

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Peter Kúš

## Iontové katalyzátory pro životní prostředí

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2011

Ďakujem svojmu vedúcemu práce Prof. RNDr. Vladimírovi Matolínovi, DrSc. za jeho ochotu, odborné vedenie a za pútavé zasvätenie do problematiky. Moja vďaka patrí tiež Michalovi Václavú za meranie na XPS a pomoc pri práci s mikroreaktorom. Stanislavovi Haviarovi ďakujem za prácu so SEM a EDX. Ďakujem aj Mykhailovi Chundakovi za pomoc v oblasti RF magnetronového naprašovania. V neposlednom rade ďakujem celému kolektívu katedry za príjemnú atmosféru na pracovisku ako aj kolektívu katedry experimentálnej fyziky v Bratislave, kde som mal možnosť využiť ich špecifické vybavenie.

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracoval samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov, literatúry a ďalších odborných zdrojov.

Beriem na vedomie, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platnom znení, predovšetkým skutočnosť, že Univerzita Karlova v Prahe má právo na uzatvorenie licenčnej zmluvy o použití tejto práce, ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Prahe dňa 24.5. 2011

podpis **Peter Kúš**

Názov práce: Iontové katalyzátory pro životní prostředí

Autor: Peter Kúš

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Veducí bakalářské práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Abstrakt: V rámci predkladanej práce sme skúmali katalytické vlastnosti tenkých vrstiev zmesných oxidov *Ce-Sn-O*, deponovaných na kremíkových substrátoch metódou magnetrónového naprašovania. Reaktivita vzoriek bola meraná na prototypy mikroreaktora, umožňujúcom kontrolovať teplotu a zloženie plynov. Samotné tenké vrstvy zmesných oxidov boli naprašované pri rôznych teplotách kremíkového substrátu, čo malo vplyv na štruktúru výslednej vrstvy a taktiež na študované katalytické vlastnosti. Fyzikálno - chemické vlastnosti takto pripravených tenkých vrstiev, boli skúmané metódami povrchovej analýzy, konkrétne röntgenovou difrakčnou analýzou (XRD), fotoelektrónovou spektroskopiou (XPS) a rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM).

Kľúčové slová: magnetrónové naprašovanie, *Ce-Sn-O*, XRD, XPS, SEM

Title: Ionic catalysts for the environment

Author: Peter Kúš

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Abstract: In presented work we studied the catalytic characteristics of *Ce-Sn-O* mixed oxide thin layers, deposited on silicon substrates by magnetron sputtering method. Reactivity of prepared samples was measured on a prototype microreactor, enabling the control of temperature and the gas composition. The above mentioned mixed oxide thin films were sputtered at different temperatures of the silicon substrate, which affected the structure of the resultant layer as well as studied catalytic properties. Physico - chemical properties of thin films, prepared in this way were studied by surface analysis methods, namely X-ray diffraction analysis (XRD), photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: magnetron sputtering, *Ce-Sn-O*, XRD, XPS, SEM

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>1. Súčasný stav problematiky</b>	<b>3</b>
1.1. Ciele bakalárskej práce	5
<b>2. Použité experimentálne metódy</b>	<b>6</b>
2.1. Magnetronové naprašovanie	6
2.1.1. Princípy fungovania magnetronového naprašovania	7
2.2. Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	10
2.3. Energiovo - disperzná röntgenová spektroskopia (EDX)	11
2.4. Teplotne programovaná reakcia za atmosferického tlaku (TPR)	12
2.5. Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)	12
2.6. Röntgenová difrakcia (XRD)	14
<b>3. Použitá aparatúra</b>	<b>16</b>
<b>4. Experimentálne prevedenie</b>	<b>19</b>
4.1. Výber vhodného substrátu	19
4.2. Príprava vrstiev $SnO_2$	20
4.3. Príprava vrstiev zmesných oxidov $Ce-Sn-O$	26
4.4. Katalytické vlastnosti vrstiev zmesných oxidov $Ce-Sn-O$	38
<b>5. Diskusia výsledkov</b>	<b>41</b>
<b>Doslov</b>	<b>43</b>
<b>Zoznam použitej literatúry</b>	<b>44</b>

## Úvod

V súčasnej dobe sa kladie stále väčší dôraz na výskum v oblasti obnoviteľných zdrojov energie. Pretrvávajúci trend v zdražovaní fosílnych palív, stále vyššie nároky na reguláciu emisií, ako aj aktuálne narastajúca vlna nesúhlasu s používaním jadrových elektrární sú len niektoré z mnohých dôvodov, prečo vedci po celom svete hľadajú ekologické, obnoviteľné alternatívy v energetickom priemysle.

Pod širokým pojmom obnoviteľných zdrojov energie si možno predstaviť okrem iného využívanie veternej, geotermálnej či momentálne veľmi často skloňovanej solárnej energie. Perspektívnym kandidátom v oblasti čistej energie je aj termonukleárna fúzia. Momentálne sa vo Francúzsku v rámci medzinárodného projektu ITER realizuje výstavba experimentálneho reaktora. Reálne využitie jadrovej fúzie k výrobe elektrickej energie je však zatiaľ podľa dostupných informácií technicky nerealizovateľné.

Oveľa súčasnejšou technológiou, použiteľnou v celej rade aplikácií, od vesmírnych raketoplánov, až po automobilový priemysel, sú palivové články. Táto technológia, ľudstvu známa už od roku 1838, je založená na elektrochemickej reakcii paliva a okysličovadla za následného vzniku elektrickej energie. Existuje niekoľko druhov palivových článkov, ktoré sa líšia použitím rôznych okysličovadiel a palív. Väčšina z nich má ale jednu spoločnú vlastnosť a tou je potreba spomínanú elektrochemickú reakciu katalyzovať. Vývoj nových účinnejších katalyzátorov pre palivové články, je preto v centre záujmu mnohých vedeckých skupín.

Okrem využitia v palivových článkoch, nachádzajú katalyticky aktívne povrchy uplatnenie aj v oblasti redukcie škodlivín a toxicity exhalátov v automobilovom priemysle. Znižovanie objemu kyslíčniku uhoľnatého a oxidov dusíka vo výfukových plynch, je jednou z hlavných priorít mnohých automobiliek, ktoré sa snažia splniť najprísnejšie Európske emisné normy.

Výskum a vývoj nových katalyticky aktívnych materiálov hrá významnú úlohu v zvýšení efektivity palivových článkov, v znižovaní emisií a v neposlednom rade aj v otázke ceny týchto katalyzátorov. Ukazuje sa totiž, že katióny vzácnych kovov, dispergované v nanoštruktúrnych oxidoch titanu, železa, cínu alebo céru, zvyšujú katalytické vlastnosti týchto systémov. Vzhľadom na vysokú cenu vzácnych kovov (zlato, platina, rhódium atď.) je dôležité optimalizáciou procesu prípravy

redukovať ich množstvo v takýchto tzv. iónových katalyzátoroch.

V súčasnosti je stredobodom záujmu mnohých vedeckých skupín výskum v oblasti zmesných oxidov rôznych kovov. Jedným z takýchto systémov je *Ce-Sn-O*, ktorý v podobe tenkých vrstiev vykazuje zaujímavé katalytické vlastnosti [1], tie môžu byť ovplyvňované dopovaním ďalšími kovmi, ako napr. *Au*, či *Pt*.

Obsahom predkladanej práce je určenie vplyvu teploty substrátu na výslednú štruktúru deponovanej tenkej vrstvy na báze zmesného oxidu céru a cínu (ktorý bude ďalej používaný ako perspektívny nosič katalyticky aktívnych kovov), pripravenú metódou magnetronového naprašovania. Táto vrstva môže slúžiť ako platforma pre palivový článok, či ako trojcestný katalyzátor na detoxikáciu výfukových plynov.

# 1. Súčasný stav problematiky

Na Katedře fyziky povrchů a plazmatu MFF UK v Praze sa skupina povrchov pod vedením Prof. Matolína dlhodobo venuje skúmaniu fyzikálnych vlastností katalyticky aktívnych štruktúr na báze oxidov rôznych kovov.

Keďže doposiaľ neexistuje spoľahlivá teória, ktorá by komplexne popisovala fyzikálne princípy fungovania určitých katalytických reakcií, zostáva výskum tejto oblasti v prevažne experimentálnej rovine. Vývoj nových perspektívnych heterogénnych katalyzátorov preto prebieha vo forme štúdia modelových systémov, kde je vytvorená dobre definovaná štruktúra a kontrolovanou zmenou konkrétneho parametra (napr. teplota substrátu pri depozícii) skúmame jej vplyv na modelový systém.

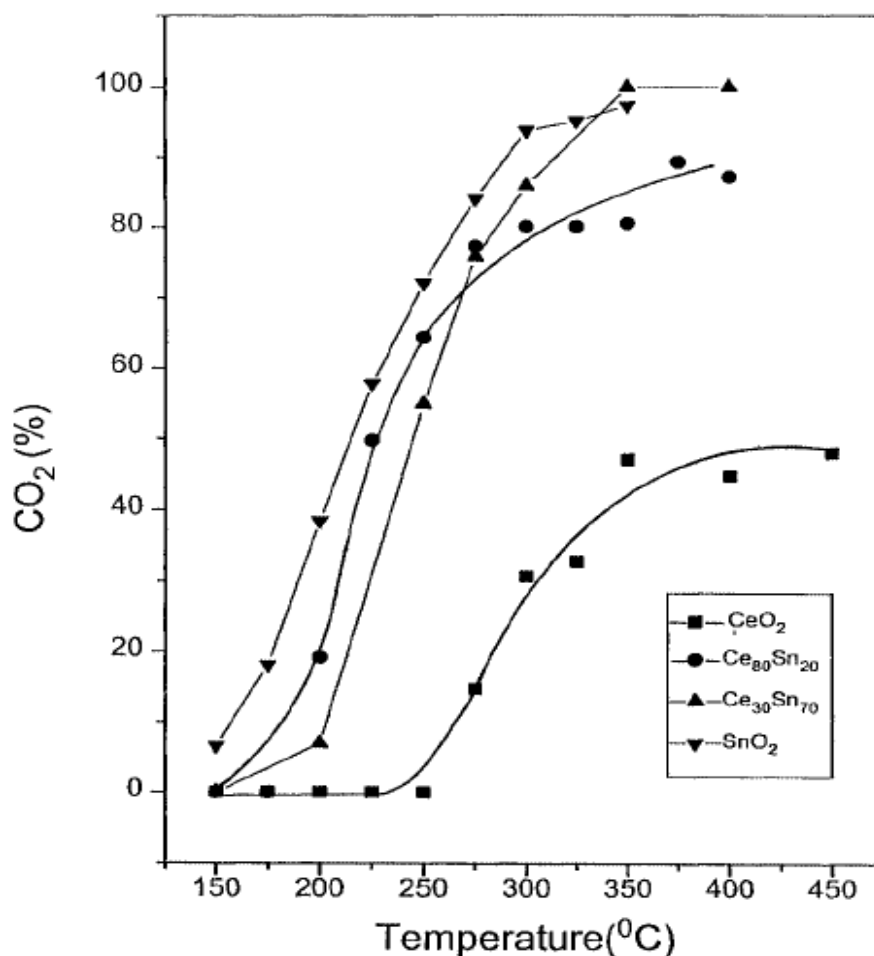
V poslednej dobe sa pozornosť skupiny upriamila predovšetkým na štúdium systémov zmesných oxidov na báze  $CeO_x$  a  $SnO_x$ . Takéto katalyzátory vykazujú oxidačné vlastnosti voči kysličníku uhoľnatému ( $CO$ ) a sú tak vhodným kandidátom na využitie v automobilovom priemysle, ako trojcestné katalyzátory na detoxikáciu exhalátov [2]. Využitie by našli aj v určitých typoch palivových článkov pri nízko-temperatúrnej oxidácii  $CO$  [3]. Ukazuje sa totiž, že zmesné oxidy  $Ce-Sn-O$  sú pri nízkych teplotách katalyticky aktívnejšie ako čisté katalyzátory  $SnO_2$ , či  $CeO_2$  [1,4,5,6] (viď. Obr 1.1.).

Tento jav možno vysvetliť znížením aktivačnej energie (a teda aj teploty) potrebnej pre priebeh reakcie, prítomnosťou kationov cínu vo vrstve  $CeO_2$ . Oxidácia na vrstve cér oxidu, čo je materiál, ktorý vyniká svojou schopnosťou viazať kyslík, je totiž spôsobená redukciou štvormocného céru  $Ce^{4+}$  v oxide  $CeO_2$  na trojmocný  $Ce^{3+}$  v oxide  $Ce_2O_3$ . Pri istej aktivačnej energii (konkrétnej teplote) prevezme adsorbovaná molekula  $CO$  jeden atóm kyslíka z oxidu  $CeO_2$  (kubická fluoritová kryštalická štruktúra), ktorý týmto procesom prejde do stavu  $Ce_2O_3$  (hexagonálna kryštalická štruktúra) a vzniknutá molekula kysličníka uhličitého  $CO_2$  desorbuje [7]. Jedná sa o vratnú reakciu, kde k reoxidácii  $Ce_2O_3$  dochádza v dôsledku prítomnosti kyslíka v okolitej atmosfére [8]. Ukazuje sa, že prítomnosť cínu v spomínaných zmesných oxidoch, oslabuje väzbu céru a kyslíka a znižuje tak aktivačnú energiu, nutnú na priebeh vyššie popísanej reakcie [9]. To má za následok zníženie prevádzkovej teploty katalyzátora.

Vplyv koncentrácie cínu vo vrstve na množstvo céru vo fáze  $Ce^{3+}$  je



študovaný napríklad v [10]. Z článku vyplýva, že pri vyššej koncentrácii cínu bola fáza trojmocného céru vo vrstve preukázateľne zastúpenejšia.



Obr. 1.1.: Množstvo  $CO_2$  vytvoreného na rôznych oxidoch, pri rôznych teplotách [1]

Cín s cérom vytvárajú niekoľko rôznych kovových zlúčenín ( $CeSn_3$ ,  $Ce_2Sn_3$ ,  $Ce_2Sn$ ), ktoré majú vyššie teploty topenia ako samostatné zložky [11]. V súvislosti s touto skutočnosťou sa rozoberal vplyv teploty substrátu na fázovú zmenu  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  a s tým spojenú oxidáciu  $Sn$ , pri napaňovaní cínu na vrstvu cér oxidu [7]. Ukázalo sa, že teplota vzorky nemá vplyv na schopnosť cínu čiastočne redukovať  $CeO_2$  (v rozsahu teplôt 120K až 520K), no ovplyvňuje to, do akej hĺbky oxidu céru samotný cín prenikne. Kým pri nízkych teplotách nebol cín schopný predifundovať do hlbších vrstiev a vytváral kovové prekrytie hornej vrstvy cér oxidu, pri vyšších teplotách bol cín naopak schopný penetrovať do hlbších vrstiev a oxidácia  $Sn$  spojená s redukciou  $CeO_2$  prebiehala v celom objeme tenkej vrstvy.

Zmesné oxidy *Ce-Sn-O* možno pripraviť viacerými technikami depozície. Podľa dostupnej odbornej literatúry však prevláda metóda naparovania [7], metóda RF (radio frequency) magnetronového naprašovania z keramického céru oxidového terča, čiastočne prekrytého cínovou fóliou [12] a metóda sol-gel [1].

### 1.1. Ciele bakalárskej práce

Hlavným cieľom predkladanej bakalárskej práce bolo zistiť mieru vplyvu zahrievania kremíkového substrátu pri príprave modelových vrstiev zmesných oxidov cínu a céru na katalytické vlastnosti takýchto systémov. Predpokladali sme, že zahrievanie substrátu, bude mať vplyv na kryštalickú štruktúru výslednej naprašenej vrstvy a bolo preto zaujímavé zistiť, či takáto zmena povrchovej štruktúry ovplyvňuje množstvo oxidovaného kysličníku uhličitého pri nízkych teplotách. Zmesné oxidy boli pripravené metódou simultánneho RF/DC (radio frequency/direct current) magnetronového naprašovania z keramického  $CeO_2$  terča a kovového *Sn* terča. Takto pripravené vzorky boli následne analyzované. Kryštalická štruktúra vrstiev bola meraná metódou XRD (röntgenová difrakcia) a pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek oxidov metódami XPS (fotoelektrónová spektroskopia) a EDX (energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia). Morfológiu vzoriek sme skúmali metódou SEM (rastrovacia elektrónová mikroskopia). Reakcia vzoriek bola meraná metódou TPR (teplotne programovaná reakcia).

Ciele práce možno pre úplnosť stručne zhrnúť do nasledovných bodov:

1. Zvládnuť reprodukovateľnú prípravu vrstvy  $SnO_2$  metódou DC reaktívneho magnetronového naprašovania z kovového *Sn* terča.
2. Zvládnuť reprodukovateľnú prípravu vrstvy zmesného oxidu *Ce-Sn-O* v správnom pomere céru a cínu metódou simultánneho reaktívneho RF/DC magnetronového naprašovania z keramického  $CeO_2$  a kovového *Sn* terča.
3. Určiť vplyv teploty kremíkového substrátu pri depozícii na výslednú štruktúru zmesného oxidu *Ce-Sn-O*.
4. Zmerať katalytické vlastnosti vzoriek zmesného oxidu *Ce-Sn-O* deponovaných pri rôznych teplotách kremíkového substrátu.
5. Nájsť súvis medzi štruktúrou zmesných oxidov a ich katalytickými vlastnosťami.

## 2. Použité experimentálne metódy

V rámci experimentálnej časti predkladanej práce sa najväčší dôraz kládol na zvládnutie prípravy tenkých vrstiev metódou magnetronového naprašovania (tomu zodpovedá aj rozsah popisu tejto metódy). Zároveň bolo potrebné pochopiť vplyv depozičných parametrov na zmenu výslednej štruktúry tenkých vrstiev. Na skúmanie kryštalickej štruktúry pripravených vrstiev sme použili metódu XRD. Morfológiu povrchu sme skúmali pomocou SEM, ktorého súčasťou je aj EDX. EDX sme využili na kvantitatívnu analýzu prvkov zastúpených v naprášenej vrstve. Pomerné zastúpenie prvkov vo vrstve sme získali tiež kvantitatívnou analýzou, ktorú sme realizovali metódou XPS. Prostredníctvom XPS sme približne určili aj chemický stav prvkov, z ktorých vrstva pozostáva. Katalytické vlastnosti naprášených vrstiev sme merali v mikroreaktore metódou TPR.

### 2.1. Magnetronové naprašovanie

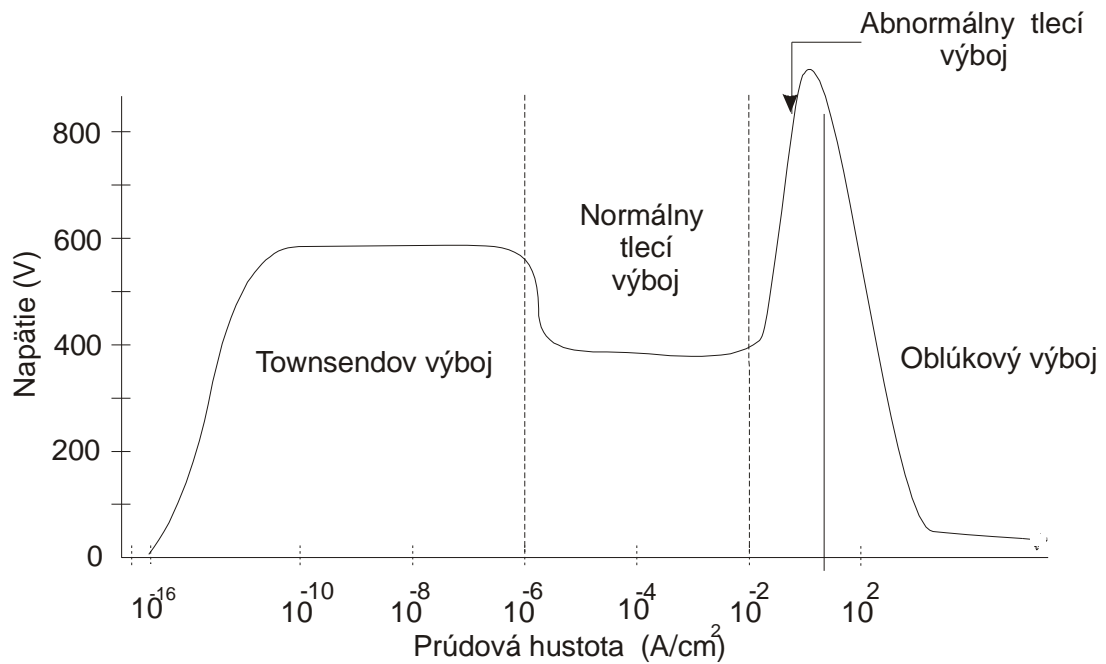
V tejto práci sme k depozičii tenkých vrstiev využívali metódu magnetronového naprašovania, ktorá patrí do kategórie tzv. physical vapour deposition (PVD) techník. Jedná sa o najrozšírenejšiu metódu z techník PVD, ktorá vyniká hlavne svojou univerzálnosťou. Výhody tejto metódy sú predovšetkým v jej vysokej depozičnej rýchlosti, výbornej adhézii naprášených vrstiev, schopnosti prípravy rozličných povrchových štruktúr, ako aj možnosti deponovať pri nižších teplotách, čo nachádza široké uplatnenie v oblasti aplikácií, kde je teplotná degradácia substrátu v dôsledku vysokej teploty nežiadúca.

Základom magnetronového naprašovania je prenos materiálu z terču na substrát, sprostredkovaný elektrickým tlecím výbojom, ktorý je ovplyvnený silným magnetickým poľom. Keďže za prítomnosti tlecieho výboja je v depozičnej komore generovaná plazma, radíme magnetronové naprašovanie do kategórie plazmatických techník depozičie. Princíp depozičného procesu je založený na vyrážaní atómov, či molekúl z terčového materiálu (katóda) v dôsledku vysoko energetického bombardovania jeho povrchu kladnými iónmi inertného (nosného), resp. reaktívneho plynu, ktoré vznikajú procesom ionizácie v tlecom výboji. Silné magnetické pole tvorené permanentnými magnetmi v hlavici magnetronu prispieva k

výraznému zvýšeniu ionizácie. Vyrazené častice terča - katódy následne kondenzujú na povrchu substrátov a vytvárajú tenkú vrstvu.

### 2.1.1. Princípy fungovania magnetronového naprašovania

Kľúčovým predpokladom, nutným k priebehu depozičného procesu je prítomnosť potenciálového spádu medzi anódou a katódou. Vzhľadom na to, že sú plyny pri normálnych podmienkach výbornými izolantami (merný odpor plynu je rádovo  $10^{14} \Omega m$  [13]) tečie medzi elektródami za prítomnosti malého napätia len nepatrný prúd. Tento zanedbateľný prúd vzniká v dôsledku toho, že v plyne je za každých podmienok prítomný istý počet iónov, ktoré vznikajú ako produkt prirodzenej ionizácie. Pri zvyšovaní napätia medzi elektródami prúd narastá až dosiahne nasýtený stav a pri ďalšom zvyšovaní napätia už jeho hodnota nenarastie. Hodnota tohto nasýteného prúdu je lineárnou funkciou počtu ionizovaných častíc. Ak je priložené napätie dostatočne veľké, urýchli ionizované častice na takú kinetickú energiu, že sú samé schopné prispievať k ionizácii. Katióny dopadajúce na katódu z nej vyrážajú sekundárne elektróny, ktoré po urýchlenní potenciálovým spádom ionizujú atómy plynu a teda zabezpečujú dostatočný počet nabitých častíc v plyne. Táto oblasť prúdovo - napät'ovej charakteristiky sa označuje, ako Townsendov výboj (vid'. Obr.2.1.1.1.). Pri zvyšovaní napätia medzi anódou a katódou dochádza spočiatku k pomalému a následne rýchlemu nárastu prúdu v dôsledku spomínanej sekundárnej ionizácie. Za vhodných napät'ových podmienok, tlaku plynu a vzdialenosti elektród potom nastane prieraz plynu. Po prieraze výboj prejde do oblasti tzv. normálneho tlecieho výboju a pozorujeme viditeľnú žiaru. Táto oblasť je z hľadiska aplikácií pre nás najdôležitejšia. Pri ďalšom zvyšovaní napätia normálny tlecí výboj prechádza do oblasti abnormálneho tlecieho výboja, kedy je hustota výkonu na povrchu katódy už značne vysoká a následne do oblúkového výboja, ktorý môže spôsobiť lokálnu deštrukciu terča.

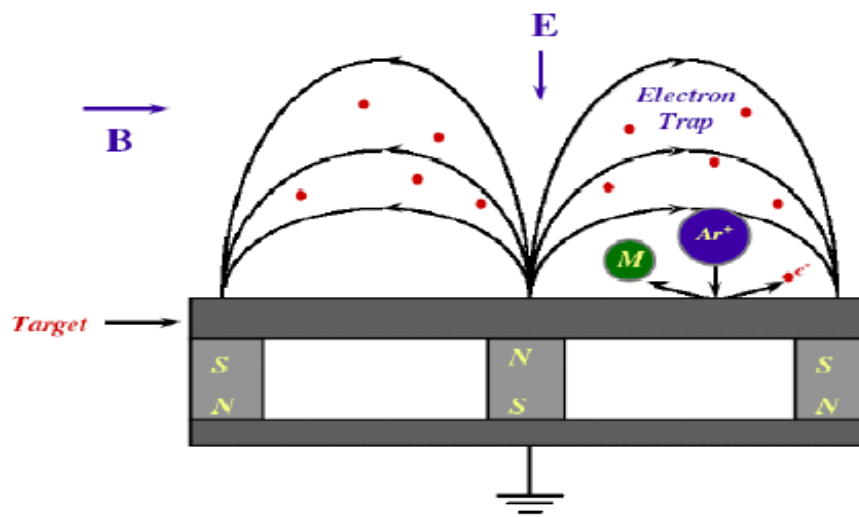


Obr.2.1.1.1.: Voltampérová charakteristika výboju v plyne za izobarických podmienok [14]

Magnetronové naprašovanie je modifikovaná metóda diódového naprašovania. Za účelom zvýšenia hustoty plazmy bol existujúci diódový systém doplnený o aplikáciu magnetického poľa (permanentné magnety resp. elektromagnety). Vektor magnetickej indukcie  $\vec{B}$  môže byť kolmý, ale aj rovnobežný s vektorom elektrickej intenzity  $\vec{E}$ . Takýmto spôsobom je možné ovplyvniť energiu iónov. V našom experimente bolo použitá konfigurácia, kde  $\vec{B} \perp \vec{E}$ . Magnetické pole vytvára tzv. magnetickú kľetku pre nabitú časticu, ktoré sa potom pôsobením Lorentzovej sily:

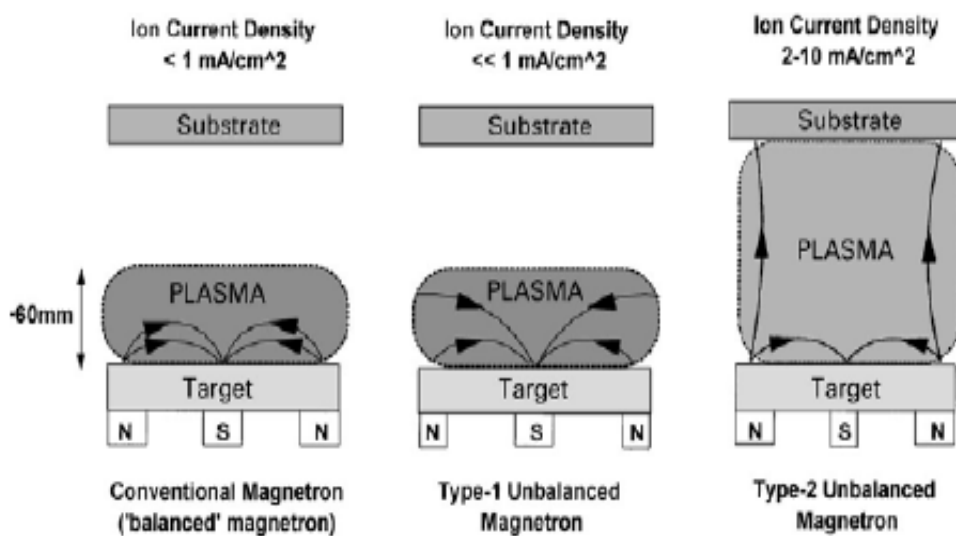
$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.1.1.1.)$$

(kde  $\vec{E}$  je elektrická intenzita,  $\vec{B}$  je magnetická indukcia,  $\vec{v}$  rýchlosť a  $q$  náboj ovplyvnenej častice) pohybujú po šroubovicovej trajektórii. To spôsobuje výrazné predĺženie dráhy elektrónov v prikatódovej oblasti. Schéma magnetronu je na Obr. 2.1.1.2.



Obr.2.1.1.2.: Zjednodušená schéma princípu magnetrónového naprašovania

Magnetrony môžeme podľa charakteru aplikovaného magnetického poľa rozdeliť do dvoch skupín. Vyvážené a nevyvážené magnetrony. Kým vyvážené magnetrony majú vnútorný a vonkajší magnet rovnaký, v prípade nevyvážených magnetronov je jeden z nich silnejší. Využíva sa predovšetkým konfigurácia, kde je silnejší vonkajší magnet, čo spôsobuje, že sa magnetické siločiaru úplne neuzavrujú a umožnia rozšírenie plazmy ďalej od katódy. Toto má za následok aj zmenu elektrických vlastností plazmy, najmä iónovej hustoty prúdu, čo je pri viacerých aplikáciách veľmi dôležitý parameter.



Obr.2.1.1.3.: Schémy vyváženého a nevyvážených magnetrónov [15]

Limitujúcim faktorom použitia DC (direct current) magnetrónu je existencia terča s vyhovujúcim odporom. Pokým je terč – katóda vysokoohmický je potrebné použiť metódu RF (radio frequency). V našom experimente bola na odprašovanie  $CeO_2$  použitá práve táto metóda.

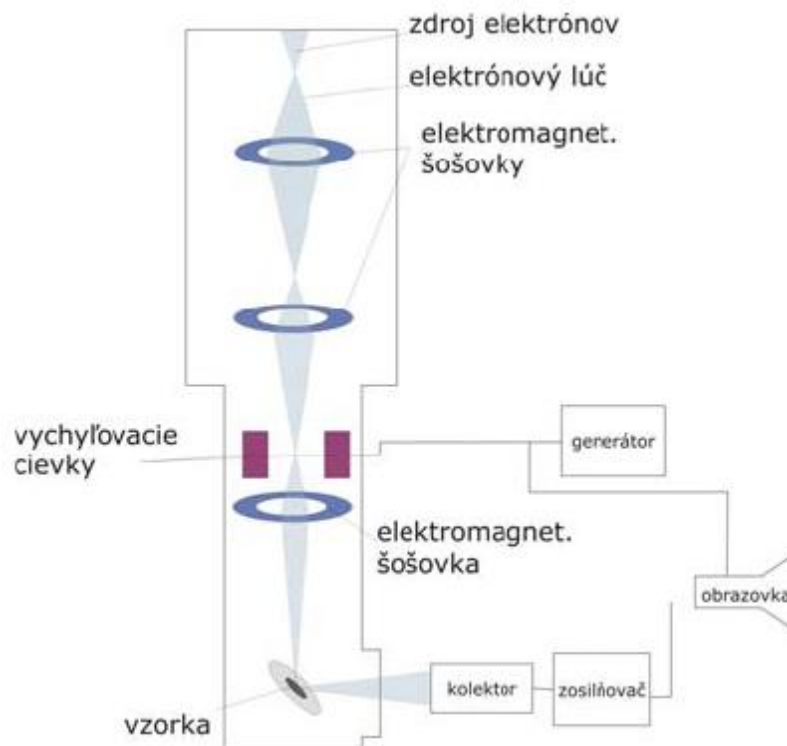
## 2.2. Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Rastrovací elektrónový mikroskop (Scanning electron microscope) je zariadenie na zobrazovanie a analýzu povrchov pevných látok. Funguje na princípe vytvárania obrazu zaostrením vysokoenergetického zväzku elektrónov na povrch skúmanej vzorky a následnej detekcie signálu, vzniknutého interakciou týchto elektrónov so vzorkou. Keďže je na rozdiel od optických mikroskopov využitý spomínaný elektrónový zväzok, ktorého vlnová dĺžka je výrazne kratšia, ako vlnová dĺžka viditeľného svetla, dosahuje SEM rozlíšenie v ráde jednotiek nanometrov.

Elektróny emitované katódou, na ktorej je vysoký negatívny potenciál, sú urýchľované kladným napätím na anóde a vytvárajú primárny zväzok. Ten je sériou elektromagnetických šošoviek ostro fokusovaný na povrch skúmanej vzorky. Pomocou vychyľovacích cievok je zaručené, že primárny zväzok prechádza (rastruje) po určenej oblasti. Elektróny primárneho zväzku, ktorých energia je v oblasti desiatok kilovoltov, dopadajú na povrch skúmanej látky a interagujú s ňou rôznymi spôsobmi. Dopadajúci primárny elektrón sa môže pri pružnom rozptyle odraziť a pod určitým uhlom vyletieť späť nad skúmanú vzorku. Týmto elektrónom hovoríme spätne odrazené elektróny. V inom prípade môže primárny elektrón vyraziť zo štruktúry skúmaného materiálu tzv. sekundárny elektrón. Energia sekundárnych elektrónov nepresahuje  $50eV$ . Za predpokladu, že primárny elektrón vyrazí sekundárny elektrón z hlbšieho orbitálu, prípadne excituje atóm vzorky, môžeme detekovať röntgenové žiarenie, vzniknuté prechodom štruktúrnych elektrónov na nižší stav.

Spätne odrazené elektróny, ako aj sekundárne elektróny, či charakteristické röntgenové žiarenie nesú istú informáciu o charaktere skúmanej vzorky. Kým detekcia sekundárnych elektrónov vypovedá o morfológii povrchu (šikmé plochy sa javia kontrastnejšie) a čiastočne chemickom zložení vzorky, spätne odrazené elektróny nám umožňujú skúmať orientáciu kryštálov látky. Analýza

charakteristického röntgenového žiarenia slúži na určenie konkrétnych prvkov zastúpených v skúmanej látke (viď. EDX).



Obr.2.2.1.: Schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) [16]

### 2.3. Energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia (EDX)

Energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) je analytická metóda umožňujúca zistiť chemické zloženie skúmanej oblasti. Často býva súčasťou SEM aparatury. Ako už názov naznačuje, táto metóda je založená na analýze charakteristického röntgenového žiarenia. To vznikne potom, čo elektróny z primárneho zväzku odovzdajú svoju energiu atómom s chýbajúcim elektrónom, tie sa excitujú do vyšších energetických hladín a následne deexcitujú do základných hladín, pričom vyžiaria ono röntgenové žiarenie. Charakteristické röntgenové žiarenie je špecifické pre každý jednotlivý prvok periodickej tabuľky. Analýzou diskrétného čiarového spektra charakteristického žiarenia je preto možné priradiť k nameraným píkom zodpovedajúci prvok a zistiť tak zloženie skúmanej



oblasti. Numerickými integrálnymi metódami je dokonca z plochy píkov možné určiť kvantitatívne zastúpenie jednotlivých prvkov v oblasti.

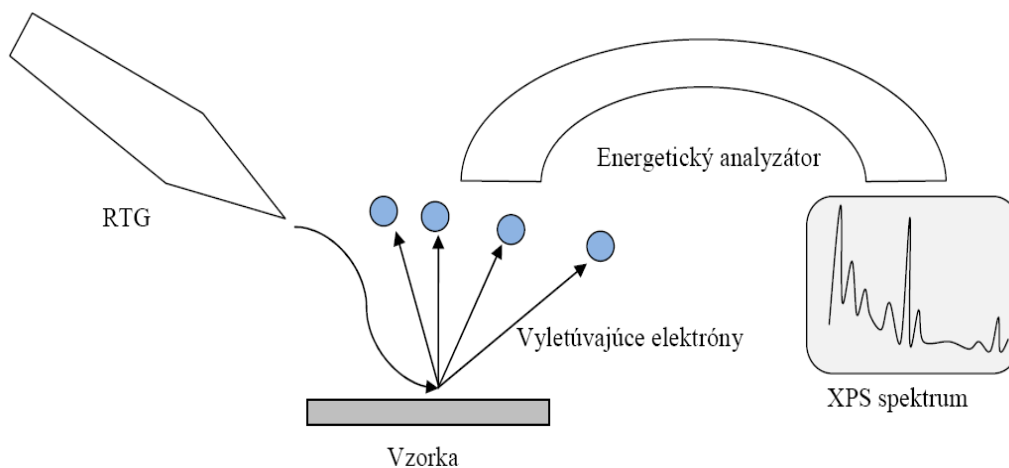
#### 2.4. Teplotne programovaná reakcia za atmosférického tlaku (TPR)

Metóda teplotne programovanej reakcie slúži na skúmanie katalytických vlastností aktívnych povrchov heterogénnych katalyzátorov pri atmosférickom tlaku v závislosti od meniacej sa teploty. Je založená na skutočnosti, že do blízkosti katalyzátoru je privádzaná plynná zmes reaktantov nemenného zloženia. Povrch katalyzátora - vzorky je vhodným spôsobom izolovaný od okolitej atmosféry, aby sa zamedzilo zmene zloženia reakčného plynu, s ktorým prichádza katalyzátor do kontaktu. Pod úchytom vzorky je umiestnené výhrevné odporové vinutie, ktoré plynule zvyšuje jej teplotu. Teplota vzorky je meraná termočlánkom. Informácie o teplote vzorky sú vyhodnocované programom, ktorý zabezpečuje vhodný príkon do výhrevného obvodu a umožňuje lineárne zvyšovanie teploty.

Samotné štúdium reaktivity je založené na meraní vzrastajúcej koncentrácie vznikajúcich produktov katalýzy (resp. na úbytku zložiek reakčného plynu, účastných v katalytickom procese) v závislosti od zmeny teploty. Toto meranie sa realizuje hmotnostnými spektrometrami. Množstvo produktov vo všeobecnosti závisí od celkového povrchu skúmaného systému, preto často nie je možné absolútne porovnávať namerané množstvo produktov, keďže nepoznáme aktívny povrch vzorky.

#### 2.5. Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (X-ray photoelectron spectroscopy) je povrchovo citlivá analytická metóda, schopná určiť prvkové zloženie a chemický stav skúmanej oblasti vzorky. Táto metóda je založená na meraní energetického spektra elektrónov, ktoré sú po dopade mäkkého röntgenového žiarenia v dôsledku fotoelektrického javu emitované z povrchu vzorky. Elektróny sú týmto mechanizmom emitované z hĺbky približne 0,5nm – 1,5nm.



Obr.2.5.1.: Zjednodušená schéma fungovania XPS

Vzťah medzi energiou primárneho zväzku röntgenového žiarenia  $h\nu$  (kde  $h$  je Planckova konštanta a  $\nu$  je frekvencia žiarenia) a nameranou kinetickou energiou emitovaného fotoelektrónu  $E_k$  má tvar:

$$h\nu = E_b + \phi + E_k \quad (2.5.1.)$$

Kde  $E_b$  je väzobná energia elektrónu pred emisiou a  $\phi$  je okalibrovaná výstupná práca analyzátoru. Keďže je rozloženie hladín charakteristické pre jednotlivé atómy, je možné na základe polohy spektrálnych píkov určiť prvkové zloženie skúmanej vrstvy. Intenzita píkov zodpovedá predovšetkým koncentrácii jednotlivých prvkov zastúpených vo vrstve a ich účinnému prierezu pri fotoionizácii.

Ako už bolo spomenuté vyššie, metóda XPS umožňuje do istej miery rozpoznávať tiež chemický stav, v ktorom sa nachádzajú prvky tvoriace vrstvu. Pri emisii fotoelektrónu po dopade primárneho žiarenia, vzniká v danom atóme vakancia, ktorá sa pre vyletujúci elektrón chová ako kladný náboj a spôsobuje jeho zbrzdzenie a teda aj zmenu jeho kinetickej energie. Vplyv vakancie je výrazne ovplyvnený ostatnými elektrónmi v systéme. Do akej miery sú tieto elektróny schopné vykompenzovať pôsobenie vakancie je dané práve chemickým stavom, v akom sa nachádzajú okolité atómy. Chemický stav prvkov vo vrstve je potom možné zmerať malým posunom píkov v spektre, čo súvisí práve so zmenou kinetickej energie fotoelektrónov vplyvom vakancie.

Metódou XPS sme schopní za istých podmienok určiť tiež pomer zastúpenia jednotlivých prvkov v skúmanej vrstve. Deje sa tak práve na základe spomínanej

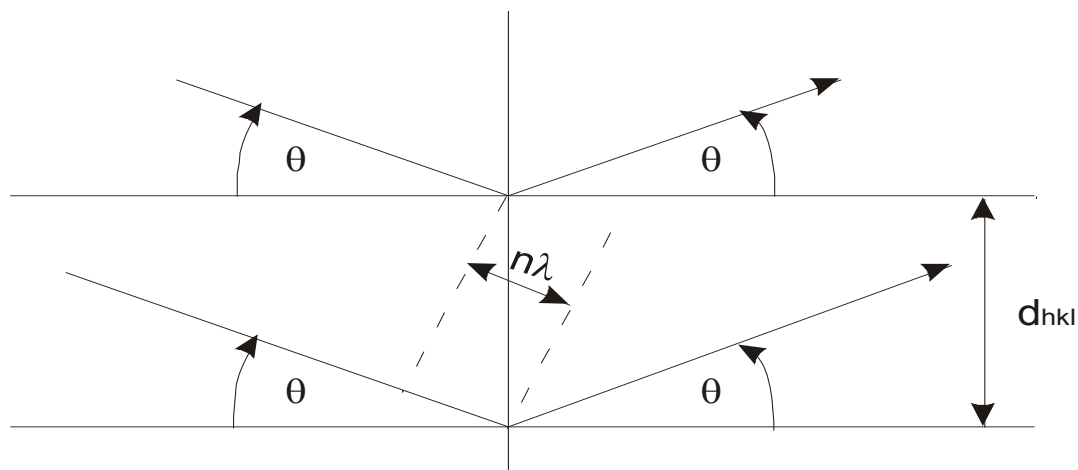
intenzity pík, po zohľadnení špecifickej hodnoty účinného prierezu fotoionizácie konkrétneho prvku.

## 2.6. Röntgenová difrakcia (XRD)

Metóda röntgenovej difrakcie (X-ray diffraction) sa prioritne používa na určenie kryštalickej štruktúry tuhých látok avšak môžeme ju použiť aj na určenie chemického zloženia, meranie vnútorných napätí, meranie veľkosti častíc a určovanie orientácie kryštálu alebo orientácií jednotlivých zložiek v polykryštalickej štruktúre. Pri röntgenovej difrakčnej analýze sa ožaruje analyzovaná vzorka röntgenovým žiarením s vlnovou dĺžkou obvykle  $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ . Žiarenie je rozptýľované najmä elektrónmi, keďže tie kmitajú vplyvom tohto žiarenia viac ako jadrá s veľkou hmotnosťou. Ku zloženiu rozptýleného žiarenia dochádza len pri splnení podmienok daných Braggovou rovnicou:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.6.1.)$$

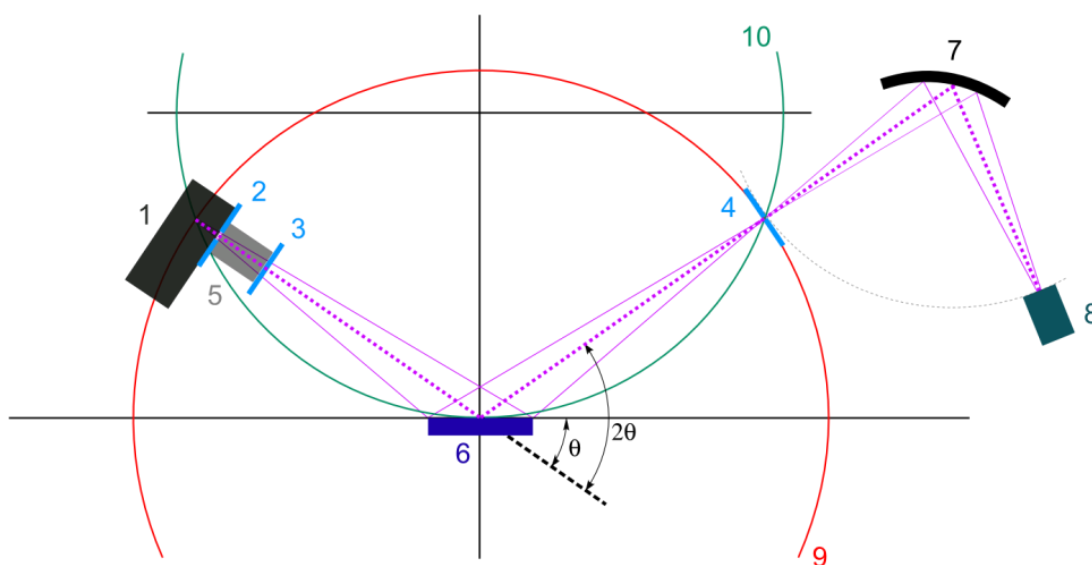
kde  $d_{hkl}$  je medzirovinná vzdialenosť rovín s Millerovými indexmi  $(hkl)$ ,  $\theta$  je uhol dopadu žiarenia na osnovu rovín  $(hkl)$ ,  $n$  je celé číslo (viď Obr.2.6.1.).



Obr.2.6.1.: K vysvetleniu Braggovej rovnice

Najbežnejšie používaným zariadením pre RTG analýzu polykryštalickej vrstiev je difraktometer v tzv. Braggovom-Brentanovom parafokusačnom usporiadaní. Žiarenie s vlnovou dĺžkou  $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$  vystupujúce z ohniska  $\text{Cu } K_{\alpha}$  RTG lampy je vymedzené štrbinou do mierne rozbiehavého zväzku, aby bola ožiarená čo najväčšia plocha vzorky. Vzorka je umiestnená do stredu goniometra, os goniometra leží v povrchovej rovine vzorky. Počas celého merania je povrch vzorky

rovnobežný s dotyčnicou fokusačnej kružnice. Táto geometria zaručuje, že žiarenie difraktované v rôznych častiach vzorky sa zbieha v bode, ktorý leží na fokusačnej kružnici a do ktorého je umiestnená detektorová štrbina. Zvyšuje sa tak intenzita žiarenia v jednotlivých difrakciách pri zachovaní veľmi dobrého uhlového rozlíšenia. Výsledkom je röntgenové difrakčné spektrum, kde na ose  $X$  je uhol, ktorý zvierajú myslená spojnice lampy a vzorky a spojnice vzorky a detektora a na ose  $Y$  je intenzita žiarenia rozptýleného na rovinách kolmých na substrát.

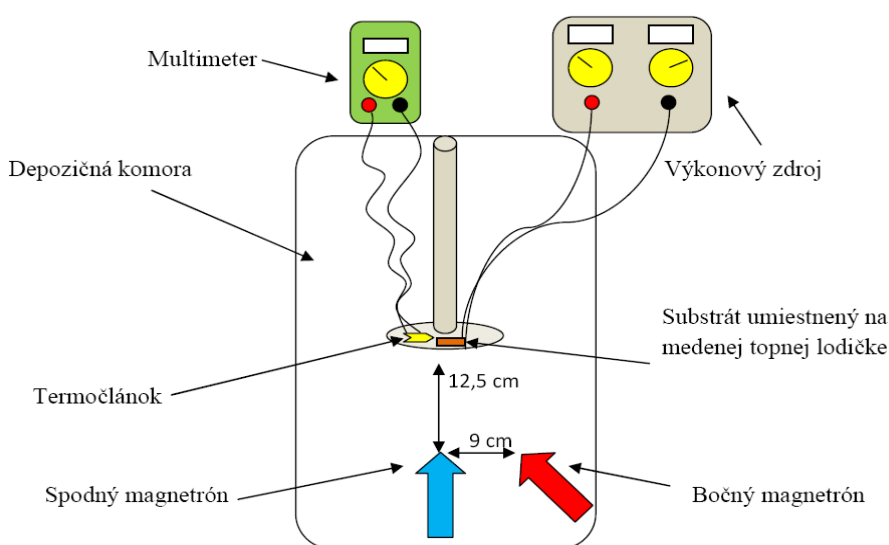


*Obr.2.6.2.: 1- RTG lampa, 2 3 4- clony, 5- Sollerova clona, 6- vzorka, 7- monochromátor, 8- detektor, 9- kružnica goniometra, 10- fokusačná kružnica*

Šírka difrakčných píkov závisí hlavne od typu prístroja, od konečnej veľkosti kryštálov a deformácií v mriežke. Zmena šírky píkov spôsobená prístrojom môže byť minimalizovaná vhodným nastavením prístroja a nakalibrovaním na referenčnú vzorku.

### 3. Použitá aparátúra

Všetky naprášené vrstvy boli pripravené vo vákuovej aparátúre obsahujúcej dva vyvážené magnetróny (spodný a bočný) schopné pracovať v režime DC, ako aj RF. Zdroje pre magnetróny sú od firmy Advanced Energy. Depozičná komora je čerpaná primárnou membránovou pumpou a sekundárnou turbomolekulárnou pumpou (obe od firmy Pfeiffer). Na ohrev substrátu počas procesu depozície sme používali medenú vyhrievaciu lodičku, ktorá bola vyhrievaná prostredníctvom odporového drôtu, pripojeného na laboratórny výkonový zdroj. Teplota bola kontrolovaná termočlánkom.



*Obr.3.1.: Schéma použitej depozičnej aparátúry*



*Obr.3.2.: Pohľad na depozičnú aparátúru*

Difrakčné spektrá sme merali pomocou XRD aparatury s generátorom IRIS4M a goniometrom URD 6.



*Obr.3.3.: XRD aparatura*

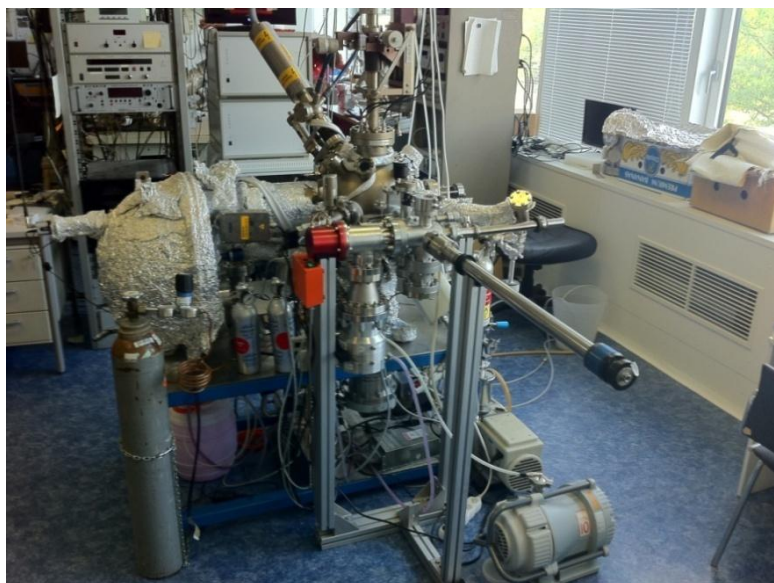
Použitý rastrovací elektrónový mikroskop je model MIRA I od firmy Tescan. Pripojený modul EDX je od firmy Bruker.



*Obr.3.4.: aparatura SEM*

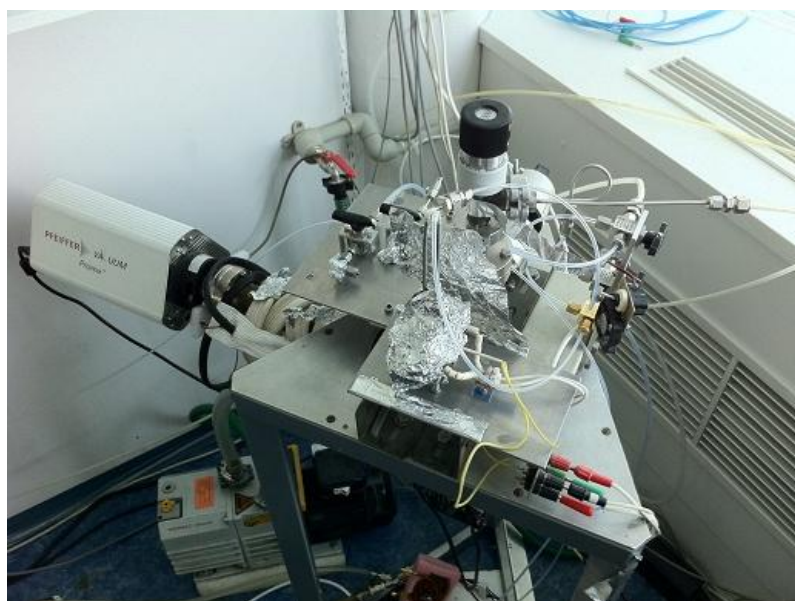


Analýza metódou fotoelektrónovej spektroskopie prebiehala na XPS aparátúre vybavenej röntgenkou s dvoma anódami (*Al*, *Mg*), *UV* lampou a hemisférickým analyzátorom s elektrostatickým poľom (všetko od firmy Specs). Hlavná komora je čerpaná primárnou scroll vývevou a sekundárnou turbomolekulárnou vývevou. Prípravná komora je čerpaná menšou turbomolekulárnou vývevou v spolupráci s rotačnou olejovou vývevou.



*Obr.3.5.: XPS aparátúra*

Katalytické vlastnosti skúmaných vrstiev sme merali na prototypu mikroreaktoru, vybavenom reguláciou teploty a zloženia plynov. Na detekciu plynov slúži kvadrupólový hmotnostný spektrometer od firmy Pfeiffer.



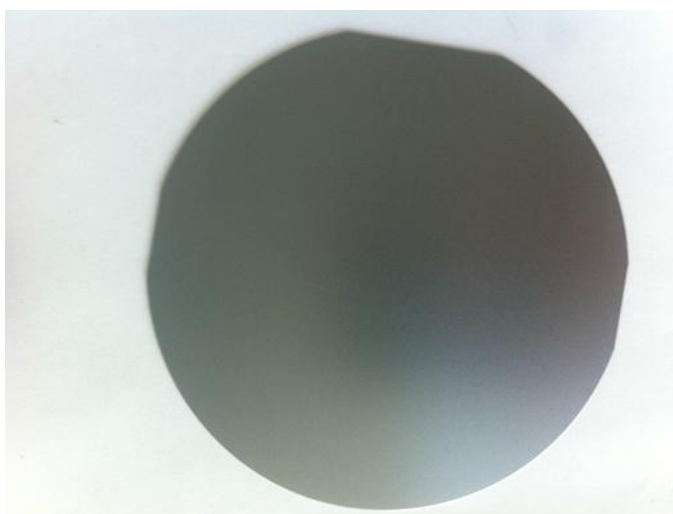
*Obr.3.6.: Prototyp mikroreaktoru na TPR*

## 4. Experimentálne prevedenie

### 4.1. Výber vhodného substrátu

Počas celého experimentu sme, ako substrát používali kremíkové doštičky s kryštalickou orientáciou (100). Pri výbere substrátu sa prihliadalo predovšetkým na skutočnosť, že je to bežne dostupný materiál, ktorý sa dá pomocou diamantového hrotu jednoducho upraviť do požadovaných rozmerov, ktoré vyhovujú úchytom analytických aparátúr. Kremík je dobrou voľbou aj preto, že sám o sebe nie je ani len slabým katalyzátorom reakcie oxidácie  $CO$ , čiže neovplyvňuje výsledky TPR z mikroreaktora. V minulosti sa totiž ukázalo, že napr. meď, resp. jej oxid  $CuO$  vykazuje oxidačné vlastnosti voči  $CO$  a je tak nevhodným substrátom pre štúdium modelových katalyzátorov v tejto oblasti [17]. Autor citovanej práce mal navyše podozrenie, že vrstva céru oxidu nevykazuje dostatočnú príľnavosť k medenej podložke.

Ďalším často používaným materiálom je uhlíková fólia, predovšetkým vtedy, keď sa ráta s neskoršou aplikáciou vrstvy na uhlíkové nanotrúbky (CNTs). No fólia je ľahko deformovateľná a pri presunoch z jednotlivých analytických zariadení je možné ju poškodiť. Kremík a aj vrstvy na ňom naprášené boli voči manipulácii oveľa odolnejšie. Výhodou  $Si$  podložiek je v neposlednom rade aj to, že po vyrytí tenkej ryhy pomocou diamantového hrotu, ich možno veľmi presne zlomiť a vzniknutý lom potom skúmať v aparátúre SEM a určiť napr. hrúbku deponovanej vrstvy.



*Obr.4.1.1.: Kremíková doštička, použitá v experimente (zrezanie okrajov podáva informáciu o kryštalickej orientácii)*



## 4.2. Príprava vrstiev $\text{SnO}_2$

V prvej fáze experimentu sme sa zamerali na štúdium rastu vrstiev samotného oxidu cínu. Problematikou depozície cínu oxidových vrstiev sa zaoberá množstvo vedeckých inštitúcií, nakoľko sa jedná o materiál nachádzajúci uplatnenie v širokej oblasti aplikácií. Okrem nami študovanej katalytickej aktivity a schopnosti znižovať aktivačnú energiu reakcii v zmesných oxidoch  $\text{Ce-Sn-O}$ , je cín oxid vhodný aj pre použitie v solárnych článkoch, plynových senzoroch, plochých obrazovkách, vodivých elektródach a rôznych iných elektronických zariadeniach [18].

V tomto experimente boli vrstvy  $\text{SnO}_2$  deponované metódou reaktívneho magnetronového naprašovania z kovového cínového terča v režime DC. Jednoduchšia je príprava vrstvy z keramického terča  $\text{SnO}_2$  metódou RF, no ako bolo už spomenuté vyššie, použitá aparátúra umožňuje síce naprašovať pomocou dvoch magnetronov, ale jeden z nich musí pracovať v režime DC.

Oproti naprašovaniu vrstvy cínu oxidu z keramického terča v režime RF má depozícia metódou DC výhodu vyššieho odprašovacieho výťažku. Na druhej strane pri príprave vrstiev metódou reaktívneho DC naprašovania vzniká problém s dosiahnutím presnej stechiometrie  $\text{SnO}_2$ , ak nie sú optimalizované všetky depozičné parametre [19]. Súdiac podľa dostupnej literatúry [20] by vrstvy v DC režime mali byť pripravované za prítomnosti relatívne vysokého množstva kyslíka (rádovo jednotky pascalov), čoby reaktívneho plynu. Ukazuje sa totiž, že cín má tendenciu ľahko sa redukovať z fázy  $\text{Sn}^{4+}$  do termodynamicky stabilnejšieho stavu  $\text{Sn}^{2+}$  [21]. Práve väčšie množstvo kyslíka v zmesi pracovnej atmosféry v spojení s vysokou teplotou substrátu je nutné na udržanie fázy  $\text{SnO}_2$ . Dôležitým parametrom vo veci prípravy stechiometrickej vrstvy  $\text{SnO}_2$  z kovového terča je tiež katódové napätie. Jeho hodnota by nemala byť príliš vysoká, nakoľko spôsobuje tvorbu oxidu cínu na povrchu terča, ako aj spätný resputtering (odprašovanie nadeponovaného materiálu na substráte) vznikajúcej vrstvy. V prípade naprašovania v čistej kyslíkovej atmosfére bola táto hranica odhadnutá na 350V – 375V [20]. Keďže náš experiment prebiehal v zmesnej atmosfére argónu a kyslíka nemôžeme sa na túto hodnotu v plnej miere spoľahnúť.

Okrem prípravy  $\text{SnO}_2$  v čistej kyslíkovej atmosfére, boli v minulosti rozoberané tiež postupy prípravy v zmesných atmosférach  $\text{Ar:O}_2$ , ba dokonca  $\text{Ar:O}_2:\text{Freon}$  [18]. Napriek informáciám z dostupných publikácií je príprava vrstiev

na konkrétnej pracovnej aparatúre vždy špecifická. Okrem spomenutých faktorov hrá veľkú rolu v konečnej štruktúre deponovanej vrstvy aj vzdialenosť substrát-terč, plošný výkon magnetrónu, geometria usporiadania jednotlivých komponent v depozičnej komore a mnoho iných parametrov. Nie všetky je možné ľubovoľne (ak vôbec) meniť a preto treba reprodukovateľnú prípravu konkrétnych vrstiev väčšinou optimalizovať v závislosti od používanej aparatúry.

V rámci nášho experimentu boli vzorky pripravované v depozičnej komore, ktorá bola pred procesom naprašovania vyčerpaná na tlak  $9 \cdot 10^{-4} Pa$ . Depozícia vzoriek prebiehala v zmesnej atmosfére argónu a kyslíka v pomere (2: 1) v prospech argónu. Zdroj DC magnetrónu bol nastavený v tzv. „constant power“ móde, čo znamená, že výkon ostáva nemenný, no napätie a prúd sa môžu v závislosti od podmienok v komore meniť. Použitý bol dvojpalcový cínový terč s čistotou 99,999% od firmy Kurt J. Lesker Company. Naprašovanie Sn prebiehalo zo spodného magnetrónu.

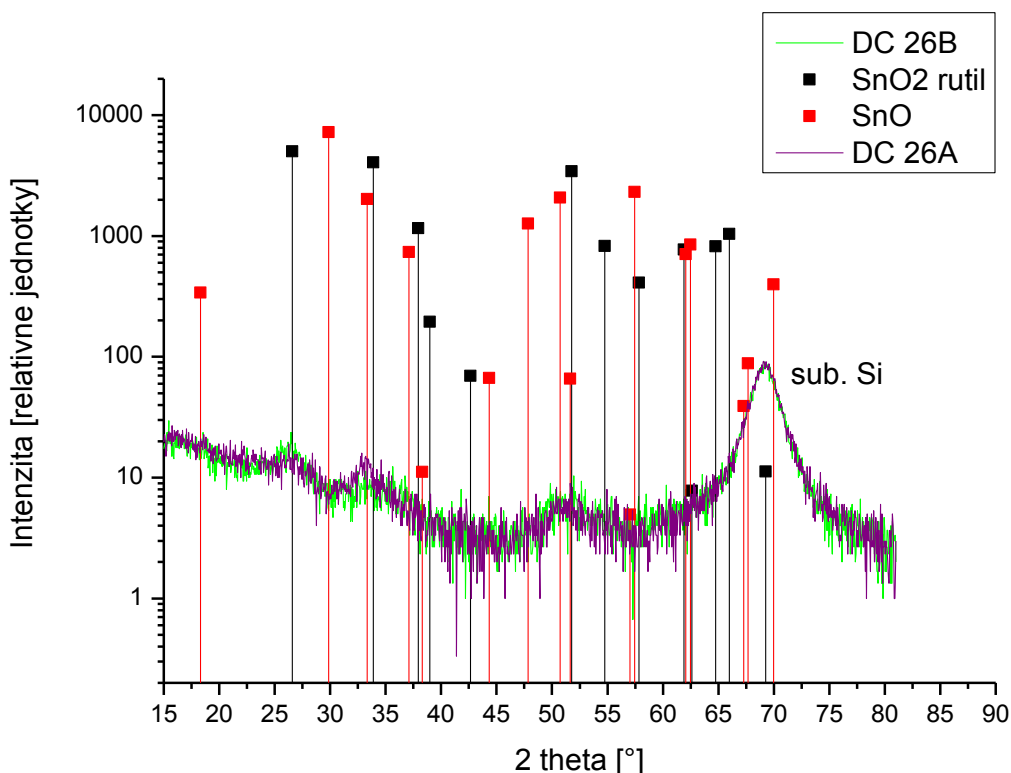
Po niekoľkých neúspešných pokusoch sa náznaky kryštalickej štruktúry oxidu cínu objavili na vzorkách označených, ako DC 26A a DC 26B. Depozičné parametre sú v Tab.4.2.1. a príslušné XRD spektrá na Obr.4.2.1.

Označenie	<u>DC 26A</u>	<u>DC 26B</u>
Tlak pri depozícii	$2 \cdot 10^{-1} Pa$	$2 \cdot 10^{-1} Pa$
Výkon	60W	120W
Napätie	344V	395V – 422V
Trvanie depozície	20min	20min
Teplota substrátu	Izbová teplota	Izbová teplota

Tab.4.2.1.: Depozičné parametre počas naprašovania vzoriek DC 26A a DC 26B

Ako vidieť v grafe, píky zodpovedajúce štruktúram SnO a SnO<sub>2</sub> rutil sú skutočne badateľné len v náznakoch, ak vôbec. Napriek tomu sa jednalo o prvé vzorky, ktoré vykazovali inú, ako amorfnú resp. nanokryštalickú štruktúru. Z grafu môžeme tiež usúdiť, že výkon pri naprašovaní týchto vrstiev nemal zásadný vplyv na kryštalickú štruktúru. Vyšší výkon mal za následok akurát väčšiu hrúbku výslednej

vrstvy. V ďalších experimentoch preto nebol dôvod prekračovať hranicu  $50W - 60W$ . Ako bolo už spomenuté vyššie, dôležitým parametrom pri príprave vrstiev je aj katódové napätie, ktorého hodnota by mala byť v prípade depozície cín oxidu čo najmenšia. Pri vyšších výkonoch zdroja však napätie rástlo a navyše nemalo stabilný charakter.



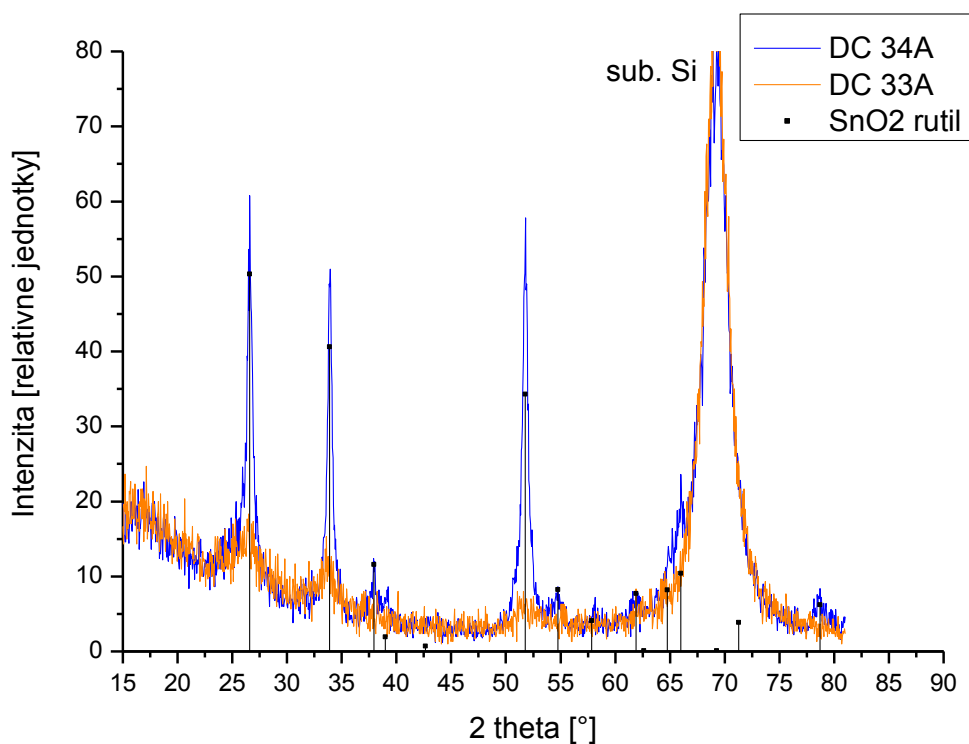
Obr.4.2.1: XRD spektrum vzoriek s označením DC 26A, DC 26B.

Pri príprave nasledujúcich vzoriek sme zúročili poznatky získané pri depozícii vrstiev zo série 26. Výkon zdroja sme nastavili na hodnotu  $50W$  a korekciou tlaku v depozičnej komore sme sa snažili nájsť minimum katódového napätia. Ukázalo sa, že hodnota napätia je minimálna pri tlaku  $1,2 Pa$  a pohybuje sa niekde medzi  $270V$  až  $290V$ .

Vzorku DC 33A sme deponovali pri izbovej teplote, kým vzorka DC 34A bola posadená na medenú vyhrievaciu lodičku a vyhriata na  $300^{\circ}C$ . Práve vysoká teplota by mala zabezpečiť tvorbu menej termodynamicky stabilnej fázy  $SnO_2$ . Ako sa neskôr ukázalo, obe vzorky vykazovali rutilovú štruktúru  $SnO_2$  a zvýšená teplota kremíkového substrátu skutočne prispela k zlepšeniu stechiometrie. Depozičné parametre sú v Tab.4.2.2. a príslušné XRD spektrá na Obr.4.2.2.

Označenie	DC 33A	DC 34A
Tlak pri depozícii	1,2Pa	1,2Pa
Výkon	50W	50W
Napätie	290V	283V
Trvanie depozície	25min	25min
Teplota substrátu	Izbová teplota	300°C

Tab.4.2.2.: Depozičné parametre počas naprašovania vzoriek DC 33A a DC 34A

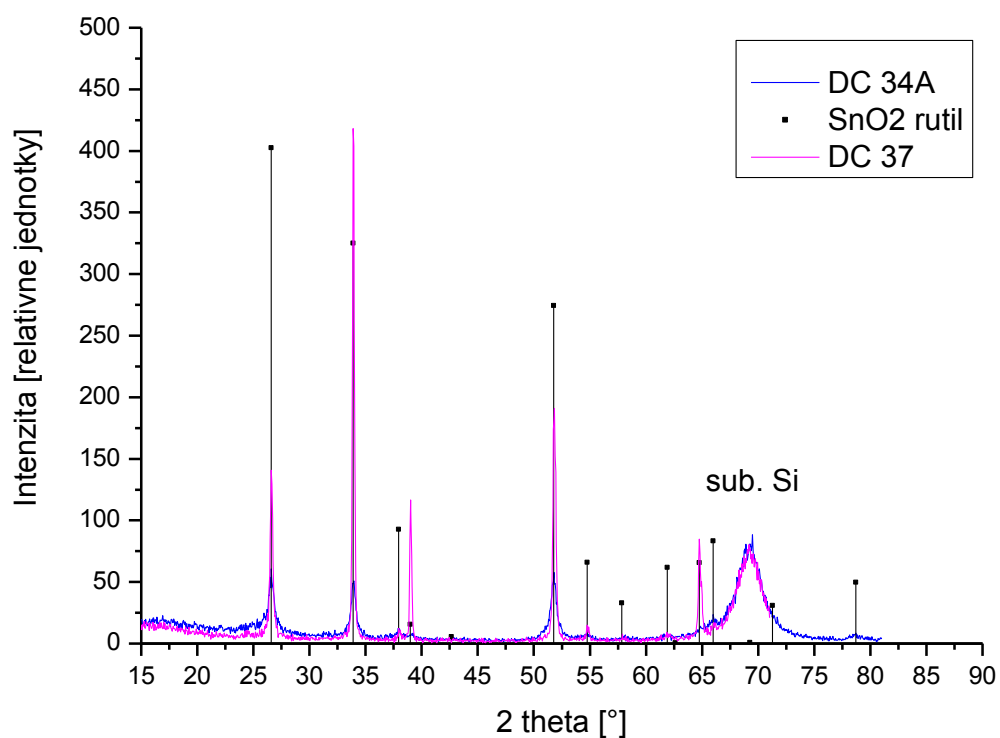


Obr.4.2.2.: XRD spektrum vzoriek s označením DC 33A, DC 34A.

Z grafu je zrejmé, že teplota substrátu má skutočne značný vplyv na kryštalickú štruktúru deponovanej vrstvy. Aby sme zistili, či dokážeme kryštalickú štruktúru  $\text{SnO}_2$  ešte zlepšiť, pripravili sme vzorku DC 37. Tá bola deponovaná pri teplote substrátu 500°C, čo predstavovalo výhrevné maximum, ktoré sme boli schopní s použitou aparátúrou dosiahnuť. Parametre prípravy sú v Tab.4.2.3. a XRD spektrá na Obr.4.2.3.

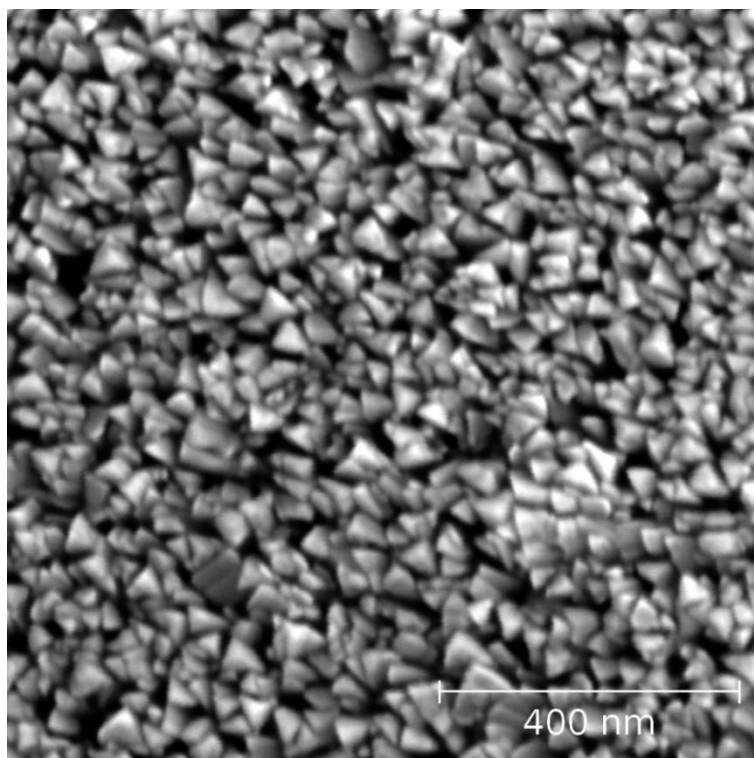
Označenie	<u>DC 37</u>
Tlak pri depozícii	1,2Pa
Výkon	50W
Napätie	273V – 277V
Trvanie depozície	60min
Teplota substrátu	500°C

Tab.4.2.3.: Depozičné parametre počas naprašovania vzorky DC 37



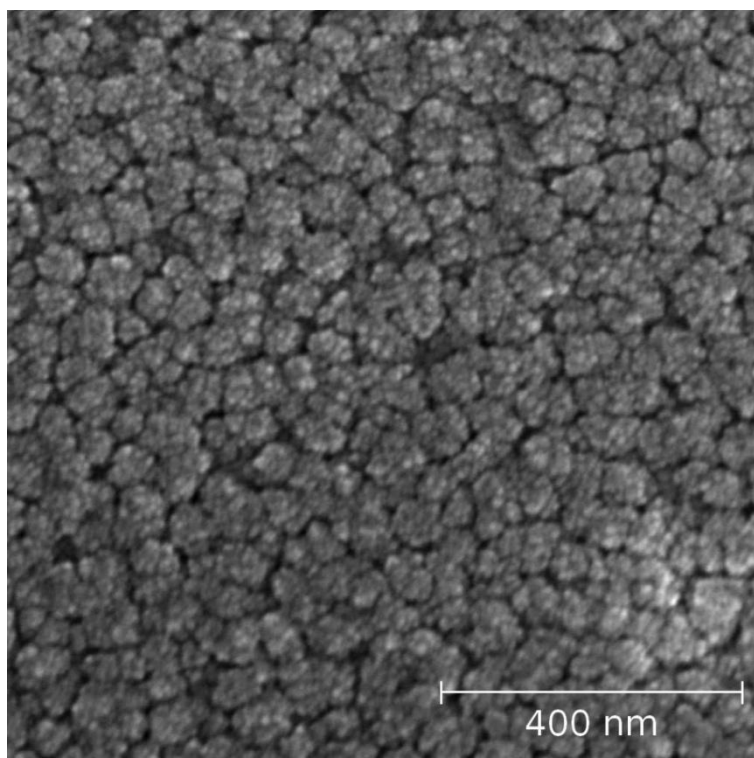
Obr.4.2.3.: XRD spektrum vzoriek s označením DC 34A a DC 37

Vzorka DC 37 sa ukázala byť najlepšou, čo sa týka kryštalickej štruktúry cín oxidu.



*Obr.4.2.4.: Snímka povrchu vzorky DC 37 zo SEM*

Pre porovnanie vzorka DC 33A, ktorej kryštalickej štruktúry nebola tak výrazná



*Obr.4.2.5.: Snímka povrchu vzorky DC 33A zo SEM*

Pre úplnosť treba dodať, že v rámci experimentovania sa skúmal aj vplyv negatívneho napätového predpätia (v rozsahu od  $-25V$  až  $-50V$ ) aplikovaného na substrát. Tento parameter však nemal výraznejší vplyv na výslednú kryštalickú štruktúru deponovanej vrstvy.

Záverom môžeme skonštatovať, že sa nám podarilo pripraviť vrstvy  $SnO_2$  metódou reaktívneho DC magnetronového naprašovania a overili sme vplyv vybraných parametrov na formovanie výslednej štruktúry deponovaného systému. Tým sme splnili vytýčený cieľ č.1.

### 4.3. Príprava vrstiev zmesných oxidov $Ce-Sn-O$

Po zvládnutí prípravy vrstiev  $SnO_2$  sme sa začali venovať príprave vzoriek zmesných oxidov  $Ce-Sn-O$ . Naším cieľom bolo vytvorenie homogénnej hybridizovanej vrstvy, kde by silná interakcia medzi cínom a cérom vytvárala zlúčeniny  $Ce_xSn_y$ . Ako už bolo spomenuté, prítomnosť cínu vo vrstve je zodpovedná za zníženie aktivačnej energie katalytickej reakcie.

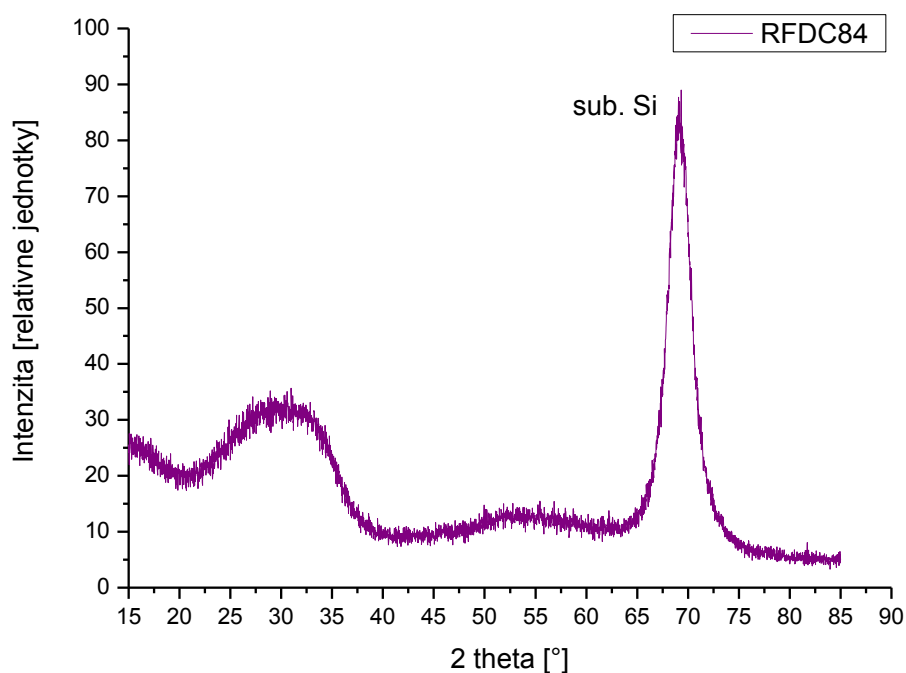
Vzhľadom na to, že sa vzorky pripravovali simultánnym naprašovaním z dvoch terčov, bolo nutné prispôbiť depozičný proces tak, aby bolo pomer cínu a céru vo vrstve aspoň rádovo rovnaký. Keďže je všeobecne známe, že odprašovací výťažok z keramických terčov je nižší, ako z kovových, bolo potrebné nastaviť výkon RF magnetronu vyšší, ako výkon DC magnetronu. Céer oxidová zložka zmesnej vrstvy bola odprašovaná z keramického dvojpalcového  $CeO_2$  terča s čistotou 99,99% od firmy Kurt J. Lesker Company. Rovnako, ako v prípade depozičie cín oxidových vrstiev sme depozičnú komoru najskôr predčerpali na tlak  $9 \cdot 10^{-4} Pa$ . Naprašovanie prebiehalo opäť v zmesnej atmosfére argónu a kyslíku, v pomere (2:1) v prospech argónu.

Pri príprave prvej série vzoriek (RFDC 84) sme vychádzali z poznatkov získaných pri depozičii vrstvy  $SnO_2$ , konkrétne série DC 33, ktorá bola deponovaná pri izbovej teplote substrátu. Keramický céer oxidový terč bol umiestnený na bočný magnetron, kým cínový ostal na pôvodnej pozícii (spodný magnetron). Parametre depozičného procesu sú v Tab.4.3.1. a príslušné XRD spektrá na Obr.4.3.1.

Označenie	<u>RFDC 84</u>
Tlak pri depozícii	1,2Pa
Výkon DC	50W
Napätie	270V
Výkon RF	100W
Trvanie depozície	60min
Teplota substrátu	Izbová teplota

Tab.4.3.1.: Depozičné parametre počas naprašovania vzorky RFDC 84

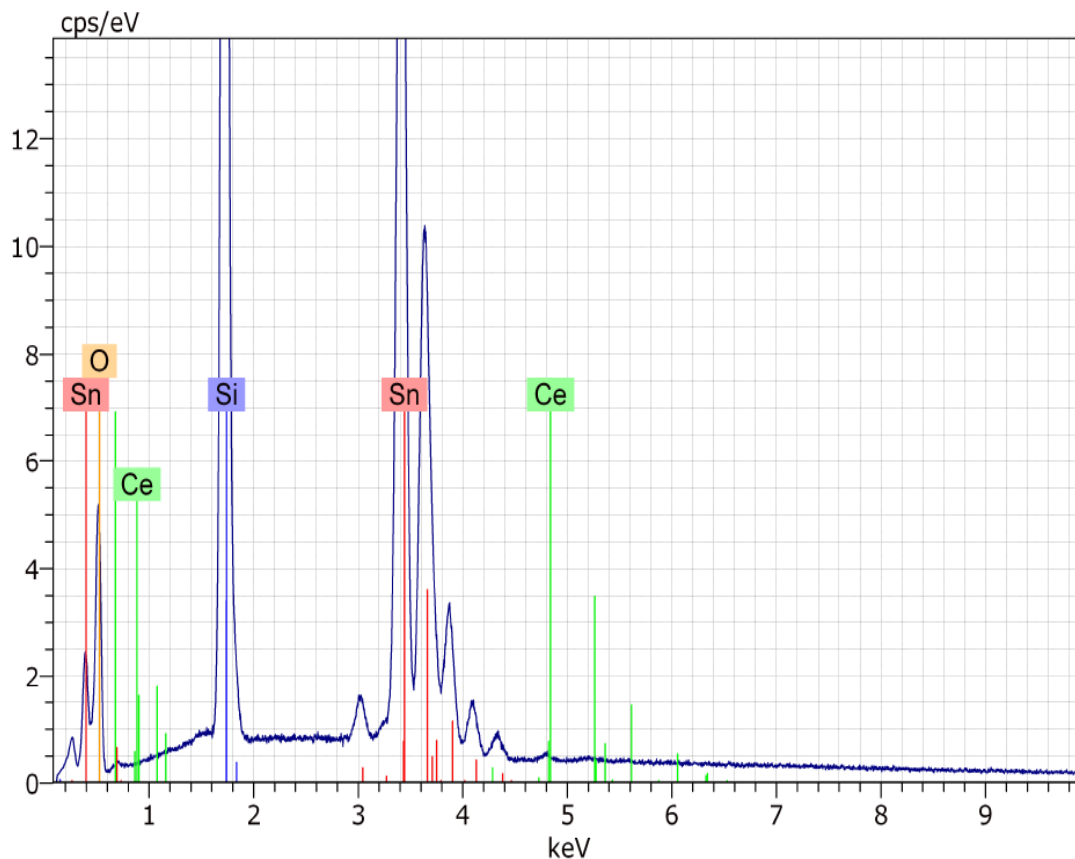
XRD analýza deponovanej vrstvy odhalila len amorfnú resp. nanokryštalickú štruktúru. Zo širokého hrebeňa v oblasti približne 20° až 35°, kde by sa mali nachádzať dva výrazné píky fázy  $\text{SnO}_2$  rutil, sa nedala vyčítať prakticky žiadna konkrétna informácia. Ani píky od fázy  $\text{CeO}_2$  neboli v spektre badateľné. Vzhľadom na to, že pri rovnakom tlaku a výkone DC magnetróna vykazovala vzorka DC 33A známky štruktúry cín oxidu, sa môžeme domnievať, že práve vplyv cín oxidovej komponenty vo vrstve RFDC 84 je zodpovedný za rozrušenie štruktúry  $\text{SnO}_2$ . Je možné, že práve široký pík v oblasti 20° až 35° v sebe zahŕňa nanokryštalické, nestechiometrické, zmesné štruktúry  $\text{Ce}_x\text{Sn}_y$ .



Obr.4.3.1.: XRD spektrum vzorky s označením RFDC 84

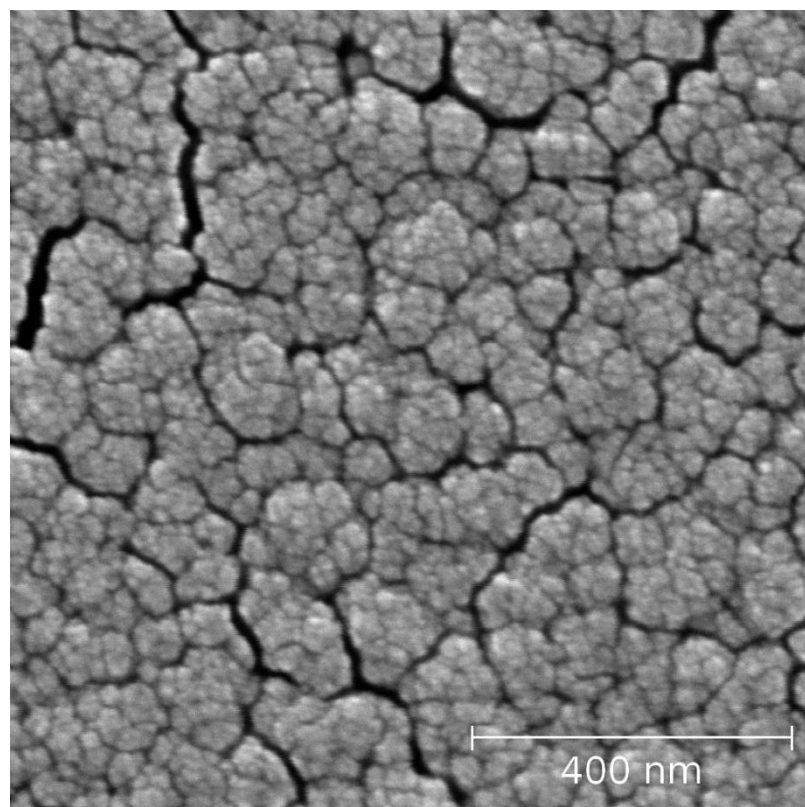


Vzorku RFDC 84 sme podrobili taktiež kvantitatívnej analýze na EDX. Tá ukázala zaujímavú skutočnosť, že atomárne zastúpenie céru vo vrstve je veľmi nízke. Pomer cínu k céru bol približne 106: 1.



Obr.4.3.2.: EDX analýza vzorky RFDC 84

Napriek tomu, že vzorka RFDC 84 obsahuje vo vrstve len malé množstvo céru, jej XRD spektrum je odlišné od spektra vrstvy DC 33A. Môžeme sa preto domnievať, že aj malý pomer céru k cínu vo vrstve, deponovanej pri izbovej teplote, spôsobuje pozorovateľné rozrušenie štruktúry  $SnO_2$ .



*Obr.4.3.3.: Snímka povrchu vzorky RFDC 84 zo SEM*

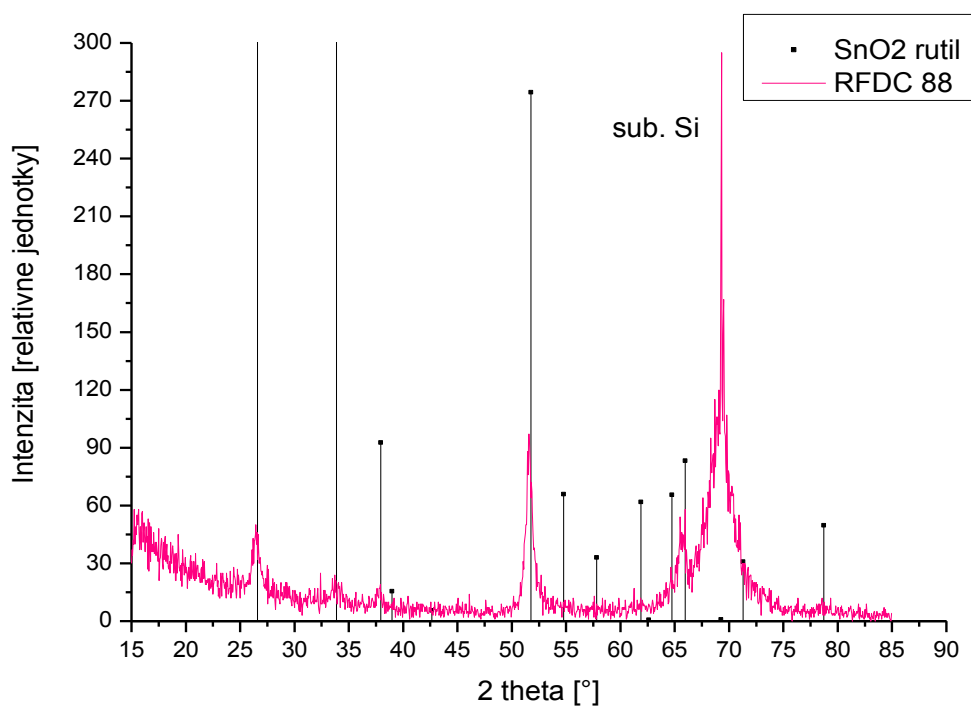
Pri príprave nasledujúcej vzorky RFDC 88 sme postupovali podobne, ako pri depozícii predchádzajúcej vrstvy RFDC 84. Jedinou zmenou bolo zvýšenie teploty kremíkového substrátu na hodnotu približne 300°C. Depozičné parametre nájdeme v Tab.4.3.2. a XRD spektrá na Obr.4.3.4.

Označenie	<u>RFDC 88</u>
Tlak pri depozícii	1,2Pa
Výkon DC	50W
Napätie	270V
Výkon RF	100W
Trvanie depozície	37min
Teplota substrátu	300°C

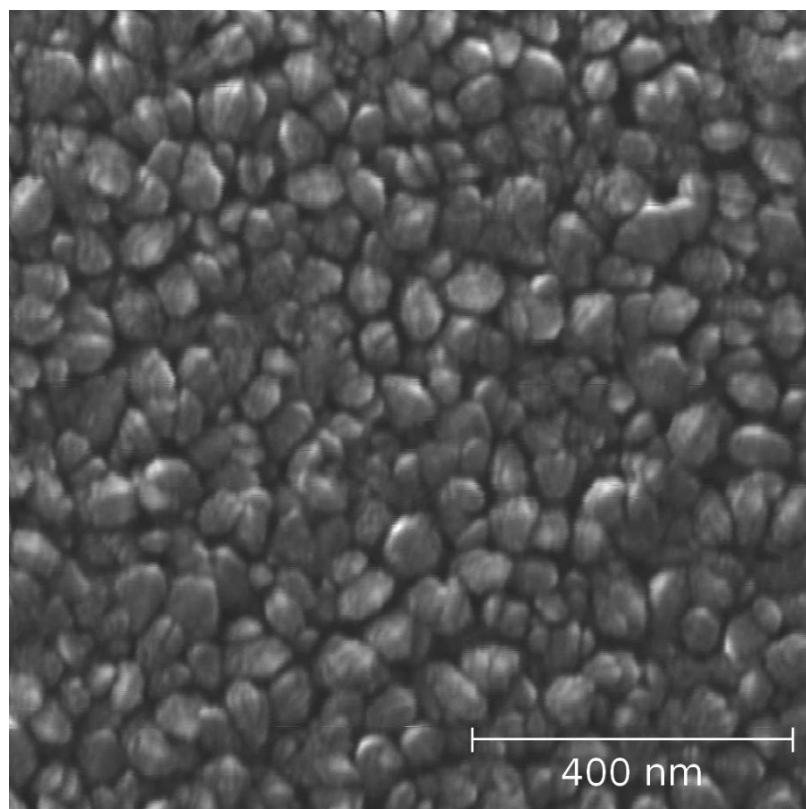
*Tab.4.3.2.: Depozičné parametre počas naprašovania vzorky RFDC 88*

V 37. minúte sa pretavil odporový drôt v odporovej lodičke. Depozícia bola v tomto momente prerušená, aby sa zamedzilo skresleniu výsledkov znížením teploty substrátu.

XRD analýza vzorky RFDC 88 odhalila zaujímavú skutočnosť. Naprášená vrstva mala jasnú štruktúru  $\text{SnO}_2$  bez najmenších stôp po akejkoľvek cérovej kryštalickej štruktúre. Spektrum je prakticky zhodné so spektrami vzoriek DC 34A a DC 37. Zmenu sme zaznamenali pri SEM analýze (vid'. Obr.4.3.5. a Obr.4.2.4.).



Obr.4.3.4.: XRD spektrum vzorky s označením RFDC 88



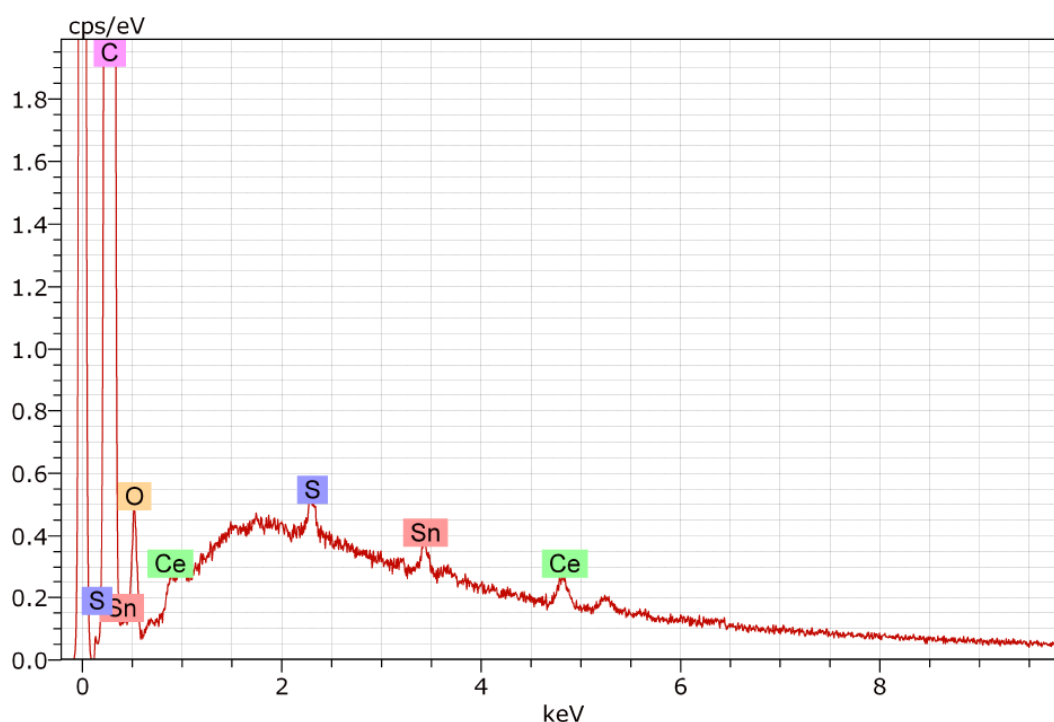
*Obr.4.3.5.: Snímka povrchu vzorky RFDC 88 zo SEM*

Vzhľadom na to, že našim cieľom bola príprava zmesnej vrstvy  $Ce-Sn-O$ , kde je prinajmenšom rádový pomer céru a cínu, pri naprašovaní nasledujúcich vzoriek bolo nutné zvýšiť atomárne zastúpenie céru v deponovanej štruktúre. Keďže zdroj RF magnetrónu nie je stavaný na dlhodobý chod pri výkone nad  $100W$  a tento výkon sa ukázal byť nedostatočný (viď. Obr.4.3.2.), bolo potrebné zmeniť usporiadanie terčov a magnetrónov v komore. DC zdroj sme pripojili k bočnému (vzdialenejšiemu) magnetrónu a RF zdroj sme pripevnili k spodnému (bližšiemu) magnetrónu. Následne sme naprášili niekoľko testovacích vzoriek, pri ktorých sme fixovali RF výkon spodného magnetrónu s cér oxidovým terčom na hodnote  $100W$  a výkon DC bočného magnetrónu sme pri každej ďalšej vzorke znížili. Vzorky sme potom podrobili kvantitatívnej analýze na EDX. Prvou sériou vzoriek, ktorá spĺňala podmienku rádového pomeru céru a cínu vo vrstve bola séria RFDC 91. Depozičné parametre nájdeme v nasledujúcej Tab.4.3.3. a XRD spektrá na Obr.4.3.7. a Obr.4.3.8.

Označenie	<u>RFDC 91</u>
Tlak pri depozícii	1,2Pa
Výkon DC	25W
Napätie	283V
Výkon RF	100W
Trvanie depozície	60min
Teplota substrátu	<i>Izbová teplota</i>

Tab.4.3.3.: Depozičné parametre počas naprašovania vzoriek zo série RFDC 91

Séria RFDC 91 obsahovala dve vzorky RFDC 91A deponované na kremíku a RFDC 91B deponované výnimočne na uhlíkovom papieri. Deponovať na uhlíkový papier sme sa rozhodli výlučne pre potreby kvantitatívnej analýzy. Ukázalo sa totiž, že program realizujúci analýzu má niekedy do istej miery problémy rozlišovať píky cínu a kremíku. Na uhlíkovom substráte túto komplikáciu nepozorujeme. Prostredníctvom EDX sme určili pomer céru ku cínu vo vrstve, ako 2: 1.



Obr.4.3.6.: EDX analýza vzorky RFDC 91B

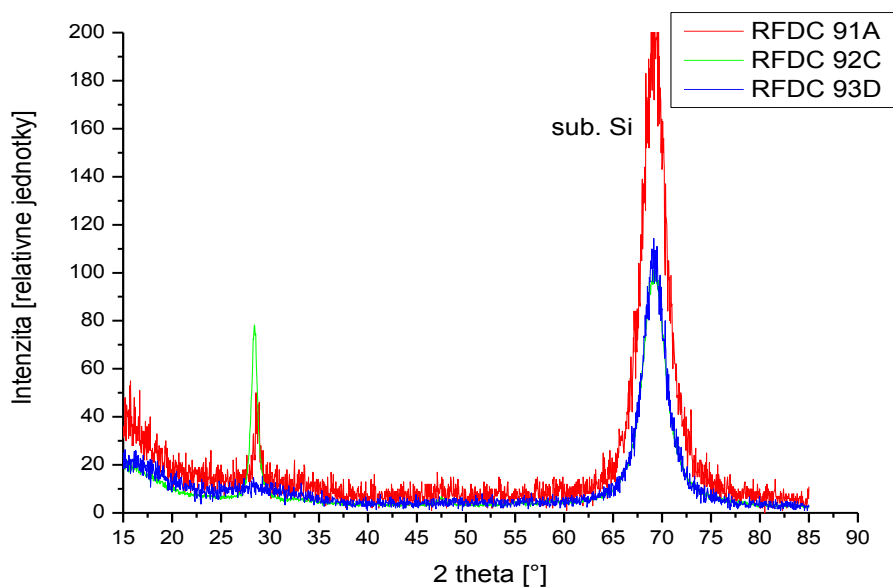
Po tom, čo sme úspešne pripravili vzorku zmesného oxidu v správnom pomere, začali sme experimentovať so zmenou teploty kremíkového substrátu

a skúmali sme jej vplyv na štruktúru týchto vrstiev. Ďalším našim krokom bola preto príprava vzoriek RFDC 92C a RFDC 93D, ktoré boli deponované pri rovnakých podmienkach ako séria RFDC 91 s výnimkou avizovanej zmeny teploty substrátu. Depozičné parametre oboch vzoriek sú v Tab.4.3.4., príslušné spektrá nájdeme na Obr.4.3.7., Obr.4.3.9. a Obr.4.3.10.

Označenie	<u>RFDC 92C</u>	<u>RFDC 93D</u>
Tlak pri depozícii	1,2Pa	1,2Pa
Výkon DC	25W	25W
Napätie	284V	284V
Výkon RF	100W	100W
Trvanie depozície	60min	60min
Teplota substrátu	250°C	500°C

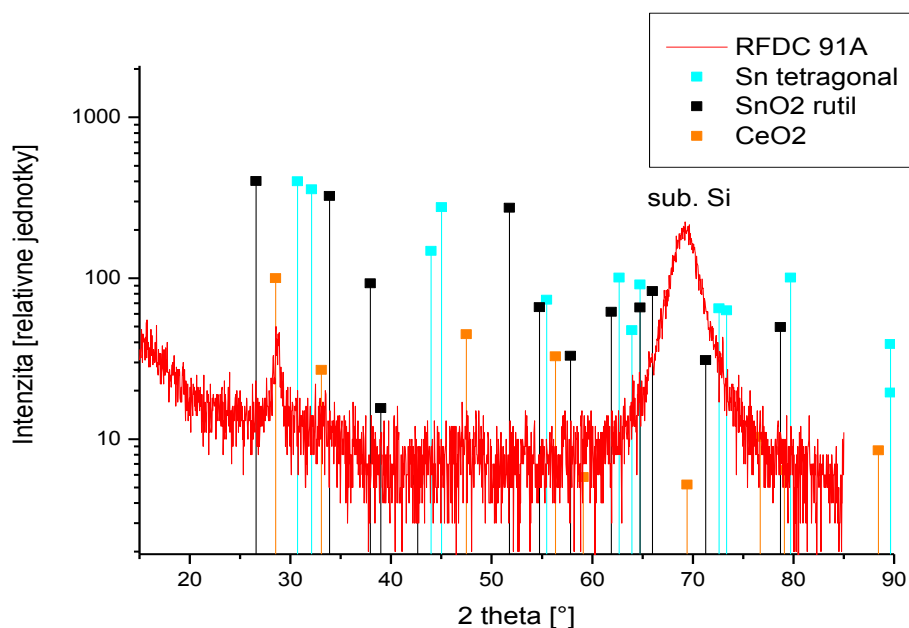
*Tab.4.3.4.: Depozičné parametre počas naprašovania vzoriek RFDC 92C a RFDC 93D*

Porovnaním XRD spektier vzoriek RFDC 91A, RFDC 92C a RFDC 93D (Obr.4.3.7.) sme zistili, že kým pri RFDC 91A a RFDC 92C rozoznávame jednoznačný pík prislúchajúci  $CeO_2$  v polohe  $28,55^\circ$ , pri RFDC 93D sa tento pík zreteľne vytráca.

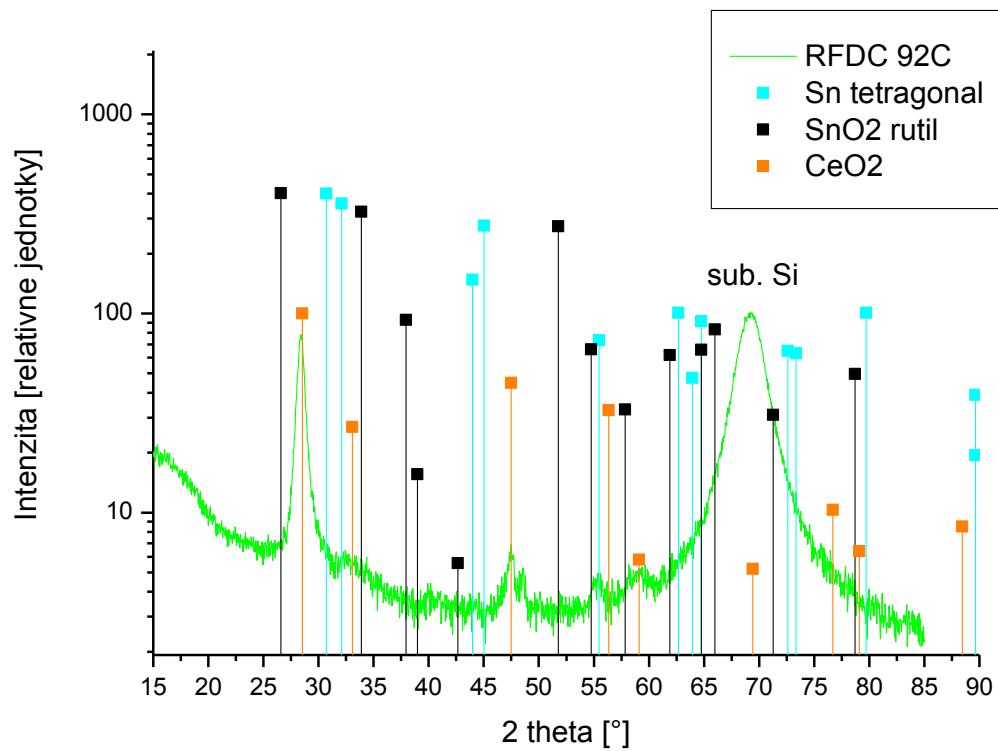


Obr.4.3.7.: Porovnanie difrakčných spektier vzoriek RFDC 91A, RFDC 92C a RFDC 93D

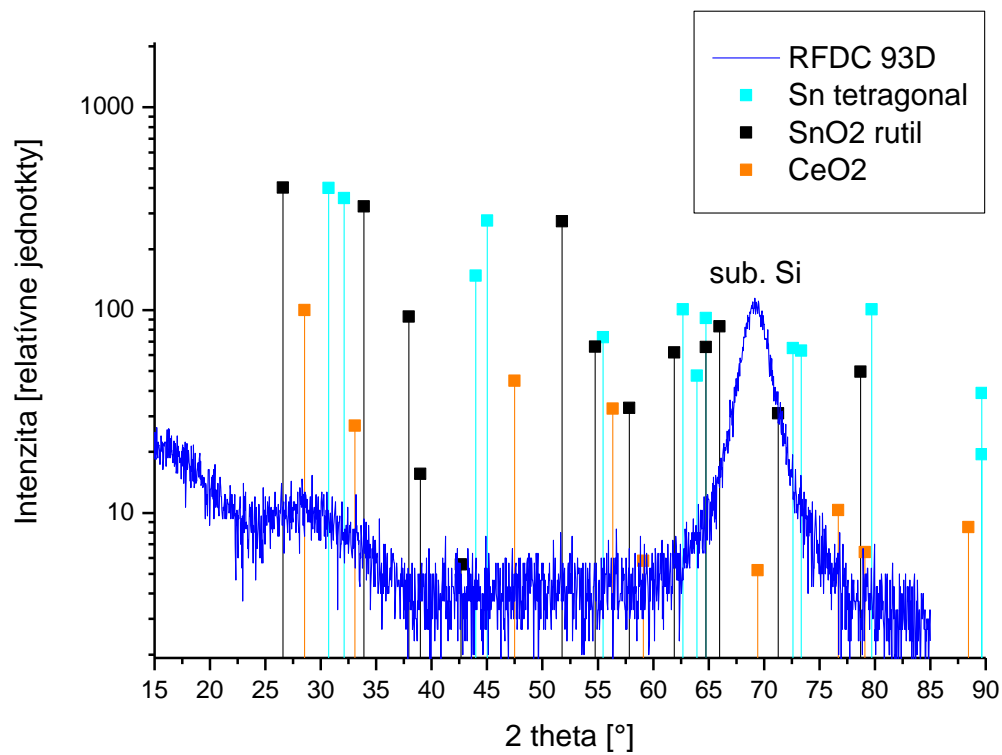
Podrobnejším skúmaním jednotlivých spektier sme len potvrdili predchádzajúce tvrdenie. Kým v spektrách RFDC 91A a RFDC 92C sme schopní rozoznať píky patriace  $CeO_2$  a náznaky píkov patriacich tetragonálnemu cínu a rutilovej fáze  $SnO_2$ , pri vzorke RFDC 93D sa píky smenšujú resp. strácajú. RFDC 93D má teda zo všetkých troch vzoriek najmenej kryštalickú štruktúru.



Obr.4.3.8.: XRD spektrum vzorky RFDC 91A



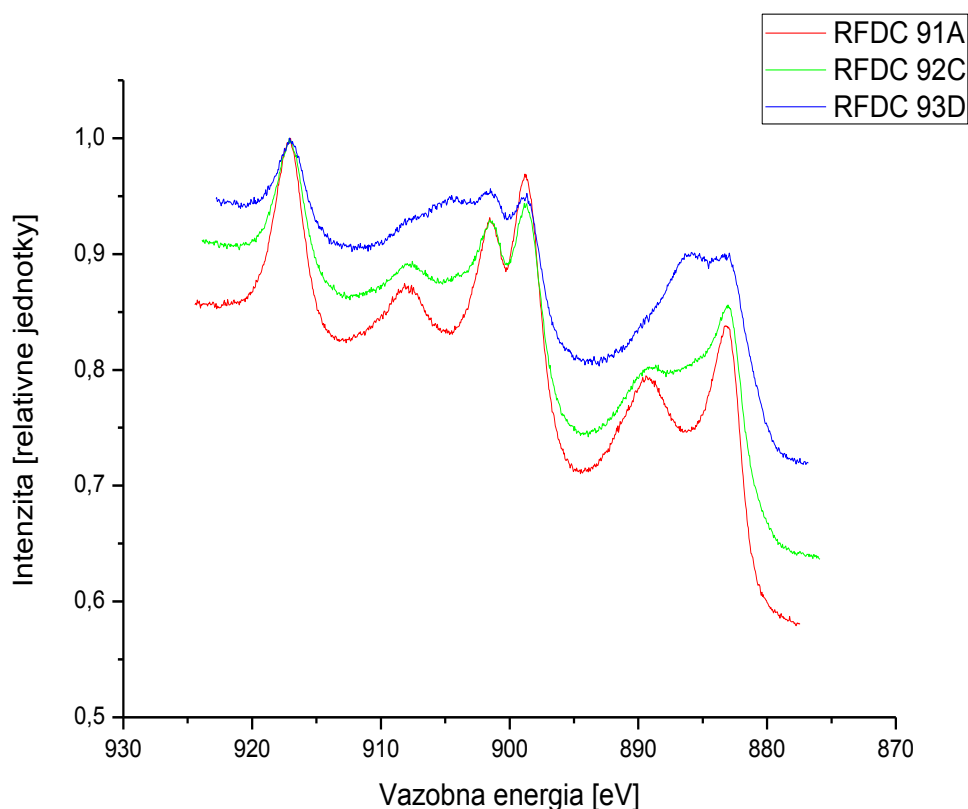
Obr.4.3.9.: XRD spektrum vzorky RFDC 92C



Obr.4.3.10.: XRD spektrum vzorky RFDC 93D



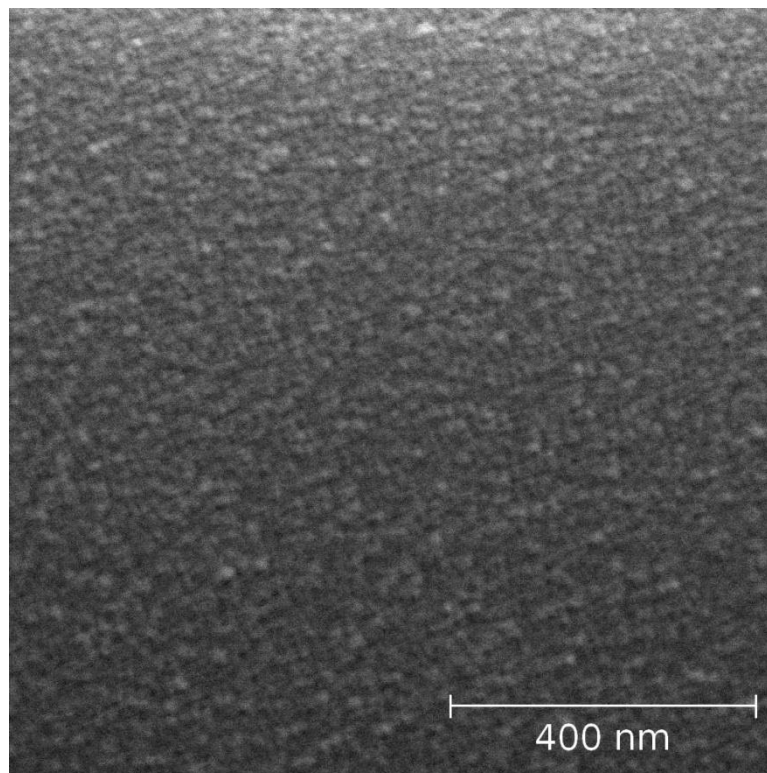
Aby sme sa presvedčili o tom, že cér oxidová zložka vrstvy má pri rôznych teplotách substrátu rôzny chemický stav, čo naznačuje aj porovnanie XRD spektier, uskutočnili sme na skúmaných vzorkách analýzu prostredníctvom fotoelektrónovej spektroskopie. Analýza (Obr.4.3.11.) potvrdila náš predpoklad, že štvormocný cér  $Ce^{4+}$  prítomný vo väzbe  $CeO_2$  sa vplyvom zvýšenia teploty substrátu redukoval, čo sa v spektre prejavuje postupným „zapĺňovaním“ údolí nachádzajúcich sa na energiách  $900eV$  a  $886eV$ .



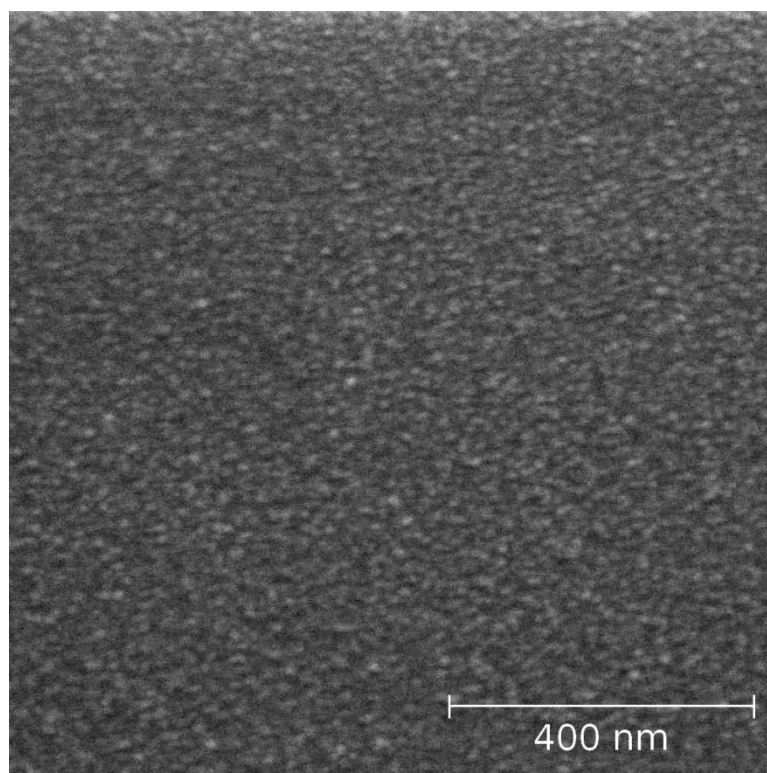
Obr.4.3.11.: XPS spektrum vzoriek RFDC 91A, RFDC 92C a RFDC 93D v oblasti  $Ce\ 3d$

Po preskúmaní chemického stavu céru vo vrstve sme pomocou XPS uskutočnili aj kvantitatívnu analýzu prvkov vo vrstve, aby sme overili výsledok z kvantitatívnej analýzy EDX. Ukázalo sa, že na všetkých troch vzorkách je pomer céru a cínu prakticky rovnaký a to približne 3:2. To je v rámci prijateľnej chyby v zhode s výsledkom z EDX.

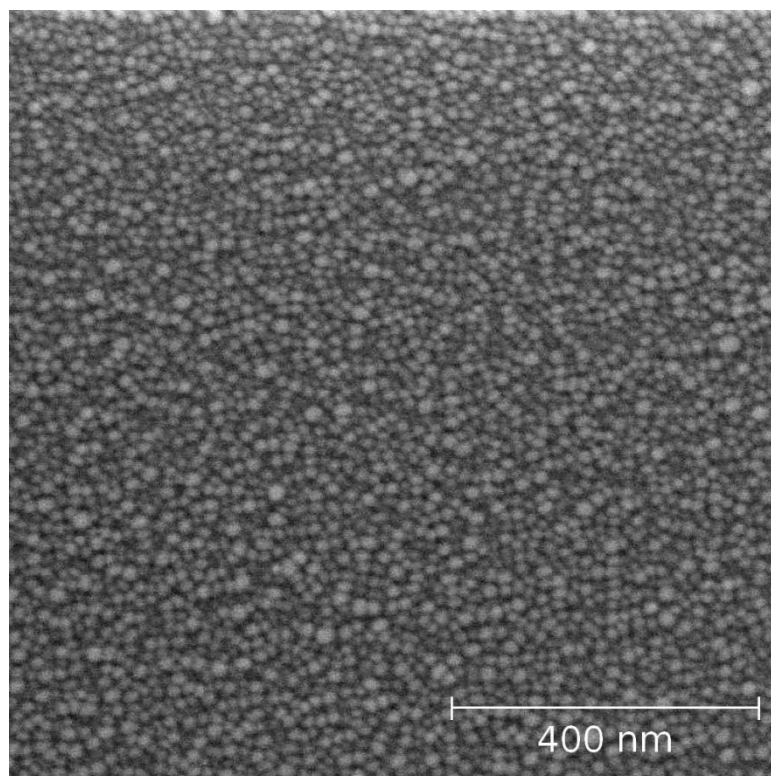
Morfológiu povrchu vzoriek RFDC 91A, RFDC 92C a RFDC 93D sme preskúmali využitím SEM (Obr.4.3.12., Obr.4.3.13., Obr.4.3.14.)



*Obr.4.3.12.: Snímka povrchu vzorky RFDC 91A zo SEM*



*Obr.4.3.13.: Snímka povrchu vzorky RFDC 92C zo SEM*

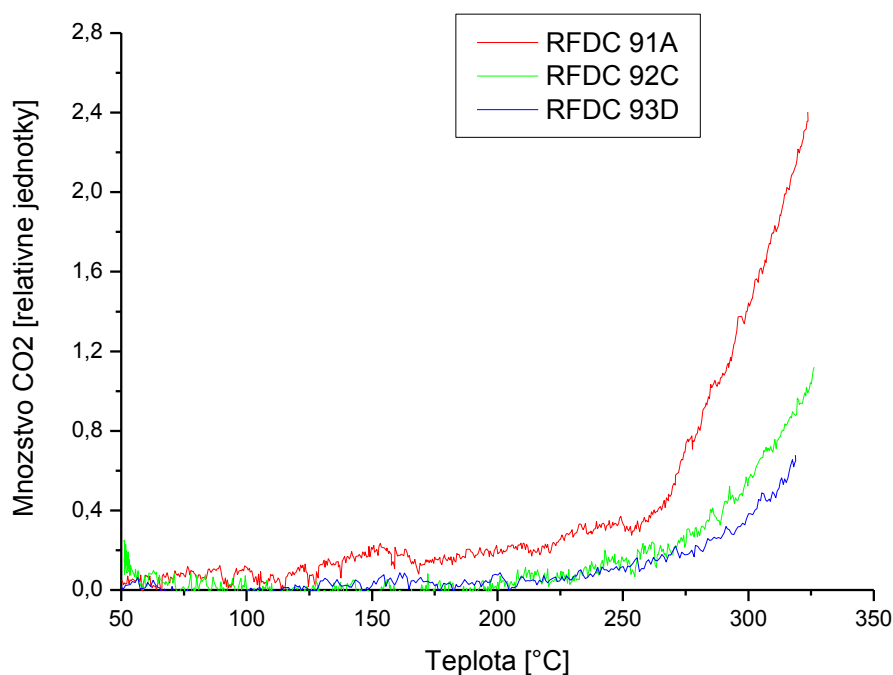


Obr.4.3.14.: Snímka povrchu vzorky RFDC 93D zo SEM

Záverom môžeme skonštatovať, že sa nám podarilo pripraviť vrstvy zmesného oxidu  $Ce-Sn-O$  v rádovom pomere céru a cínu (3:2) metódou reaktívneho RF/DC magnetronového naprašovania. Určili sme tiež mieru vplyvu teploty kremíkového substrátu počas depozície na výslednú štruktúru naprášených vrstiev. Tým sme splnili 2. a 3. cieľ bakalárskej práce.

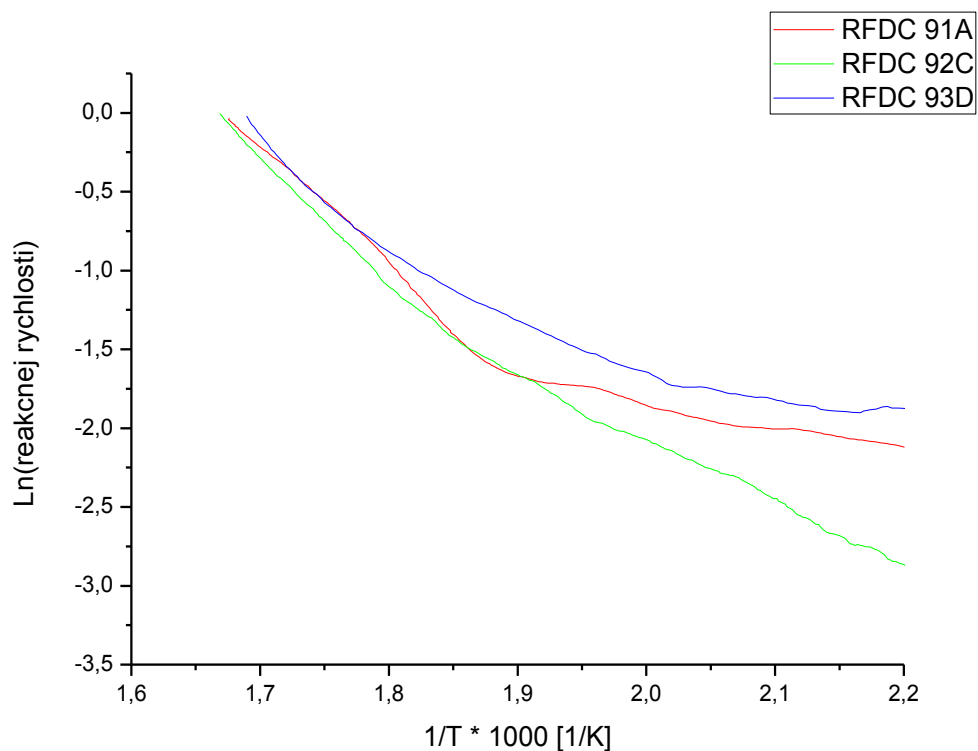
#### 4.4. Katalytické vlastnosti vrstiev zmesných oxidov $Ce-Sn-O$

Vzorky zmesných oxidov RFDC 91A, RFDC 92C a RFDC 93D sme podrobili meraniu reaktívnych vlastností. Sústredili sme sa na schopnosť týchto aktívnych povrchov oxidovať  $CO$  na  $CO_2$ . Meranie prebiehalo metódou TPR, kde bola do blízkosti vzoriek za atmosférického tlaku privádzaná zmes plynu v zložení  $15sccm He + O_2$ ,  $7sccm O_2$ ,  $2sccm CO$  ( $sccm$  = štandardný kubický centimeter za minútu). Po ustálení signálu z kvadrupólového hmotnostného spektrometra bol zapnutý kontrolovaný ohrev, ktorý zabezpečoval lineárne zvyšovanie teploty vzorky z  $50^\circ C$  na  $330^\circ C$  po dobu  $56min$  a následné lineárne ochladzovanie z  $330^\circ C$  na  $50^\circ C$  v priebehu  $28min$ . Do nasledujúcich grafov sme pre prehľadnosť vynášali len priebeh reakcie pri ohreve.



Obr.4.4.1.: Množstvo  $CO_2$  v blízkosti povrchu vzoriek v závislosti od ich teploty.

Napriek tomu, že z grafu na Obr.4.4.1. sa javí vzorka RFDC 91A, ako najreaktívnejšia a vzorka RFDC 93D, ako najmenej reaktívna, nemusí to byť nevyhnutne pravda. Množstvo vzniknutého  $CO_2$  totiž do značnej miery závisí práve od aktívneho povrchu vrstvy. Keďže sa v našom prípade jednalo o ploché vzorky, ich aktívna plocha nebola veľká a aj také drobnosti, ako čiastočný prekryv vzorky izolačným tesnením mohol skresliť výsledky. Oveľa cennejšia informácia pochádza z tvaru kriviek, teda z priebehu reakcie. Pomôže nám odhaliť, ktorý z aktívnych povrchov začal  $CO$  oxidovať, ako prvý a má teda najnižšiu aktivačnú energiu reakcie. Na porovnanie aktivačných energií jednotlivých reakcií nám poslúži Arrheniov graf (Obr.4.4.2.). Ten zostrojíme keď na os  $X$  vynesieme recipročnú teplotu v Kelvinoch a na os  $Y$  prirodzený logaritmus rýchlosti reakcie. Vzniknuté krivky v sebe ukrývajú údaj o hodnote aktivačnej energie. Čím má krivka strmšie stúpanie, tým je aktivačná energia vyššia.



Obr.4.4.2.: Arrheniov graf normovaných, vyhladených reakčných kriviek.

Z grafu je zrejmé, že najväčšiu aktivačnú energiu má reakcia prebiehajúca na povrchu vzorky RFDC 91A. Táto reakcia teda začína pri najväčšej teplote. Vzorky RFDC 92C a RFDC 93D majú energie nižšiu, no z grafu nie je možné jednoznačne určiť, ktorá z nich je najnižšia.

Tým, že sme zmerali katalytické vlastnosti vzoriek zmesného oxidu *Ce-Sn-O* deponovaných pri rôznych teplotách kremíkového substrátu, sme splnili cieľ práce číslo 4. Nižšiu hodnotu aktivačnej energie pri vzorkách RFDC 92C a RFDC 93D si vysvetľujeme tak, že interakcia cínovej a cérovej komponenty vo vrstve pri vyšších depozičných teplotách prebehla vo väčšej miere. To nakoniec potvrdili aj XPS spektrá v predchádzajúcej kapitole, kde bola viditeľná redukcia céru vo vrstve vplyvom zvýšenej teploty substrátu pri naprašovaní. Splnili sme teda aj cieľ práce č.5.

## 5. Diskusia výsledkov

V rámci predkladanej bakalárskej práce sme optimalizovali postup prípravy vrstvy  $SnO_2$  metódou DC reaktívneho magnetrónového naprašovania z kovového terča. Presvedčili sme sa o tom, že teplota substrátu počas depozície hrá kľúčovú úlohu pri tvorbe cín oxidových kryštálov, čo bolo overené skúmaním vzoriek pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy, ako aj pozorovaním morfológie ich povrchu pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu.

Nadobudnuté skúsenosti z prípravy vrstiev cín oxidu sme využili počas depozície zložitejších systémov zmesných oxidov  $Ce-Sn-O$ . Overili sme, že tieto zmesné oxidy je možné pripraviť aj netradičnou metódou reaktívneho RF/DC magnetrónového naprašovania z cínového kovového a cér oxidového keramického terča. Experimentovaním s depozičnými parametrami (vrátane usporiadania terčov v komore) sa nám podarilo optimalizovať naprašovací proces tak, aby sme získali rádový pomer céru a cínu vo vrstve (3:2). Tento pomer sme kontrolovali kvantitatívnou analýzou sprostredkovanou XPS a EDX. Počas procesu optimalizácie sme sa pomocou XRD analýzy presvedčili o tom, že aj relatívne malé množstvo céru vo vrstve ovplyvňuje stechiometriu cín oxidovej komponenty v zmesnom systéme (RFDC 84). V prípade vzoriek s rádovým pomerom céru a cínu (RFDC 91A, RFDC 92C, RFDC 93D) sme pozorovali prakticky úplný rozpad kryštalickej štruktúry  $SnO_2$ , ktorá bola pri jednozložkovom DC naprašovaní cín oxidu, pri rovnakých depozičných parametroch jasne zreteľná. Na základe tejto skutočnosti môžeme tvrdiť, že počas simultánneho procesu RF/DC naprašovania sa vytvárajú predovšetkým amorfne respektíve nanokryštalické komponenty  $Ce_xSn_y$ , resp.  $Ce-Sn-O$ . Jedinou výraznejšou kryštalickou štruktúrou vyskytujúcou sa vo všetkých vzorkách zmesných oxidov s rádovým pomerom céru a cínu, bola štruktúra  $CeO_2$ , na tvorbe ktorej sa podieľa štvormocný cér  $Ce^{4+}$ . Ako už bolo spomenuté v teoretickej časti, venovanej súčasnému stavu problematiky, cín vo vrstve cér oxidu je zodpovedný za redukciu céru zo štvormocného stavu do trojmocného. Na základe nášho experimentu sme pozorovali, že v prípade RF/DC naprašovacieho procesu zmesnej vrstvy má teplota substrátu vplyv na mieru redukcie cérovej komponenty v systéme. To nám potvrdila analýza z XPS, kde sme mali možnosť jasne vidieť prechod typického spektra  $CeO_2$  (zo vzorky RFDC 91A pripravenej pri izbovej teplote), do spektier charakteristických pre stavy  $CeO_{2-x}$ . Zároveň sme pozorovali

postupné zväčšovanie pološírky píku charakteristického pre stav  $CeO_2$  v spektrách z analýzy XRD, čo znamená, že zastúpenie tejto kryštalickej štruktúry v zmesi s vzrastajúcou teplotou klesalo.

Katalytické vlastnosti oxidácie  $CO$  deponovaných vrstiev sme zmerali metódou TPR. Napriek tomu, že kvantitatívne sa ako najlepší katalyzátor javila vzorka RFDC 91A, nemusí to byť pravda. Za množstvo  $CO_2$ , čoby produktu reakcie je zodpovedná predovšetkým aktívna plocha vzorky. Tá ale nemusela byť v prípade všetkých troch vzoriek zhodná. Zaujímavejšou informáciou preto pre nás bolo porovnanie aktivačných energií reakcií na jednotlivých povrchoch. Nižšia aktivačná energia znamená nižšiu možnú prevádzkovú teplotu katalyzátoru. Ukázalo sa, že vzorky RFDC 92C a RFDC 93D majú aktivačnú energiu nižšiu ako RFDC 91A. Z údajov získaných z mikroreaktora sme však neboli s určitosťou schopní určiť, ktorá zo vzoriek RFDC 92C a RFDC 93D má hodnotu aktivačnej energie najnižšiu. Keďže boli vzorky deponované na rovnom povrchu, krivky reakcia neboli príliš výrazné a boli poznamenaná značným šumom. Pre potreby presnejšej analýzy katalytickej reakcie zmesných oxidov, by bolo potrebné deponovať ich na substrát s veľkou plochou (napr. uhlíkové nanotrúbice), kde by bola reakčná krivka oveľa zreteľnejšia.

## Doslov

Zvládli sme prípravu vrstvy  $SnO_2$ , ako aj vrstiev zmesných oxidov obsahujúcich atómy kovov výhradne v iónovom stave. Diskutovali sme vplyv depozičných parametrov na štruktúru výsledných vrstiev, predovšetkým teploty substrátu počas naprašovania. Deponované systémy sme skúmali širokou paletou prístrojov slúžiacich na analýzu povrchov. Zmerali sme tiež katalytické vlastnosti zmesných oxidov deponovaných pri rôznych teplotách. Pochopením mechanizmov, ktoré ovplyvňujú fyzikálno - chemické vlastnosti zmesných oxidov  $Ce-Sn-O$  sme vytvorili predpoklady pre ďalšiu prácu zameranú na interakciu nanočastíc katalyticky aktívnych kovov ( $Pt, Au, Pd, Ni...$ ) s týmito materiálmi a tým aj pre prípravu nových typov katalyzátorov.

Na základe vyššie uvedeného môžeme konštatovať, že ciele bakalárskej práce, ako boli navrhnuté, boli v celom rozsahu splnené.

Problematika katalyzátorov na báze zmesných oxidov je veľmi zaujímavá a dynamická oblasť fyziky povrchov, ktorá si určite zasluhuje zvýšenú pozornosť. V rámci svojho ďalšieho štúdia by sa preto riešiteľ predkladanej práce rád venoval výskumu práve v tejto oblasti.



## Zoznam použitej literatúry

- [1] Sasikala R., Gupta N.M., Kulshreshta S.K.: Temperature-programmed reduction and *CO* oxidation studies over *Ce-Sn* mixed oxides, *Catalysis Letters* 71 (2001), 69-73
- [2] Gandhi H.S., Graham G.W., McCabe R.W.: Automotive exhaust catalysis, *Journal of Catalysis* 216 (2003), 433-442
- [3] Steele B.C.H.: Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?, *Solid State Ionics* 134 (2000), 3-20
- [4] Nguyen T.B., Deloume J.P., Perrichon V.: Study of the redox behaviour of high surface area *CeO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>* solid solutions, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003), 273-284
- [5] Weber I.T., Valentini A., Probst L.F.D., Longo E., Leite E.R.: Influence of noble minerals on the structural and catalytic properties of *Ce*-doped *SnO<sub>2</sub>* systems, *Sensors and Actuators B: Chemical* 97 (2004), 31-38
- [6] Mihaiu S., Postole G., Carata M., Caldaru M., Crisan D., Dragan N., Zaharescu M.: The structure properties correlation in the *Ce*-doped *SnO<sub>2</sub>* materials obtained by different synthesis routes, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), 963-967
- [7] Skála T., Šutara F., Prince K.C., Matolín V.: Cerium oxide stoichiometry alteration via *Sn* deposition: Influence of temperature, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* 169 (2009), 20-25
- [8] Xiao W., Guo Q., Wang E.G.: Transformation of *CeO<sub>2</sub>* (111) to *Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (0001) films, *Chemical Physics Letters* 368 (2003), 527-531
- [9] Matolín V., Cabala M., Cháb V., Matolínová I., Prince K.C., Škoda M., Šutara F., Skála T., Veltruská K.: A resonant photoelectron spectroscopy study of *SnO<sub>x</sub>* doped *CeO<sub>2</sub>* catalysts, *Surface and Interface Analysis* 40 (2008), 225-230
- [10] Tsud N., Tsud N., Skála T., Mašek K., Hanyš P., Takahashi M., Suga H., Mori T., Yoshikawa H., Yoshitake M., Kobayashi K., Matolín V.: Photoemission study of the tin doped cerium oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 518 (2010), 2206-2209
- [11] Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, USA, 1986
- [12] Mašek K., Václavů M., Bábor P., Matolín V.: *Sn – CeO<sub>2</sub>* thin films prepared by RF magnetron sputtering: XPS and SIMS study, *Applied Surface Science* 225 (2009), 6656-6660
- [13] Holmberg K., Matthews A.: *Coatings Tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1994

- [14] Glocker D. A., Ismat S.: Handbook of Thin Film Process Technology, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995
- [15] Kelly P.J., Arnell R.D.: Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, Vacuum 56 (2000), 159-172
- [16] Mikula M.: Dizertačná práca – Štúdium tvrdých a supertvrdých vrstiev na báze titánu, Slovenská akadémia vied, UMMS, Bratislava, 2007
- [17] Václavů M.: Diplomová práce – Studium oxidace oxidu uhelnatého na površích směsných oxidů  $SnCeO_x$  metodami fotoelektronové spektroskopie a teplotně programované reakce, Univerzita Karlova v Praze, MFF, Praha, 2007
- [18] Martel A., Caballero-Briones F., Fandiño J., Castro-Rodríguez R., Bartolo-Pérez P., Zapata-Navarro A., Zapata-Torres M., Peña J.L.: Discharge diagnosis and controlled deposition of  $SnO_x:F$  films by DC-reactive sputtering from a metallic tin target, Surface and Coatings Technology 122 (1999), 136-142
- [19] Snyders R., Wautelet M., Gouttebaron R., Dauchot J.P., Hecq M.: Correlation between the gas composition and the stoichiometry of  $SnO_x$  films prepared by DC magnetron reactive sputtering, Surface and Coatings Technology 142-144 (2001), 187-191
- [20] Martel A., Caballero-Briones F., Quintana P., Bartolo-Pérez P., Peña J.L.: X-ray study of tin oxide films obtained by reactive DC sputtering from a metallic tin target in pure oxygen plasma, Surface and Coatings Technology 201 (2007), 4659-4665
- [21] Minami T.: Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, Semiconductor Science and Technology 20 (2005), S35