.2.5: Príprava bimetalických vrstiev ródia a vanádu na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a procesy uskutočnené so vzorkami. Kovy boli deponované pri laboratórnej teplote podložky. Údaje v zátvorkách znamenajú: (*hrúbka deponovanej vrstvy, depozičná rýchlosť*). V prípade expozícií molekulami plynov znamenajú hodnoty v zátvorke: (*veľkosť expozície, parciálny tlak plynu počas expozície*). Pokiaľ nie je uvedené inak, prebiehali expozície za laboratórnej teploty.

Čistenie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Označenie
	1. Zahriatie na 500°C (5 min). 2. Bombardovanie Ar^+ iónmi s energiou 1 keV (20-60 min).	Čisté
Vzorka G1	3. Depozícia V (0,5 ML, 0,18 ML/min). 4. Depozícia Rh (0,2 ML, 0,08 ML/min). 5. Pauza cca 18 hodín. 6. Zahriatie na 500°C. 7. Expozícia CO, TDS (3L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr). 8. Expozícia O_2 pri teplote 160°C (10L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr).	V Rh 18hod 500°C CO,TDS O2/160°C
Vzorka G2	3. Depozícia V (0,6 ML, 0,18 ML/min). 4. Depozícia Rh (0,2 ML, 0,2 ML/min). 5. Zahriatie na 350°C (5 min). 6. Zahriatie na 500°C (5min). 7. Pauza cca 12 hodín. 8. Expozícia CO, TDS (3L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr). 9. Expozícia O_2 pri teplote 160°C, TDS (10L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr). 10. Expozícia CO pri teplote 160°C, TDS (3L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr).	V Rh 350°C 500°C 12hod O2/160°C CO/160°C
Vzorka G3	3. Depozícia V (0,6 ML, 0,07 ML/min). 4. Depozícia Rh (0,2 ML, 0,12 ML/min). 5. Zahriatie na 350°C (5 min). 6. Zahriatie na 500°C (5min). 7. Pauza cca 12 hodín. 8. Expozícia CO, TDS, 3 cykly (3L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr). 9. Expozícia O_2 pri teplote 20°C, TDS (10L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr).	V Rh 350°C 500°C 12hod CO,TDS O2,TDS
Vzorka G4	3. Depozícia Rh (0,2 ML, 0,2 ML/min). 4. Depozícia V (0,6 ML, 0,07 ML/min). 5. Zahriatie na 350 °C (5 min). 6. Zahriatie na 500 °C (5min). 7. Expozícia CO, TDS, 3 cykly (3L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr). 8. Pauza cca 12 hod. 9. Expozícia O_2 pri teplote 20 °C, TDS (10L, $3 \cdot 10^{-9}$ Torr).	Rh V 350°C 500°C CO,TDS 12hod O2,TDS

8.2. Elektrónová štruktúra

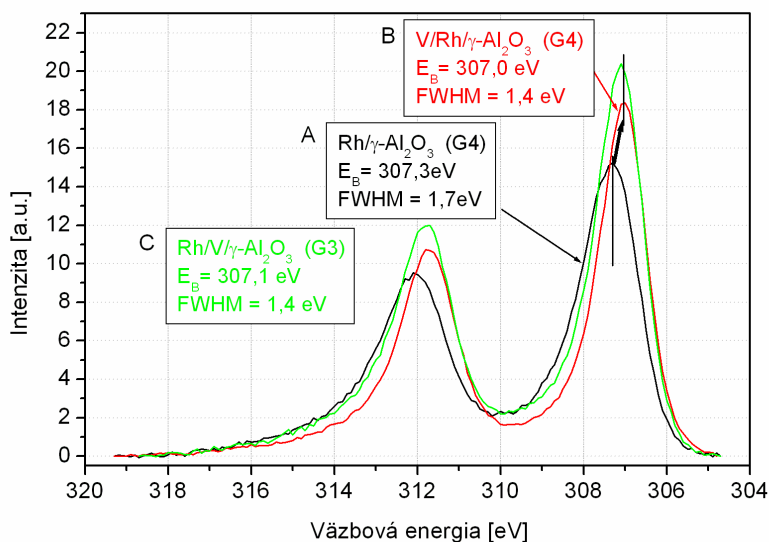
8.2.1. Analýza fotoelektrónových spektier

Vzorky sa aj v tomto prípade nabíjali, a tak bolo potrebné väzbové energie fotoemisných spektier skalibrovať. Z dôvodov, ktoré vyplynuli počas rastu čisto vanádovej vrstvy na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, boli spektrá vanádu kalibrované na polohu Fermiho hladiny a spektrá podložky (O 1s, Al2p) na polohu Al2p_{3/2} (74,7 eV [29]), resp. O 1s (531,5 eV). Tieto hodnoty vyplývajú z dlhodobých meraní čistých vzoriek $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ v používanej aparatuře. Z rovnakých dôvodov ako v prípade vanádu aj pri ródii boli väzbové energie kalibrované na polohu Fermiho hladiny. Tá bola určovaná s odchýlkou 0,1 eV. Polohy maxim zmeraných pík tiež. Celkovo sú hodnoty väzbových energií určené s odchýlkou 0,2 eV. Intenzity pík boli spočítané po odčítaní Shirleyho pozadia podľa iteračného algoritmu uvedeného v [3]. Odchýlka v určení intenzít bola odhadnutá na 5 %.

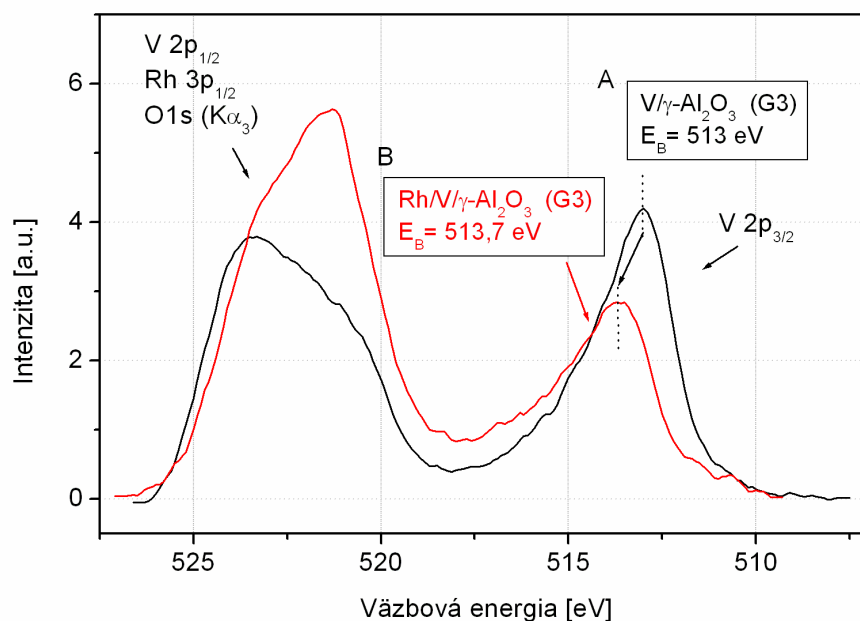
Pred popisom jednotlivých vzoriek, sú najskôr popísané najvýraznejšie spoločné črty spektier.

8.2.2. Vzájomná interakcia ródia a vanádu

Vzorky G3 a G4 sa od seba líšia tým, že v druhom prípade bolo najprv deponované ródium a až potom vanád. Porovnaním spektier krátko po depozíciách (Obr.2.10 a Obr.2.11) je vidieť, že obidve zložky navzájom interagujú a predpokladám, že vytvárajú zliatinu. Na Obr.2.10 je zachytená zmena polohy a tvaru píku Rh 3d po tom, čo sa na vzorku G4 deponoval vanád. Pík sa posunul k menším väzbovým energiám (z 307,3 na 307,0 eV) a jeho pološírka sa zmenšila z 1,7 eV na 1,4 eV. Pre porovnanie, je v grafe aj pík zo vzorky G3. V tomto prípade bolo ródium deponované až po vanáde a v rámci odchýlok má zhodné parametre zodpovedajúce interakcii s vanádom.



Obr.2.10: Porovnanie spektier Rh 3d vzoriek G3 a G4. Spektrum A je získané po depozícii ródia na čistú podložku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vzorka G4), spektrum B po následnej depozícii vanádu. Posledné spektrum C patrí vzorke G3 po depozícii ródia na podložku už s vrstvou vanádu.



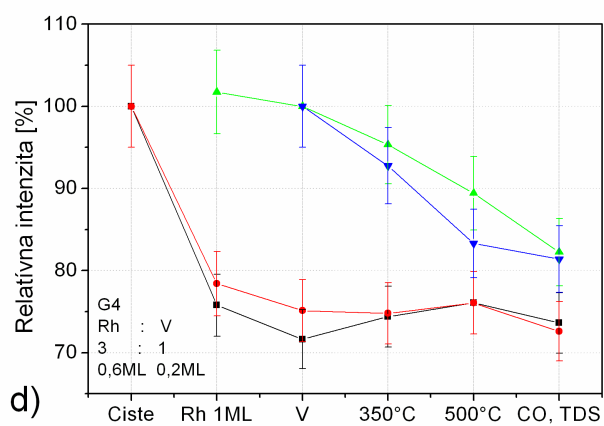
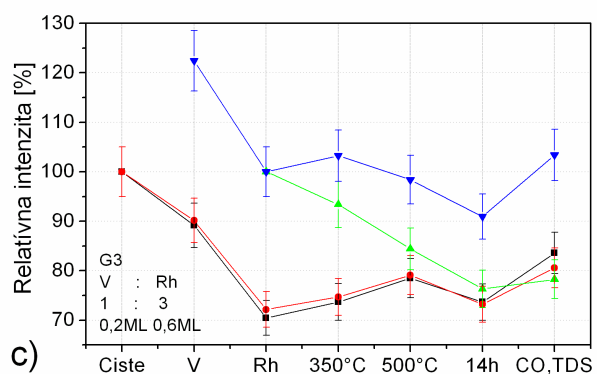
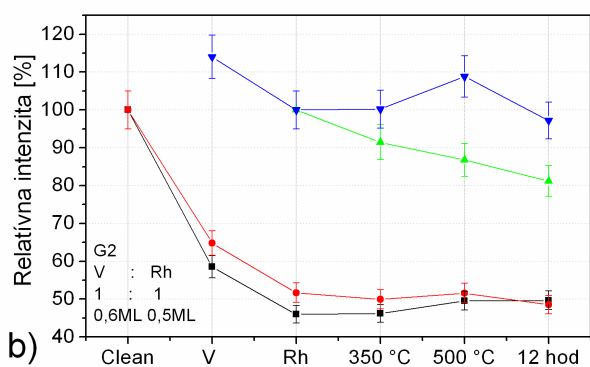
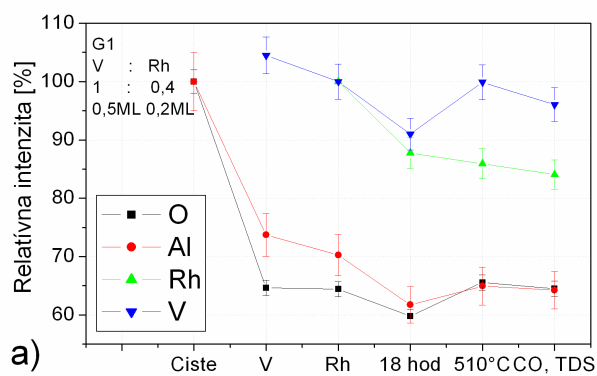
Obr.2.11: Zmena píku $V 2p_{3/2}$ na vzorke G3. Spektrum A bolo zmerané pred a B po depozícii ródia.

Obr.2.11 zachytáva zmenu píku $V 2p_{3/2}$. Ten sa po depozícii ródia na vzorku G3 posunul k väčším väzbovým energiám (513-513,7 eV). Jeho intenzita sa značne znížila, čo je pravdepodobne spôsobené tieniacím efektom od ródia. To, že po depozícii ródium a vanád vzájomne interagujú potvrdí aj zmena tvaru valenčného pásu ródia po depozícii vanádu v kapitole 8.2.6. o vzorke G4.

Všetky vzorky majú spoločné to, že s pribúdajúcim počtom procesov vykonaných na vzorkách sa rozširuje pík $V 2p$ na strane vyšších energií a jeho maximum sa posúva k vyšším E_B . Pri vzorkách G1 a G2 sa súčasne pík $O 1s$ rozširuje na strane nižších hodnôt E_B . S pribúdajúcim časom, tak podobne ako v experimente so samotným vanádom, pribúda množstvo vanádu vo forme oxidov, či suboxidov. Tieto zmeny sú najväčšie po časových intervaloch 12-14 hodín, počas ktorých sa so vzorkami nič nedialo. Oxidy vanádu tak zrejme vznikajú hlavne adsorpciou molekúl zo zvyškovej atmosféry.

Čo sa týka vývoja intenzít, pri všetkých vzorkách klesne po zahriatí intenzita Rh a súčasne vzrastie signál od podložky (Obr.2.12). Podľa výsledkov prác [11], [30] dochádza pri ródiových vrstvách na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, po zahriatí na teploty vyššie ako 300°C , ku koalescencii a uvedené správanie intenzít tomu zodpovedá.

Ďalší vývoj bimetalických systémov je podrobnejšie popísaný v nasledujúcich kapitolách.

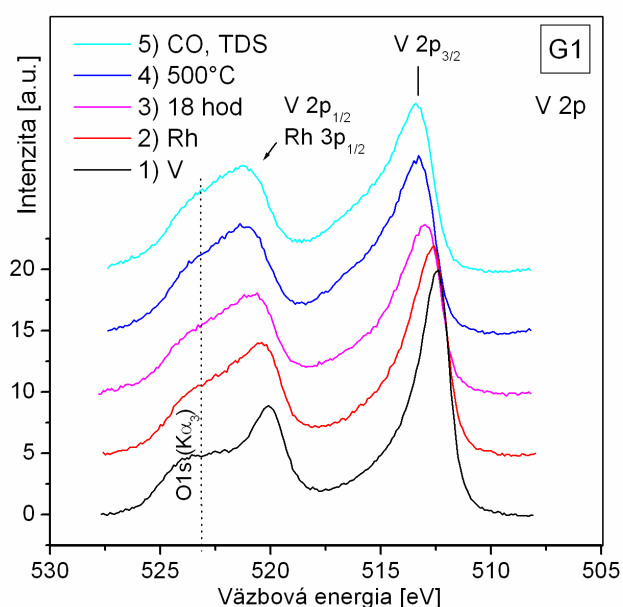


Obr.2.12: Vývoj relatívnych intenzít píkav O 1s (**O**), Al_{2p_{3/2}} (**Al**), Rh 3d (**Rh**) a V 2p_{3/2} (**V**) vzoriek G1-G4 (a-d). Intenzity **O** a **Al** sú v percentách hodnôt pred depozíciou, intenzity **Rh** a **V** po depozícii kovových vrstiev.

8.2.3. Vzorka G1

V:Rh(%at)	V(ML)	Rh(ML)
1:0,4	0,5	0,2

V elektrónovej štruktúre tejto vzorky boli najväčšie zmeny viditeľné na píkoch V 2p, O 1s a C 1s. Vývoj píku V 2p zachytávajú Obr.2.13 a Tab.2.6. Na obrázku vidno ako sa poloha maxima V 2p_{3/2} po depozícii ródia posunula o 0,2 eV, k vyšším väzbovým energiám. Hoci je tento posun v rámci chyby merania, nastáva systematicky po depozícii ródia aj u ostatných vozriek, preto ho pripisujem interakcii s atómami ródia. Tvar a poloha píku Rh 3d sa v týchto krokoch nemenili, a preto sú uvedené iba jeho základné parametre (Tab.2.7). Z ich hodnôt sa v tomto prípade nedá usúdiť, či ródium a vanád navzájom interagujú. Tvar a vývoj valenčného pásu (Obr.2.15) však naznačujú, že po depozícii mohli medzi sebou vytvoriť väzby, ktoré sa postupom času oslabovali z dôvodov uvedených ďalej.



Obr.2.13: Vývoj V 2p píku vzorky G1. Jednotlivé kroky sú podrobnejšie popísané v Tab.2.5.

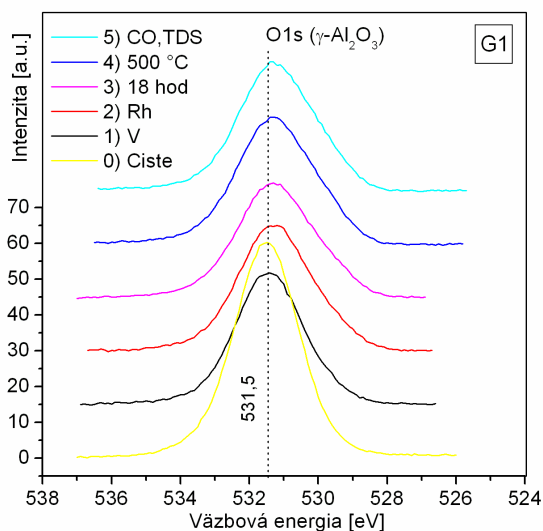
Tab.2.6: Parametre píku V 2p_{3/2} vzorky G1. ΔE_B je odchýlka maxima od hodnoty v prvom spektre. Pološírka FWHM je v jednotkách eV.

Proces	FWHM	E_B [eV]	ΔE_B [eV]
V	1,8	512,5	0
Rh	2,2	512,7	0,2
18hod	2,6	512,9	0,4
500°C	2,8	513,3	0,8
CO,TDS	2,9	513,4	0,9

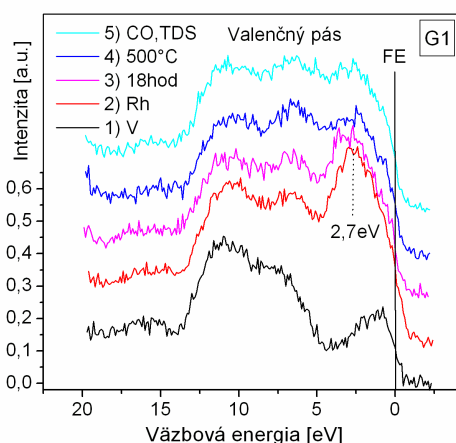
Tab.2.7: Parametre píku Rh 3d_{5/2} vzorky G1.

Proces	FWHM	E_B [eV]
Rh	1,3	307,2
18hod	1,3	307,3
500°C	1,3	307,3
CO,TDS	1,3	307,3

Pík Al2p svoj tvar nemenil, jeho pološírky sú spolu s pološírkami O 1s v Tab.2.8. V nej a na Obr.2.14 vidno, že pík O 1s sa postupne rozšíril na strane nižších väzbových energií. Spolu s ním sa postupne rozširuje V 2p na vyšších hodnotách E_B . Tieto zmeny si vysvetľujem tvorbou oxidov, či suboxidov vanádu. Vzhľadom na časový trend ide zrejme, podobne ako v experimente s rastom vanádu, o adsorpciu molekúl zo zvyškovej atmosféry. Nedá sa však vylúčiť ani možnosť, že by sa vanád mohol viazať na atómy kyslíka od substrátu, podobne ako to bolo v prípade čistého vanádu na α -Al₂O₃ [26].



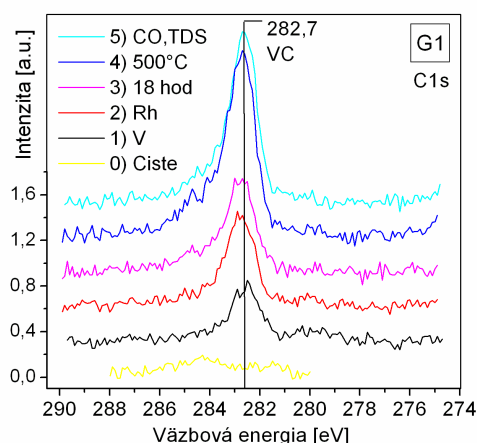
Obr.2.14: Spektrum O 1s píku po kalibrácii na polohu maxima Al 2p.



Obr.2.15: Valenčný pás. FE označuje Fermiho hladinu.

Tab 2.8: Pološírky píkov O 1s, Al 2p vzorky G1 v jednotkách eV.

Proces	FW HM O 1s	FW HM Al 2p
Čisté	2,3	1,9
V	2,3	2
Rh	2,5	2,1
18hod	2,6	2,1
500°C	2,6	2,1
CO,TDS	2,6	2



Obr.2.16: Spektrum C 1s po kalibrácii na FE.

Po zahriatí vzorky na 500 °C sa pík V 2p_{3/2} posunul o 0,4 eV k vyšším väzbovým enegiám na hodnotu (513,3 eV) zodpovedajúcu vanádu na polykryštalickom ródiu (513-513,4 eV). Zahriatím teda mohlo dôjsť k migrácii atómov oboch kovov a k tvorbe zliatiny. Súčasne sa však výrazne zintenzívnili píky C 1s (Obr.2.16). Väzbová energia píku C 1s je v zhode s hodnotou zodpovedajúcou karbidu VC, ktorá bola zmeraná v prípade vanádu deponovaného na Rh fóliu. V tomto prípade môžeme predpokladať, že uhlík a vanád sú homogénne roztrúsené po povrchu a na odhad ich vzájomných atómových koncentrácií možno použiť metódu faktorov citlivosti. Tieto odhady sú zhrnuté v Tab.2.9. Vzhľadom na až 30%-ný pomer uhlíka voči vanádu mohla byť zmena spektra V 2p spôsobená iba vznikom väzby s atómami uhlíka. Na žiadnej z ďalších vzoriek tak výrazný pík C 1s pozorovaný nebol. Preto sa domnievam, že v tomto prípade pochádza zo substrátu, ktorý bol kontaminovaný uhlíkom viac ako

na ostatných vzorkách. Najintenzívnejší bol po zahriatí na 500°C. Teplota mohla stimulovať difúziu uhlíkových nečistôt k povrchu, kde sa naviazali na vanád.

Na Obr.2.15 a 2.16 vidno, že „miznutie“ výrazného maxima vo valenčnom páse na energii 2,7 eV je sprevádzané zvyšovaním intenzity C 1s. To môže byť spôsobené oslabením bimetalickej väzby medzi ródium a vanádom v dôsledku interakcie vanádu s atómami uhlíka a kyslíka, podobne ako to bolo v prvom experimente s vanádom na polykryštalickom ródium.

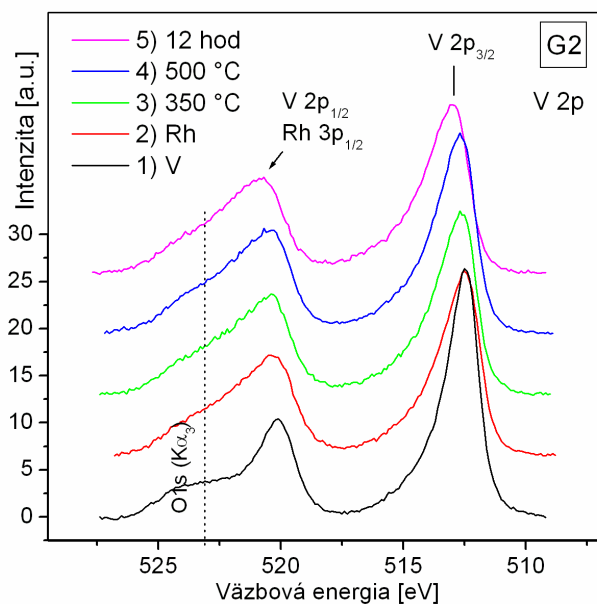
Tab.2.9: Pomer intenzít píku C 1s a V 2p_{3/2} po započítaní faktorov citlivosti (0,25 pre C 1s a 1,3 pre V 2p_{3/2} [3]). n_C/n_V označuje pomer atómových koncentrácií uhlíka a vanádu.

	1	2	3	4	5
	V	Rh	18hod	500°C	CO,TDS
$\frac{n_C}{n_V} = \frac{I_{C1s}/0,25}{I_{V2p3/2}/1,3}$	0,03	0,17	0,19	0,34	0,29

8.2.4. Vzorka G2

V:Rh(%at)	V(ML)	Rh(ML)
1:1	0,6	0,5

Táto vzorka sa správala veľmi podobne ako predošlá vzorka G1. Spektrá vanádu (Obr.2.17 a Tab.2.9) a ródia (Tab.2.10) sa po depozičných kovových vrstiev nijako výrazne nezmenili. Až po zahriatí sa pík vanádu posunul k vyšším väzbovým energiám a pík ródia sa zúžil. Hoci sú tieto zmeny povnateľné s odchýlkami určovania ich hodnôt, nastávajú systematicky aj v ostatných vzorkách a preto ich prisudzujem vzájomnému pôsobeniu deponovaných kovových zložiek.



Obr.2.17: Vývoj V 2p píku vzorky G2.

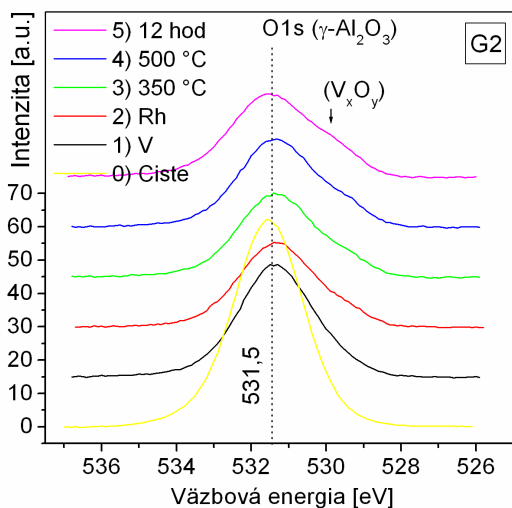
Tab.2.9: Parametre píku V $2p_{3/2}$ vzorky G2. ΔE_B je odchýlka maxima od hodnoty v prvom spektre. Pološírka FWHM je v jednotkách eV.

Proces	FWHM	E_B [eV]	ΔE_B [eV]
V	1,6	512,5	0
Rh	2	512,5	0
350 °C	1,9	512,7	0,2
500 °C	2	512,7	0,2
12 hod	2,2	513	0,5

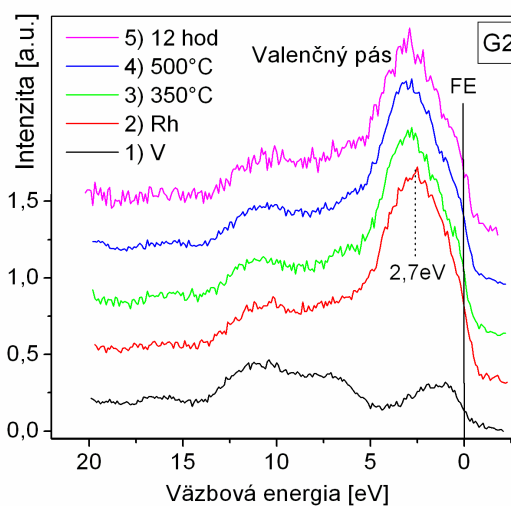
Tab.2.10: Parametre píku Rh $3d_{5/2}$ vzorky G2.

Proces	FWHM	E_B [eV]
Rh	1,3	307,2
350 °C	1,1	307,3
500 °C	1,1	307,3
12 hod	1,1	307,4

Rozšírenie píku V 2p po 12 hodinách a vývoj O 1s píku (Obr.2.18, Tab.2.11) dokazujú, že v priebehu experimentov sa vytvára, respektíve vytvárajú oxidy vanádu. Na rozdiel od predošlej vzorky G1 už signál C 1s od karbidu vanádu nebol taký výrazný a len mierne vystupoval z pozadia. Ďalším rozdielom bolo to, že valenčný pás (Obr.2.19) menil svoj tvar veľmi málo v porovnaní so vzorkou G1.



Obr.2.18: Spektrum O 1s píku po kalibrácii na polohu maxima Al 2p.



Obr.2.19 Valenčný pás vzorky G2.

Tab.2.11: Pološírky píku O 1s v jednotkách eV.

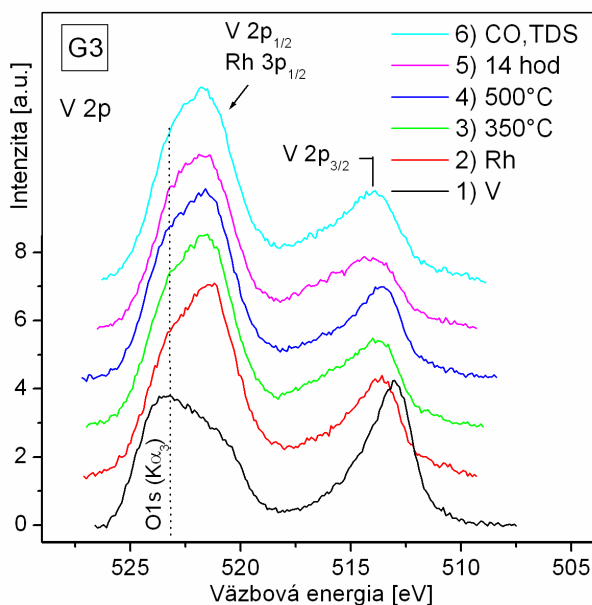
	0	1	2	3	4	5
FW	čisté	V	Rh	350°C	500°C	12h
HM	2,2	2,4	2,5	2,6	2,6	2,9

8.2.5. Vzorka G3

V:Rh(%at)	V(ML)	Rh(ML)
1:3	0,2	0,6

Na rozdiel od vzoriek G1 a G2 sa maximum vanádového píku hneď po depozícii ródia posunulo k vyšším energiám z hodnoty 513,0 eV na 513,7 eV (Obr.2.20, Tab.2.12). Túto zmenu prisudzujem tvorbe zliatiny s ródium z dôvodov vysvetlených vyššie v kapitole 8.2.2.

Po zahriatí na 350°C sa pík vanádu rozšíril (Obr.2.20_3). Táto zmena je pravdepodobne spojená s tvorbou karbidu, pretože sa objavil signál C 1s s intenzitou odpovedajúcou 25% intenzity vanádu (po započítaní faktorov citlivosti [3]). Po zahriatí na 500°C sa signál C 1s značne zredukoval a pík V 2p nadobudol podobný tvar ako mal po depozícii ródia. Po 18 hodinách sa pík V 2p_{3/2} značne rozšíril. Znovu sa objavil slabý signál C 1s a mierne sa rozšíril pík O 1s. V tomto prípade na vanád, tak ako v predošlých prípadoch, zrejme adsorbovali molekuly zo zvyškovej atmosféry. Po zahriatí na 500°C (Tab.2.12 – TDS) sa pík zúžil a jeho maximum sa posunulo k nižším energiám. Súčasne takmer úplne vymizol signál od C 1s.



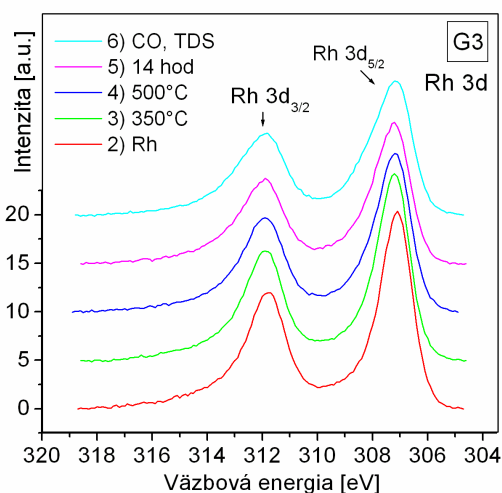
Obr.2.20: Vývoj V 2p píku vzorky G3.

Tab.2.12: Parametre píku V 2p_{3/2} vzorky G3. ΔE_B je odchýlka maxima od hodnoty v prvom spektre. Pološírka FWHM je v jednotkách eV.

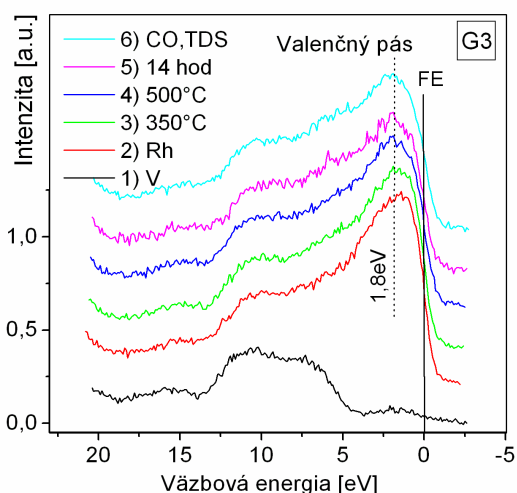
Proces	FWHM	E_B [eV]	ΔE_B [eV]
V	2,4	513	0
Rh	3,3	513,7	0,7
350°C	4,3	513,8	0,8
500°C	3,5	513,6	0,6
14hod	4,7	514,2	1,2
TDS	3,7	514	1
CO,TDS	4,3	514	1

Tab.2.13: Parametre píku Rh 3d_{5/2} vzorky G3.

Proces	FWHM	E_B [eV]
Rh	1,4	307,1
350 °C	1,4	307,2
500 °C	1,5	307,2
14 hod	1,6	307,2
TDS	1,5	307,3
CO,TDS	1,8	307,2



Obr.2.21: Vývoj Rh 3d píku vzorky G3.



Obr.2.22: Valenčný pás vzorky G3.

Na Obr.2.21 sú uvedené spektrá píku Rh 3d, na ktorom vidno ako sa postupne rozširuje. Ako ukáže ďalší vývoj po interakcii s molekulami plynov, je zväčšovanie pološírky spojené s dvomi stavmi ródia. Jeden je ovplyvnený interakciou s vanádom, v druhom prípade ide pravdepodobne o signál z izolovaných kovových klastrov.

Najvýraznejšou črtou valenčného pásu (Obr.2.22) je to, že kým vo vzorkách G1 a G2 bolo maximum okolo energie 2.7 eV, tu je približne o 1 eV nižšie. To možno pripísať rôznemu pomeru kovových zložiek vo výslednej vrstve.

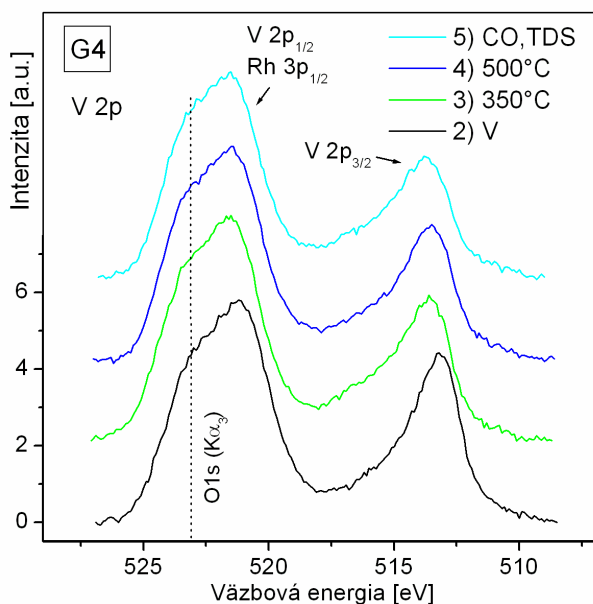
Na spektrách O 1s, Al 2p nevidno výraznejšie zmeny, preto tu nie sú uvedené žiadne ich grafy ani tabuľka s ich parametrami.

8.2.6. Vzorka G4

Rh:V(%at)	Rh(ML)	V(ML)
3:1	0,6	0,2

V prípade vzorky G4 bolo najprv deponované ródium, až potom vanád. Ako už bolo spomenuté v kapitole 8.2.2., pík ródia sa po depozícii druhého kovu zmenil (Obr.2.24 a Tab.2.15). Túto zmenu si vysvetľujem ako dôsledok vzájomnej interakcie. Túto domnienku potvrdzuje aj zmena valenčného pásu na Obr.2.25. Jeho lokálne maximá na energiách 1,1 eV a 2,5 eV zodpovedajú štruktúre valenčného pásu polykryštalickej Rh fólie (Obr.2.4). Po depozícii vanádu vzniklo jedno maximum na energii 1,8 eV presne ako v prípade vanádu deponovaného na ródiovú fóliu pri teplote 500°C (Obr.2.4).

Po zahriatí vzorky sa vanádový pík posunul k vyšším energiám (Obr.2.23, Tab.2.14) a jeho intenzita sa v tomto prípade, na rozdiel od ostatných vzoriek, znížila (Obr.2.12d). Za príčinu tohto správania pokladám formovanie zliatiny ródia a vanádu spojené so zmenou štruktúry deponovanej vrstvy.



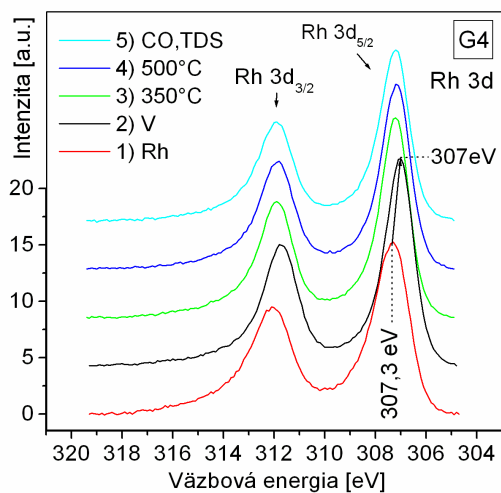
Obr.2.23: Vývoj V 2p píku vzorky G4.

Tab.2.14: Parametre píku V 2p_{3/2} vzorky G4. ΔE_B je odchýlka maxima od hodnoty v prvom spektre. Pološírka FWHM je v jednotkách eV.

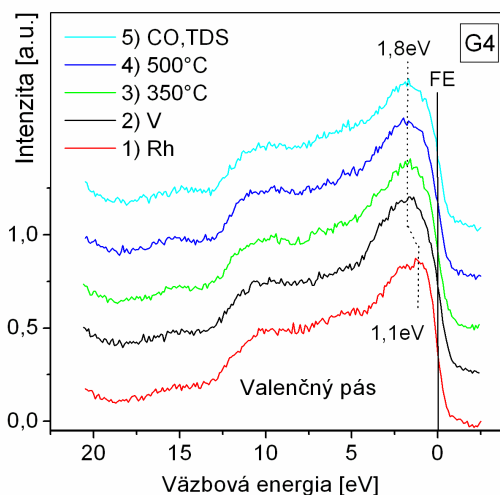
Proces	FWHM	E_B [eV]	ΔE_B [eV]
V	2,6	513,2	0
350°C	3	513,6	0,4
500°C	2,6	513,6	0,4
CO,TDS	3	513,8	0,6

Tab.2.15: Parametre píku Rh 3d_{5/2} vzorky G2.

Proces	FWHM	E_B [eV]	ΔE_B [eV]
Rh	1,7	307,3	0
V	1,4	307	-0,3
350°C	1,4	307,2	-0,1
500°C	1,4	307,2	-0,1
CO,TDS	1,4	307,2	-0,1



Obr.2.24: Vývoj Rh 3d píku vzorky G4.



Obr.2.25: Valenčný pás vzorky G4.

Vývoj fotoelektrónových spektier vzoriek G1-G4 ukázal, že ródium a vanád deponované na povrch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ navzájom interagujú a pravdepodobne vytvárajú zliatinu. V spektrách jednotlivých vzoriek sú však isté rozdiely, ktoré môžu ovplyvniť ich chemisorpčné vlastnosti. Tými a ďalším vývojom fotoemisných spektier sa zaoberá nasledujúca kapitola.

8.3. Interakcie s molekulami CO a O₂

8.3.1. Vzorka G1

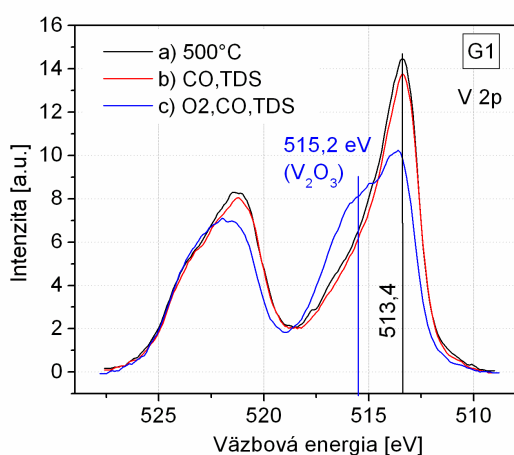
V:Rh(%at)	V(ML)	Rh(ML)
1:0,4	0,5	0,2

Vzorka G1 bola najprv exponovaná molekulami CO. Veľkosť expozície bola 3L. Metódou molekulárnych zväzkov nebola spozorovaná žiadna adsorpcia. Počas nasledujúcej termodesorpcie nebol zaznamenaný žiadny desorpčný pík.

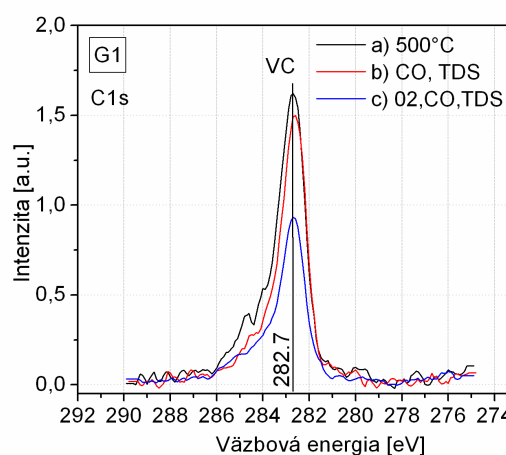
Ďalej bola vzorka exponovaná molekulami O₂ (>10L) pri teplote podložky 160°C. Podľa vývoja signálu molekúl odrazených od povrchu vzorky k adsorpcii jednoznačne dochádzalo. Bohužiaľ v dôsledku chybného zařírového ventilu nebol tok plynu na vzorku konštantný a tak je ďalšia analýza adsorpčnej krivky nemožná. Nasledovala expozícia molekulami CO pri teplote 160°C. Očakávala sa reakcia s adsorbovaným kyslíkom a tvorba CO₂, podobne ako pri ródiových časticích nesených na γ -Al₂O₃ bez prítomnosti vanádu [31], [32]. Žiadna reakcia však pozorovaná nebola.

Po TDS experimentoch boli zmerané fotoemisné spektrá. Po expozícii molekulami CO sa na spektrách neudiali žiadne výraznejšie zmeny. Po experimente s kyslíkom sa na spektrách udialo niekoľko zmien. Tou najvýraznejšou je zmena píku V 2p. Objavil sa druhý pík na vyšších energiách (Obr.2.26). Súčasne sa mierne rozšíril pík O 1s, ktorý okrem toho zvýšil aj svoju intenzitu o 10%. Značná časť vanádu teda zoxidovala. Po rozfytovaní dvomi dubletmi vychádza energia druhého stavu vanádu na 515,2 eV, čo podľa [26] zodpovedá V₂O₃.

Ďalšia zmena nastala u C 1s, ktorého intenzita postupne klesala (Obr.2.27) a najvýraznejšie klesla po oxidácii vanádu. Pík Rh 3d sa počas týchto experimentov nemenil.



Obr.2.26: XPS spektrum V 2p vzorky G1 po a) zahriatí, b) expozícii CO a TDS, c) expozícii O₂, CO/160°C, TDS.



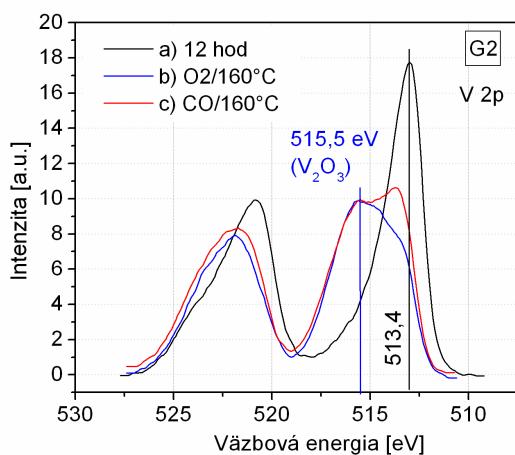
Obr.2.27: XPS spektrum C 1s vzorky G1. Jednotlivé kroky sú v popise predchádzajúceho obrázku.

8.3.2. Vzorka G2

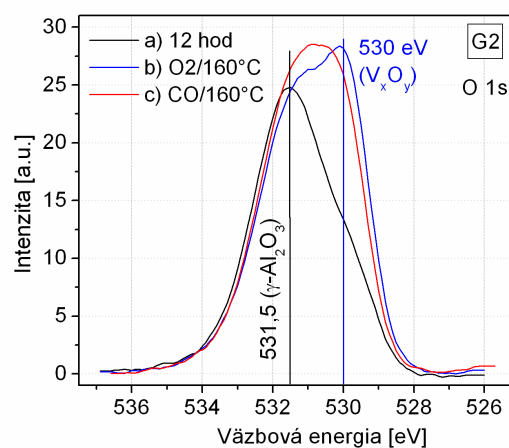
Rh:V(%at)	Rh(ML)	V(ML)
1:1	0,5	0,6

Táto vzorka sa voči molekulám CO a O₂ správala veľmi podobne ako G1. Ako prvá bola skúmaná adsorpcia molekúl CO. Ani v tomto prípade nebola metódami MB, TDS pozorovaná adsorpcia ani desorpcia.

Vzorka bola potom exponovaná O₂ pri teplote 160°C. Veľkosť expozície bola 10L. Následne zmerané fotoemisné spektrá (Obr.2.28, Obr.2.29) ukazujú sformovanie oxidu vanádu. Pík O 1s zvýšil svoju intenzitu o 21 %. Po tejto oxidácii bola vzorka ešte raz exponovaná CO, tentokrát však pri teplote 160°C. Na spektrách MB nebola ani do teploty 500°C zaznamenaná žiadna produkcia CO₂. Následné fotoemisné spektrá ukázali miernu redukciu vanádu. Za tú môže byť zodpovedná reakcia s molekulami CO ako aj teplotou stimulovaný efekt.



Obr.2.28: XPS spektrum V 2p vzorky G2 po experimentoch s plynmi. Spektrum a) zodpovedá počiatkovému stavu a zároveň poslednému stavu v kapitole 8.2.4, b) po expozícii O₂, c) po expozícii CO/160°C a následnej TDS do 500°C.



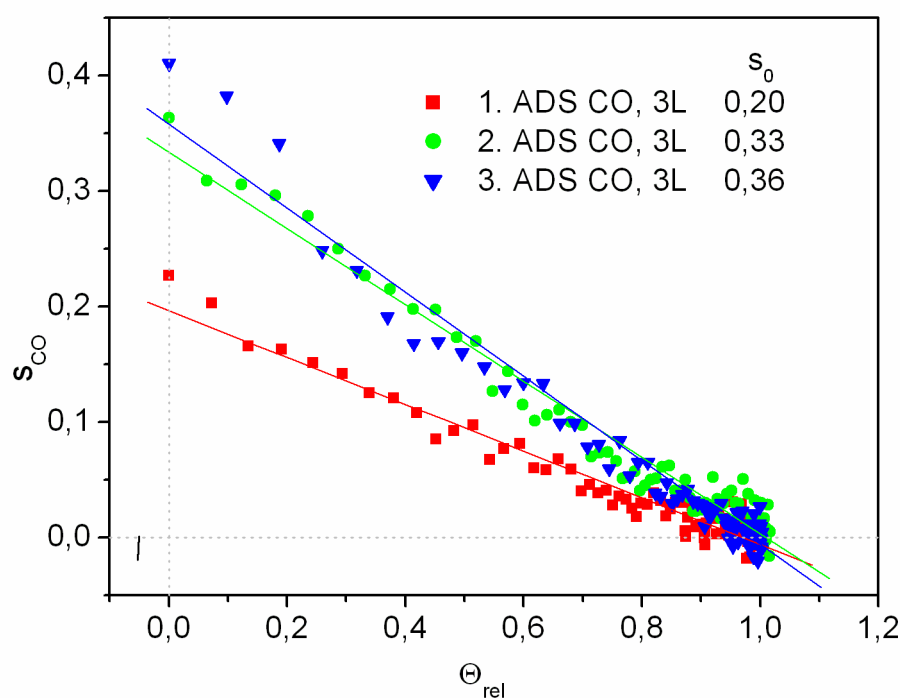
Obr.2.29: XPS spektrum O 1s vzorky G2. Jednotlivé kroky sú popísané v ľavom obrázku. Druhý pík O 1s na energii približne 530 eV môže zodpovedať rôznym oxidom vanádu (529,9 eV-V₂O₅, 530-V₂O₄, 530,5-V₂O₃ [24]). Vzhľadom na pík V 2p ho možno prisúdiť V₂O₃.

Počas experimentov s molekulami plynov sa fotoemisné spektrá Rh 3d, Al2p v rámci odchýlok nezmenili.

8.3.3. Vzorka G3

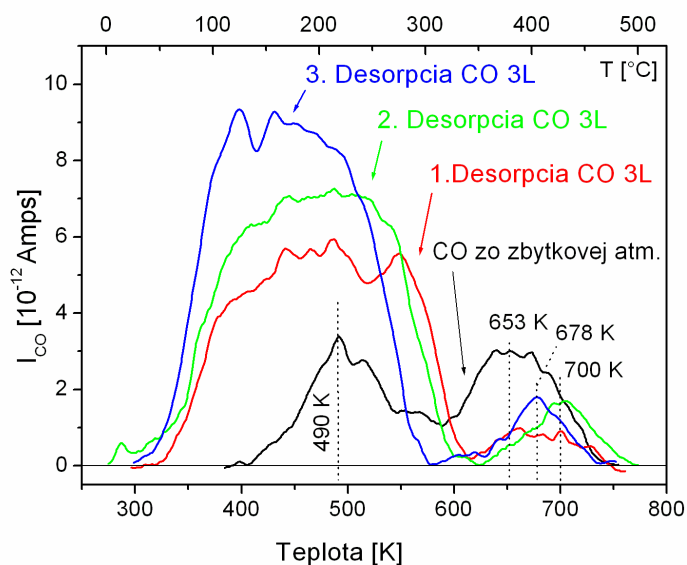
V:Rh(%at)	V(ML)	Rh(ML)
1:3	0,2	0,6

Na vzorke G3 už molekuly CO adsorbovali. Celkovo boli uskutočnené 3 po sebe nasledujúce cykly adsorpcie a desorpcie. Z adsorpčných kriviek bola určená závislosť adsorpčného koeficientu na relatívnom pokrytí. Výsledky sú zhrnuté v Obr.2.30. Je vidieť, že táto závislosť sa od jedného cyklu k druhému mení. Pravdepodobne z dôvodu rekonštrukcie, či zmeny štruktúry bimetalickej vrstvy. Každý cyklus je totiž spojený so zahriatím na 400°C až 500°C. Tieto tepelné procesy môžu stimulovať migráciu a vzájomnú difúziu ródiových a vanádových atómov. Spoločným charakterom adsorpčných kriviek je ich približne lineárna závislosť, ktorá zodpovedá priamej adsorpcii.



Obr.2.30: Závislosť adsorpčného koeficientu s_{CO} molekúl CO na relatívnom pokrytí. Namerané hodnoty sú aproximované lineárnou závislosťou. Počiatočné hodnoty adsorpčného koeficientu vyplývajúce z tejto aproximácie sú označené ako s_0 .

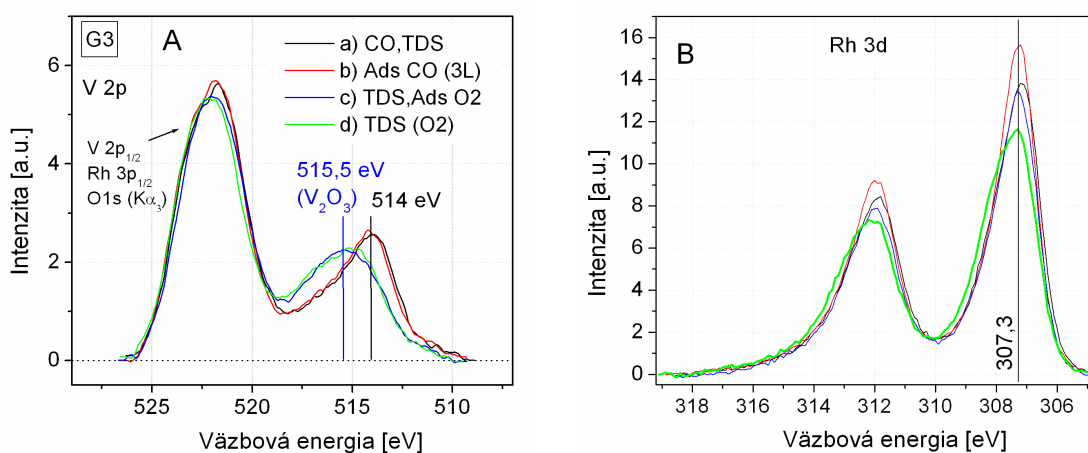
Rovnako ako adsorpčné krivky boli nestabilné aj termodesorpčné spektrá, ako vidno na Obr.2.31. Všetky však majú spoločné jedno, a síce menší pík na teplote okolo 670 K. Podobný pík obsahujú spektrá malých ródiových častíc nesených na Al_2O_3 [14], na ktorých je označovaný ako β -pík. Súvisí s rekombináciou atómov kyslíka a uhlíka na molekulu CO, ktorá následne z povrchu desorbuje. V prípade, že aj tu ide o β -pík, potom jeho plocha zodpovedá množstvu disociatívne adsorbovaných molekúl. Pomer tejto plochy k ploche prvej časti desorpčného píku je približne 1:10, čo je zhruba 10-krát viac ako v prípade samotných ródiových častíc [14]. Vzhľadom na komplikovaný tvar desorpčných spektier nie je možná ich podrobnejšia analýza.



Obr.2.31: Termodesorpčné spektrá molekúl CO vzorky G3. 3L znamená veľkosť expozície pred uskutočnením TDS. Počas týchto expozícií došlo pokaždé k saturačnej adsorpcii.

XPS spektrá zmerané s adsorbovaným CO neukázali v prípade vanádu žiadnu zmenu (Obr.2.32A), avšak pík ródia sa zmenil. Zúžil sa a zvýšil svoju intenzitu (Obr.2.32B). Po desorpcii sa jeho tvar vrátil do pôvodnej podoby. Toto správanie naznačuje, že molekuly CO sa viažu iba na atómy ródia.

Po experimentoch s CO bola vzorka vystavená molekulárnemu zväzku O_2 , tentokrát však pri laboratórnej teplote ($20^\circ C$). Dokonca aj pri tejto teplote časť vanádu zoxidovala, ako to dokazuje fotoemisné spektrum vanádu na Obr.2.32A. Okrem toho, že zoxidoval vanád, tak po zahriatí na $500^\circ C$ sa pík ródia viditeľne rozšíril na strane vyšších E_B . Toto rozšírenie odpovedá dvom stavom ródia. Tento jav si vzhľadom na to, že nastal iba v tomto prípade neviem vysvetliť. Hypotetickou možnosťou je teplotou stimulovaná difúzia atómov kyslíka do objemu kovových častíc. Takéto správanie kyslíka a ródiových častíc naznačujú výsledky prác [31], [22] a v kapitole 4.3. je v Tab.1.3 uvedený posun väzbovej energie maxima Rh 3d o 0,6 eV, ktorý bol pozorovaný po zahriatí v kyslíku.

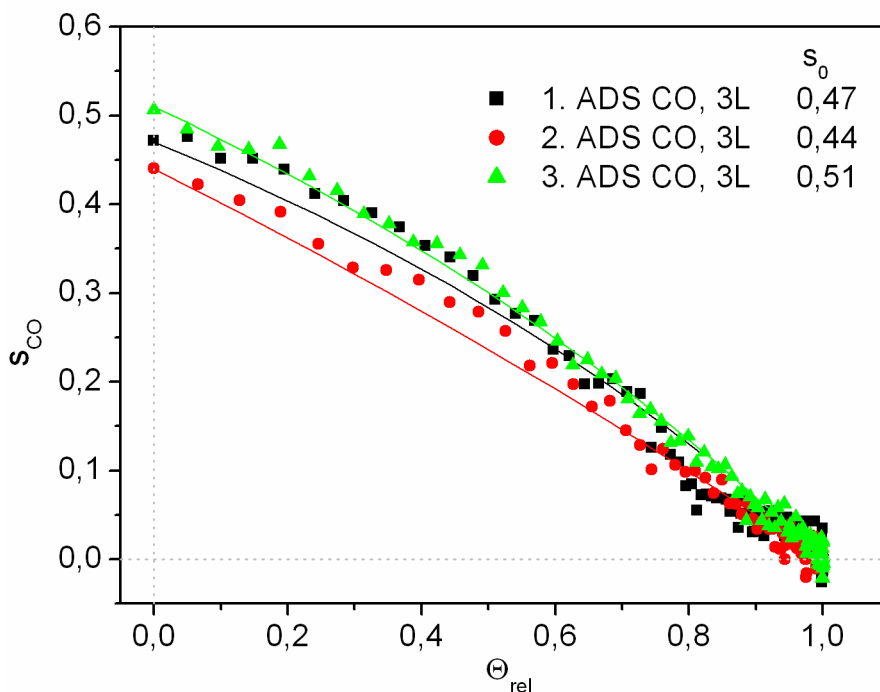


Obr.2.32: XPS spektrá V 2p (A) a Rh 3d (B) vzorky G3 po interakciách s plynmi. Spektrum a) zodpovedá stavu po dvoch cykloch adsorpcie a desorpcie CO, b) po adsorpcii CO bez desorpcie, c) po TDS a následnej adsorpcii O_2 pri teplote $20^\circ C$ d) po TDS, t.j. po zahriatí na $500^\circ C$.

8.3.4. Vzorka G4

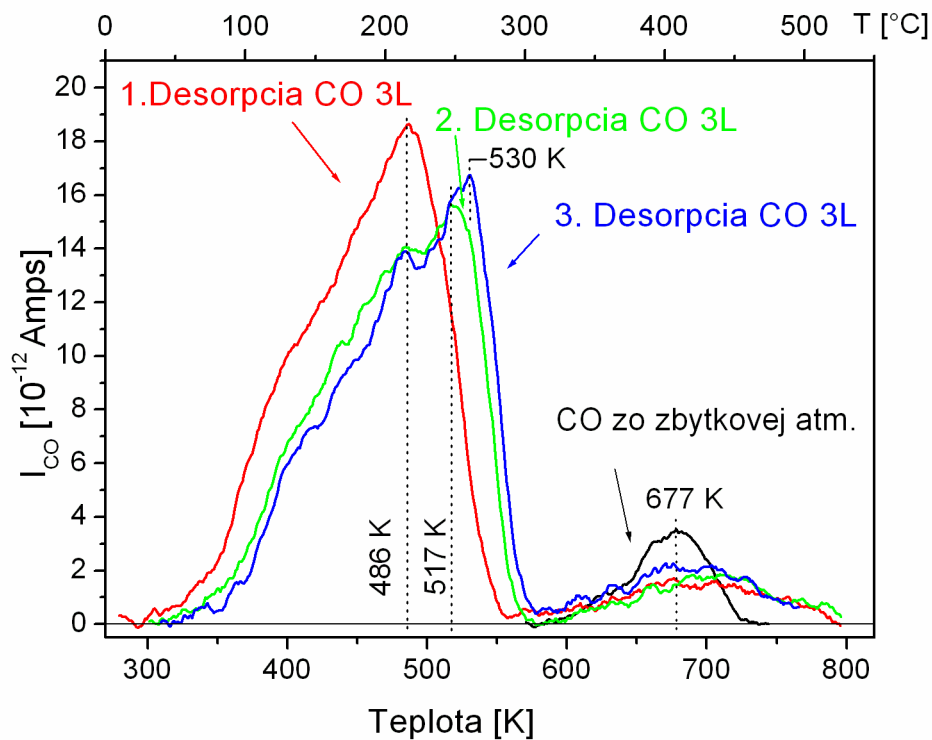
Rh:V(%at)	Rh(ML)	V(ML)
3:1	0,6	0,2

Rovnako ako v prípade vzorky G3 boli uskutočnené tri po sebe nasledujúce adsorpcie a desorpcie CO. Adsorpčné krivky a desorpčné spektrá sa od predošlej vzorky výrazne líšia. Zmeranú závislosť adsorpčného koeficientu tentokrát lepšie aproximuje Kisiukov model [25] adsorpcie cez prekursorový stav (Obr.2.33). Ako však vidieť, ani ten nie je celkom v zhode s nameranými závislosťami.



Obr.2.33: Závislosť adsorpčného koeficientu s_{co} molekúl CO na relatívnom pokrytí. Namerané hodnoty sú aproximované podľa modelu adsorpcie cez prekursorový stav. Počiatočné hodnoty adsorpčného koeficientu sú označené s_0 .

Termodesorpčné spektrá sa majú v tomto prípade ustálenejší charakter (Obr.2.34). Ich tvar už nie je taký zložitý ako u G3, ale aj tak neumožňuje analýzu desorpčných parametrov. Znovu je pri teplotách okolo 670 K menší pík, pravdepodobne β -pík. Aj v tomto prípade je pomer jeho plochy k ploche píku, resp. píkov na nižších teplotách, 1:10.



Obr.2.34: Tri po sebe nasledujúce termodesorpčné spektrá molekúl CO vzorky G4. 3L znamená veľkosť expozície pred uskutočnením TDS. Počas týchto expozícií došlo vždy k saturačnej adsorpcii.

Voči adsorpcii O₂ pri laboratórnej teplote sa vzorka správala veľmi podobne ako tá predchádzajúca, aj tu sa vytvoril oxid V₂O₃. Pík ródia Rh 3d sa v tomto prípade ani po následnom zahriatí na 500 °C nerozštiepil, tak ako sa to stalo pri vzorke G3.

III. Diskusia

Experimenty s vanádom deponovaným na Rh fóliu ukázali, že vlastnosti tohto bimetalického systému závisia na spôsobe prípravy, v tomto prípade na teplote substrátu počas depozície. Pri depozícii s teplotou 500°C mala výsledná vzorka rovnaké vlastnosti ako povrchová zliatina Rh(111)/V [8]. Získané výsledky a porovnanie so štúdiou [9] dokazujú, že sa vytvorila stabilná podpovrchová zliatina. Naopak, po depozícii pri laboratórnej teplote zostal vanád na povrchu a blokoval adsorpčné pozície ródiových atómov. Ďalej sa ukázalo, že na vanád sa postupom času viazalo stále viac kyslíka a uhlíka. To bola zrejme príčina inertnosti vzorky voči adsorpcii CO, ktorá pri laboratórnej teplote na oxide vanádu nenastáva [33].

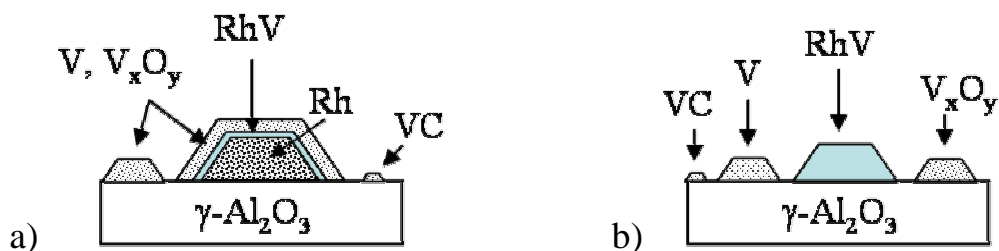
Depozícia hrubej vanádovej vrstvy (6 ML) na čistý povrch γ -Al₂O₃ pri laboratórnej teplote ukázala, že vanád na ňom rastie vo forme kovu s väzbovou energiou 512,5 eV píku V 2p_{3/2}. Táto hodnota je v rámci odchýlky (0,2 eV) v zhode s hodnotou vrstvy vanádu (512,4 pri hrúbke 1,8ML) pripravenej na povrchu tenkej vrstvy Al₂O₃/NiAl(110) [27].

Na obidvoch vzorkách sa objavil signál od uhlíka zodpovedajúci karbidu vanádu. Jeho väzbová energia bola v obidvoch prípadoch zhodná a jej hodnota bola (282,7±0,1) eV.

Výskum bimetalického systému ródium - vanád neseného na γ -Al₂O₃ ukázal, že vo všetkých štyroch prípadoch kovové zložky navzájom interagovali a že ich chemisorpčné vlastnosti závisia ako na množstve jednotlivých zložiek (vzorky G1, G2: viac V ako Rh vs. G3, G4: viac Rh ako V), tak aj na spôsobe prípravy (vzorka G3 vs. G4).

Zaujímavým výsledkom je, že na vzorkách, kde bolo množstvo vanádu zrovnateľné alebo väčšie ako množstvo ródia (vzorky G1, G2), nebola spozorovaná žiadna adsorpcia molekúl CO pri laboratórnej teplote. Tento fakt si vysvetľujem dvomi modelmi znázornenými na Obr.2.35.

Prvý model na Obr.2.35 (a) vychádza z analógie so vzorkou F1, keď bol na ródium deponovaný vanád pri laboratórnej teplote. Na tejto vzorke taktiež nedochádzalo k adsorpcii CO. V prospech tohto modelu svedčí vývoj intenzít ródiových a vanádových píkov. Po zahriatí sa intenzita ródia znížila a zvýšil sa signál od podložky. To je typický prejav ródia počas tvorby častíc [11], [30]. Intenzita vanádu sa v rámci odchýlok merania nemenila. Termodynamické veličiny takémuto „zapuzdreniu“ ródia vanádom neprotirečia (Entalpia vanádu = 458,6 kJ/mol, entalpia ródia = 495,4 kJ/mol [34]). Vzhľadom na zvýšenie väzbovej energie vanádu po zahriatí a vzhľadom na tvar valenčného pásu sa dá v tomto modeli predpokladať existencia medzivrstvy, v ktorej sa miešajú atómy jednotlivých kovov.



Obr.2.35: Dva alternatívne modely bimetalických častíc na povrchu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vyplývajúce zo štúdia ich elektrónovej štruktúry a interakcie s molekulami CO. Obidva modely sa týkajú vzoriek, kde bol koncentračný pomer vanádu k ródiumu väčší než 1 (vzorky G1, G2).

V druhom modeli (Obr.2.35b) sa predpokladá, že ródium vytvára zliatinu s vanádom. Výsledkom je výrazná zmena v štruktúre valenčného pásu ródia. Poloha jeho maxima je v prípade týchto vzoriek (G1, G2) na energiách 2,7-3 eV, čo je o 1 eV viac ako v prípade vzoriek s vyšším podielom ródia, či ako v prípade podpovrchovej zliatiny vanádu na ródiovej fólii. Podľa teórie uvedenej v kapitole 2.2., je totiž posun centra valenčného pásu k vyšším väzbovým energiám sprevádzané znížením desorpčnej energie molekúl CO. V tomto prípade sa teda mohla znížiť natoľko, že CO už pri laboratórnej teplote na ródium neadsorbovalo. Viac svetla do toho, ktorý z uvedených modelov sa viac približuje skutočnosti by mohla priniesť adsorpcia za nízkych teplôt.

Adsorpčné a desorpčné spektrá molekúl CO zo vzoriek s väčším množstvom ródia (vzorky G3, G4) ukázali, že tieto bimetalické systémy poskytovali niekoľko adsorpčných pozícií, ktoré sa v priebehu experimentov vyvíjali, pravdepodobne v dôsledku tepelne stimulovanej zmeny štruktúry, prípadne difúzie atómov jednotlivých zložiek. Obidve vzorky však mali v desorpčných spektrách spoločný menší pík s maximom na teplote okolo 680K. Veľmi podobný, tzv. β -pík, bol pozorovaný na termodesorpčných spektrách získaných z ródiových častíc na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tento pík zodpovedá rekombinácii atómov C a O od disociatívne adsorbovaných molekúl CO. Ak predpokladáme, že aj v tomto prípade ide o β -pík, množstvo disociatívne adsorbovaných molekúl na bimetalických časticách Rh-V sa zvýšilo rádovo 10-krát v porovnaní s čisto ródiovými časticami [14]. Zvýšená disociácia CO navyše korešponduje so zlepšením hydregenácie CO na ródium vplyvom prítomnosti vanádu (pozri kapitolu 4.4.).

Čo sa týka interakcie s molekulami kyslíka, tak tá mala vo všetkých prípadoch za následok čiastočnú oxidáciu vanádu a to už pri laboratórnej teplote. Energie vanádu a kyslíka po tejto oxidácii odpovedajú stechiometrii V_2O_3 .

Získané výsledky štúdia vyššie uvedených systémov neukázali akú úlohu v ich vlastnostiach zohráva substrát. Z tohto hľadiska by bolo vhodné experimenty ďalej doplniť o štúdium podobných bimetalických systémov nesených na povrchoch monokryštálu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ďalej zaujímavé výsledky by mohli poskytnúť podobné experimenty, v ktorých by sa vzorky zahrievali podstatne dlhšiu dobu, aby sa tak prípadná tvorba zliatiny ródium - vanád ustabilizovala.

Z uskutočnených meraní na študovanom bimetalickom systéme vyplynulo mnoho výsledkov, ktoré sa nedajú jednoznačne interpretovať. Zdá sa však, že by mohli byť vhodným odrazovým mostíkom pre ich hlbšie štúdium.

IV. Záver

V rámci diplomovej práce bola štúdovaná elektrónová štruktúra tenkých bimetalických vrstiev ródia a vanádu deponovaných na povrch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a ich interakcia s molekulami plynov CO a O_2 . Celkovo boli pripravené štyri vzorky, ktoré sa od seba líšili množstvom a vzájomným pomerom jednotlivých kovových zložiek. Experimenty boli doplnené o štúdium bimetalického systému vzniknutého depozíciou tenkej vrstvy vanádu (1 ML) na povrch polykryštalického ródia a o štúdium rastu vanádu na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Základné výsledky sú zhrnuté v nasledujúcich bodoch:

1. Na vanád deponovaný na polykryštalickú Rh fóliu, pri laboratórnej teplote, sa hneď po depozícii atómy uhlíka a kyslíka a táto vrstva blokovala adsorpciu molekúl CO na Rh fólii. V prípade depozície vanádu pri teplote 500°C sa vytvorila podpovrchová zliatina vanádu a ródia. To malo za následok zmenu dynamiky adsorpcie cez prekurzorový stav (čistá Rh fólia) na priamu adsorpciu.
2. Depozícia hrubej vrstvy vanádu (6 ML) na povrch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ neukázala žiadnu zjavnú redukciu podložky, vanád na nej rástol vo forme kovu.
3. Skúmané vrstvy vanádu a ródia deponované na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ navzájom interagovali, čo sa prejavilo zmenou ich fotoelektrónových spektier.
4. Adsorpčné vlastnosti výsledného bimetalického systému voči molekulám CO závisieli na vzájomnom koncentračnom pomere. V prípadoch, kde bolo množstvo vanádu zrovnateľné alebo väčšie ako množstvo ródia, nebola adsorpcia pri laboratórnej teplote pozorovaná.
5. Na termodesorpčných spektrách bimetalických vzoriek s väčším množstvom ródia bol pozorovaný relatívne intenzívny β -pík zodpovedajúci disociácii adsorbovaných molekúl CO.
6. Po expozícii nesených Rh+V vrstiev kyslíkom dochádzalo už pri laboratórnej teplote k oxidácii vanádu. Vytváral sa V_2O_3 .

V. Literatúra

- [1] Rodriguez J. A., Campbell R.A., Goodman D.W.: The nature of metal-metal bonding at bimetallic interfaces.
Surface Science 307-309 (1994) 377-383
- [2] Hammer B., Morikawa Y., Nørskov J. K.: CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers.
Physical Review letters, Volume 76, Number 12
- [3] Briggs D., Seah M.P.: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.
John Willey & sons, New York 1990.
- [4] Eckertová L. a kol.: Metody analýzy povrchů – elektronová spektroskopie.
Academia, Praha 1990.
- [5] Kohiki S.: Photoemission from small Pd clusters on Al₂O₃ and SiO₂ substrates.
Applied Surface Science, Volume 25, Issues 1-2, p.81-94, 1986
- [6] Jong A.M., Niemantsverdriet J.W.: Thermal desorption analysis: komparative test of ten commonly applied procedures.
Sur. Sci. 233 (1990) 355-365
- [7] Redhead P. A.: Thermal desorption of gases.
Vacuum, Vol.12, Issue 4, p. 203-211, 1962
- [8] Schennach R., Krenn G., Klötzer B., Rendulic K.D.: Adsorption of hydrogen and carbon monoxide on Rh(111)/V surface alloys.
Surf. Sci. 540 (2003) 237-245
- [9] Reichl W., Hayek K.: The vanadium subsurface alloy on polycrystalline rhodium: formation and catalytic properties.
Journal of Catalysts 222 (2004) 53-64
- [10] Reichl W., Hayek K.: Strong and coverage independent promotion of catalytic activity of a nobel metal by subsurface vanadium.
Surf. Sci. 537 (2003) 247-252
- [11] Lykhach Y., Mašek K., Nehasil V.: Influence of the alumina surface orientation to the Rh particle growth and reconstruction.
Surf. Sci. 507-510 (2002) 655-661
- [12] Stará I., Di Salvo J.-P., Nehasil V., Matolín V., Gillet E.: SSIMS and XPS studies of reconstruction of alumina supported Rh particles.
Surface Review and Letters, Volume 5, Issue 01, pp. 375-379 (1998)
- [13] Kohl A., Labich S., Taglauer E., Knözinger H.: Agglomeration of supported rhodium on model catalysts.
Surf. sci. 454 – 456 (2000) 974 – 978
- [14] Nehasil V., Stará I., Matolín V.: Study of Desorption Activation Energy on Rh – CO system.
Czech. J. Phys. B, 43 (1993) 957-961
- [15] Nehasil V., Stará I., Matolín V.: Study of Desorption and Dissociation on Rh Surfaces.
Surf. Sci., 331-333 (1995) 105 – 109
- [16] Nehasil V., Stará I., Matolín V.: Molecular beam study of CO and O₂ sticking coefficient on Rh model catalyst
Surf. Sci. 377-379 (1997)
- [17] Nehasil V., Hrnčíř T., Zafeiratos S., Ladas S., Matolín V.: Study of CO adsorption on Rh/alumina model catalysts in dependence on substrate orientation.

- Surf. Sci., 454-456 (2000) 289-294
- [18] Lykhach Y., Pešička J., Nehasil V.: Electron spectroscopy study of metal particle – gas molecule interaction. Vacuum, Vol. 63, Issues 1-2, p. 283-289, 2001
- [19] Waterstrat R. M., Manuszewski R. C.: The vanadium-rhodium constitution diagram. Journal of the Less-Common Metals, 52 (1977) 293-305
- [20] Penner S., Wang D., Schlögl R., Hayek K.: Rhodium particles supported by thin vanadia films as model systems for catalysis: An electron microscopy study. The Solid Films 484 (2005) 10-17
- [21] Janeček P.: Diplomová práce, KFPP MFF UK, 2001
- [22] Nehasil V.: Doktorandská disertační práce, KFPP MFF UK, 1996.
- [23] Stará I., Nehasil V., Matolín V.: The influence of particle size on CO oxidation on Pd/alumina model catalyst. Surf. Sci. 331-333 (1995) 173
- [24] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [25] Kisliuk P.: The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957) 95
- [26] Biener et. al.: Growth and electronic structure of vanadium on α -Al₂O₃(0001). Surf. Sci. 449 (2000) 50-60
- [27] Magg N et al.: Alumina-Supported Vanadium Nanoparticles: Structural Characterisation and CO Adsorption Properties. J. Am. Chem. Soc., 126 (11), 3616 -3626, 2004.
- [28] Argile C., Rhead G.E.: Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by auger electron spectroscopy. Surf. Sci. Rep. 10 (1989) 277.
- [29] Hughes A.E., Sexton B. A.: Comments on the use of implanted Ar as a binding energy reference. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 50, c15, (1990).
- [30] Mašek K., Matolín V., Gillet M.: Study of the growth of rhodium particles on different substrates. Thin Solid Films 260 (1995) 252-258
- [31] Nehasil V., Stará I., Matolín V.: Size effect study of carbon monoxide oxidation by Rh surfaces Surf. Sci. 352-354 (1996) 305 – 309
- [32] Hrnčič T., Matolín V., Nehasil V.: Reactivity of non continuous Rh model catalysts deposited on differently oriented Al₂O₃. Surf. Sci., 482: 260–265, 2001.
- [33] Schoiswohl J. et. al.: Vanadium oxide nanostructures on Rh(111): Promotion effect of CO adsorption and oxidation. Surf.Sci. 580 (2005) 122-136
- [34] Emsley J.: The elements. Clarendon Press, Oxford.