



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM KATALYTICKÉ OXIDACE OXIDU  
UHELNATÉHO POMOCÍ AFM/SEM

STUDY OF CATALYTIC OXIDATION OF CARBON MONOXIDE BY AFM/SEM

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dominik Hrůza

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Bábor, Ph.D.

BRNO 2023



## Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Bc. Dominik Hrůza</b>
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	<b>Ing. Petr Bábor, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2022/23

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Studium katalytické oxidace oxidu uhelnatého pomocí AFM/SEM**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Při heterogenní katalytické reakci oxidu uhelnatého na platině reakci dochází k tvorbě reakčních vln na povrchu platiny, které jsme již dříve pozorovali pomocí kontrastu sekundárních elektronů. Tento kontrast je způsoben různým pokrytím platiny molekulami oxidu uhelnatého a kyslíku. Toto pokrytí se v čase mění a na rozhraní adsorbátů se může vytvořit reakční vlna. Vytvoření reakční vlny vyžaduje přesné nastavení parciálních tlaků reaktantů a teploty, a proto je nutné zaznamenat místo jejich vzniku pomocí elektronového mikroskopu. Cílem diplomové práce je vytvořit reakční vlny a následně pozorovat jejich interakci s hrotem mikroskopu atomárních sil, případně s hrotem modifikovaným povrchem. Modifikace povrchu může být provedena i jinými metodami (např. fokusovaným iontovým svazkem).

#### **Cíle diplomové práce:**

1. Přeneste experiment s reakčními vlnami z mikroskopu UHV–SEM Tescan do mikroskopu Versa TFS.
2. Proveďte modifikaci povrchu pomocí AFM mikroskopu a pozorujte vliv této modifikace na šíření reakčních vln.
3. Proveďte modifikaci povrchu pomocí fokusovaného iontového svazku a pozorujte vliv této modifikace na šíření reakčních vln.
4. Pokuste se pozorovat odezvu AFM hrotu při průchodu vlny pod hrotem.

**Seznam doporučené literatury:**

VAN SPRONSEN, Matthijs A., Joost W.M. FRENKEN a Irene M.N. GROOT. Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts [online]. 2017. ISSN 14604744. Dostupné z: doi:10.1039/c7cs00045f

PERILLI, Daniele, Sara FIORI, Mirco PANIGHEL, Hongsheng LIU, Cinzia CEPEK, Maria PERESSI, Giovanni COMELLI, Cristina AFRICH a Cristiana DI VALENTIN. Mechanism of CO Intercalation through the Graphene/Ni(111) Interface and Effect of Doping. The journal of physical chemistry letters [online]. 2020, 11(20), 8887–8892. ISSN 19487185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.0c02447

JAKUBITH, S., H. H. ROTERMUND, W. ENGEL, A. VON OERTZEN a G. ERTL. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence. Physical Review Letters [online]. 1990, 65(24), 3013–3016. ISSN 00319007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.65.3013

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.  
děkan fakulty

## ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem oxidace oxidu uhelnatého na platině pomocí korelativní mikroskopie AFM/SEM, která je v odborné literatuře pro tuto oblast výzkumu doposud opomíjena. V úvodu je provedena deskripce fungování použitých metod. Dále je teoreticky objasněna zkoumaná reakce, popsány oxidy na platině a současné směry vědeckého bádání. Na teoretickou část úzce navazuje experimentální část, kde je nejdříve popsán přenos experimentu mezi elektronovými mikroskopy a řešená úskalí spojená s tímto přenosem. Na to je navázáno provedení in-situ pozorování vlivu modifikací iontovým svazkem na zkoumanou reakci. Tato měření jsou porovnána pomocí elektronového a iontového svazku a je provedena deskripce jednotlivých povrchových dějů. Výsledky experimentů ukazují na nové možnosti ovlivnění chemických reakcí prostřednictvím modifikace povrchu a poskytují argumenty pro teorii podpovrchových forem oxidů. Následně jsou zkoumány možné vlivy hrotu na reakci a je objasněna možnost přímé modifikace povrchu pomocí rytí. Na závěr je provedena časová spektroskopie a mapování povrchu pro desorpční reakční vlnu, která přiblíží vliv průchodu chemické vlny pod hrotem. Součástí práce jsou také spektroskopické analýzy povrchu, které poskytují oporu pro závěry této práce.

## KLÍČOVÁ SLOVA

AFM, SEM, FIB, korelativní AFM/SEM mikroskopie, oxidace oxidu uhelnatého, modifikace povrchu

## **ABSTRACT**

This diploma thesis focuses on the study of carbon monoxide oxidation on platinum using correlative AFM/SEM microscopy, which has been overlooked in the literature in this field of research. In the introduction is provided a description of the functioning of the used methods. Furthermore, the investigated reaction is theoretically explained, the oxides on platinum are described, and current directions of scientific research are discussed. The experimental part closely follows the theoretical section, where is described the transfer of the experiment between electron microscopes and the challenges associated with this transfer. This is followed by in-situ observations of the influence of ion beam modifications on the studied reaction. These measurements are compared by using electron and ion beams, and is provided a description of individual surface processes. The experimental results demonstrate new possibilities for influencing chemical reactions through surface modification and provide evidence supporting the theory of subsurface forms of oxides. Subsequently, the effects of the tip on the reaction are investigated, presenting the possibility of direct surface modification by engraving. In conclusion, time-resolved spectroscopy and surface mapping of the desorption reaction wave is carried out to elucidate the influence of the chemical wave passing under the tip. The thesis also includes surface spectroscopic analyses to support the conclusions drawn in this thesis.

## **KEYWORDS**

AFM, SEM, FIB, correlative AFM/SEM microscopy, oxidation of carbon monoxide, surface modification

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací na téma „*Studium katalytické oxidace oxidu uhelnatého pomocí AFM/SEM*“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně \_\_. května 2023

Bc. Dominik Hrůza

## **Poděkování**

Rád bych tímto poděkoval svému vedoucímu Ing. Petru Báborovi, Ph.D. za vedení během vypracovávání mé diplomové práce a za vytvoření příjemného kolegiálního prostředí. Dále Ing. Karlu Vařekovi za příjemnou a přátelskou spolupráci při řešení různorodých vědeckých problémů a poskytnutí několika experimentálních výsledků do této diplomové práce. Neměl bych také zapomenout poděkovat dalším členům naší malé výzkumné katalytické skupiny, a to doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. a Bc. Antonínovi Jarošovi za cenné diskuze při řešení různorodých problémů. Dále bych chtěl také poděkovat Ing. Radku Daovi za cenné rady k používání modulu Litescope a jeho možných limitům. Speciální poděkování patří také společnosti Thermo Fisher Scientific za poskytnutou finanční podporu. Poté bych rád poděkoval všem vyučujícím z ústavu fyzikálního inženýrství za jejich ochotu a vytvoření studia tak zajímavého a smysluplného. Na závěr bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu nejen během mého studia.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LMLM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.



# OBSAH

ÚVOD .....	1
1 ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP .....	3
1.1 ÚVOD .....	3
1.2 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP .....	3
1.3 INTERAKCE ELEKTRONŮ SE VZORKEM .....	5
1.4 APARATURA VERSA 3D.....	7
2 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL .....	9
2.1 ÚVOD .....	9
2.2 PRINCIP AFM.....	9
2.3 PRACOVNÍ MÓDY .....	10
2.4 SONDY .....	11
2.5 MODUL LITESCOPE .....	12
3 HETEROGENNÍ KATALYTICKÁ OXIDACE CO .....	13
3.1 ÚVOD .....	13
3.2 REAKČNÍ MECHANISMUS.....	13
3.3 ČASOPROSTOROVÉ OSCILACE .....	15
3.4 OXIDY NA PLATINĚ.....	18
3.5 SOUČASNÝ STAV.....	21
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
4.1 PŘENESENÍ EXPERIMENTU .....	23
4.1.1 POUŽITÁ SESTAVA A VZORKY .....	23
4.1.2 POZOROVÁNÍ REAKCE.....	26
4.2 MODIFIKACE POVRCHU .....	35
4.2.1 POUŽITÉ VZORKY A SESTAVA .....	35
4.2.2 MODIFIKACE FOKUSOVANÝM IONTOVÝM SVAZKEM .....	36
4.2.3 MODIFIKACE POMOCÍ HROTU .....	46
4.3 DETEKCE ODEZVY .....	50
4.3.1 ČASOVÁ SPEKTROSKOPIE .....	51
4.3.2 MAPOVÁNÍ POVRCHU .....	53
5 ZÁVĚR .....	55

LITERATURA .....	57
SEZNAM ZKRATEK .....	61
SEZNAM OBRÁZKŮ .....	62
SEZNAM TABULEK .....	68

# ÚVOD

S rostoucím veřejným povědomím o vlivech globálního oteplování na každodenní život dochází k intenzivním snahám o pochopení a hledání příčin těchto procesů. To vede k tomu, že většina průmyslových procesů je nucena používat katalytické konvertory odstraňující škodlivé látky vzniklé během těchto průmyslových procesů a snižující jejich energetickou náročnost. Mezi nejstudovanějšími povrchovými procesy v těchto katalytických konvektorech patří oxidace oxidu uhelnatého, která tvoří základ pro pochopení povrchových katalytických reakcí. Vědecké bádání v této oblasti trvá už několik desítek let a v poslední dekádě roste na své intenzitě nejen díky Evropské zelené dohodě. Nicméně většina vědeckých výzkumů byla provedena buď na monokrystalech, nebo v ultra-vysokém vakuu. Proto extrapolace jejich závěrů na reálné katalytické systémy nemusí být korektní.

Cílem této diplomové práce je přiblížit povrchové procesy probíhající během katalýzy oxidu uhelnatého na polykrystalickém povrchu platiny, který se svými vlastnostmi více blíží k reálným modelům. Nicméně tyto procesy z důvodu využití stále více populární korelativní sondové a elektronové mikroskopie budou prováděny za podmínek vysokého vakua. Za těchto podmínek dochází k pokrytí povrchu platiny oxidem uhelnatým a kyslíkem. Tato pokrytí se v čase mění a na rozhraní adsorbátů se mohou tvořit reakční vlny, které vyžadují přesné nastavení parciálních tlaků reaktantů a teploty. V tomto bodě najde nezastupitelnou roli elektronový mikroskop, který zaznamená místa vzniku těchto reakčních vln. Poté budou provedeny modifikace povrchu pomocí fokusovaného iontového svazku a hrotu mikroskopu atomárních sil. V této části bude hrát nezastupitelnou roli korelativní mikroskopie, pomocí které bude hrot naváděn na povrch vzorku. Její další stěžejní využití je během pozorování průchodu reakční vlny pod hrotem a mapování povrchu ovlivněným reakční vlnou nebo modifikacemi povrchu. V těchto experimentech je hrot mikroskopu atomárních sil navigován na aktivní reakční oblast pomocí elektronového mikroskopu. Po pořízení požadovaných měření je následně možné přiřadit časy průchodu reakční vlny k detekované odezvě pomocí hrotu. To představuje nezastupitelnou roli korelativní mikroskopie pro tyto experimenty prováděné v této diplomové práci, které byly v odborné literatuře zkoumány pouze okrajově.

Struktura práce je rozdělena do čtyř kapitol. První dvě kapitoly se zabývají principy elektronové mikroskopie a mikroskopii atomárních sil. Třetí kapitola je věnována heterogenní katalytické oxidaci oxidu uhelnatého, jejímu speciálnímu případu časoprostorových oscilací, dále diskutuje vlastnosti oxidů na platině a poskytne náhled do současných směrů bádání v této oblasti výzkumu. Poslední kapitola obsahuje realizaci pozorování pomocí uvedených mikroskopických technik a popisuje vliv modifikací povrchu na zkoumanou reakci. Pro vhodnou interpretaci výsledků je tato kapitola obohacena analýzami povrchu pomocí spektroskopických metod, které poskytují další informace o zkoumaných dějích.



# 1 ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

V první části diplomové práce jsou popsány principy a fungování elektronového mikroskopu, primárně pak rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM – Scanning Electron Microscope), na kterém byly prováděny experimenty ve výzkumném středoevropském technologickém institutu CEITEC (Central European Institute of Technology).

## 1.1 ÚVOD

Počátky mikroskopie se začínaly psát v 17. století, kdy Antonie van Leeuwenhoek sestrojil pomocí skleněných čoček první optický mikroskop pro vědecké účely. Postupem času se použitím složeného mikroskopu a snížením aberací pomocí vybroušení povrchů čoček do správného tvaru dosáhlo limitu zvětšení dané Rayleighovým kritériem ve tvaru  $\Delta x \approx \frac{0,6 \lambda}{\sin \alpha}$ . Toto kritérium udává maximální rozlišení  $\Delta x$  dané difrakcí pro použitou vlnovou délku  $\lambda$  a úhlovou aperturu  $\alpha$ . Difrakce způsobuje rozptýlení každého bodu do malé plochy, kvůli čemu se ztratí část informace. Jako řešení tohoto limitu se nabízí použití zdroje s menší vlnovou délkou, než má světlo. [1]

Na počátku 20. století nastínil Louis de Broglie popis vlnového charakteru hmotných částic jako

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (1.1.1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $p$  hybnost,  $m$  hmotnost a  $v$  rychlost nerelativistické částice. Další požadovanou vlastností dané částice kromě jejich vlnového charakteru je nenulový náboj. To umožní dané částici vychýlení pomocí elektrického a magnetického pole. To lze popsat pomocí Lorentzovy síly ve tvaru

$$F_L = F_e + F_b = qE + qv \times B. \quad (1.1.2)$$

$F_e$  v rovnici značí elektrickou sílu popsanou pomocí intenzity elektrického pole  $E$  a náboje částice  $q$ .  $F_b$  pak v rovnici vyjadřuje magnetickou sílu definovanou pomocí magnetické indukce  $B$ , náboje částice  $q$  a její rychlosti  $v$ . [2]

Spojením znalosti vlnového charakteru hmotných částí a Lorentzovy síly využil Ernst Ruska při konstrukci prvního transmisního elektronového mikroskopu v roce 1931 [1]. Zde pro zobrazování místo světla využil záporně nabitě částice, elektrony. Od této chvíle můžeme hovořit o počátcích elektronové mikroskopie. Hlavním omezením těchto transmisních elektronových mikroskopů je nutnost velmi tenkých vzorků. Toto omezení bylo podmínkou k vývoji nového typu elektronového mikroskopu, který bude schopen zkoumat relativně tlusté, objemové vzorky. Toho bylo dosaženo u rastrovacích elektronových mikroskopů založených na sekundární emisi elektronů ze vzorku.

## 1.2 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

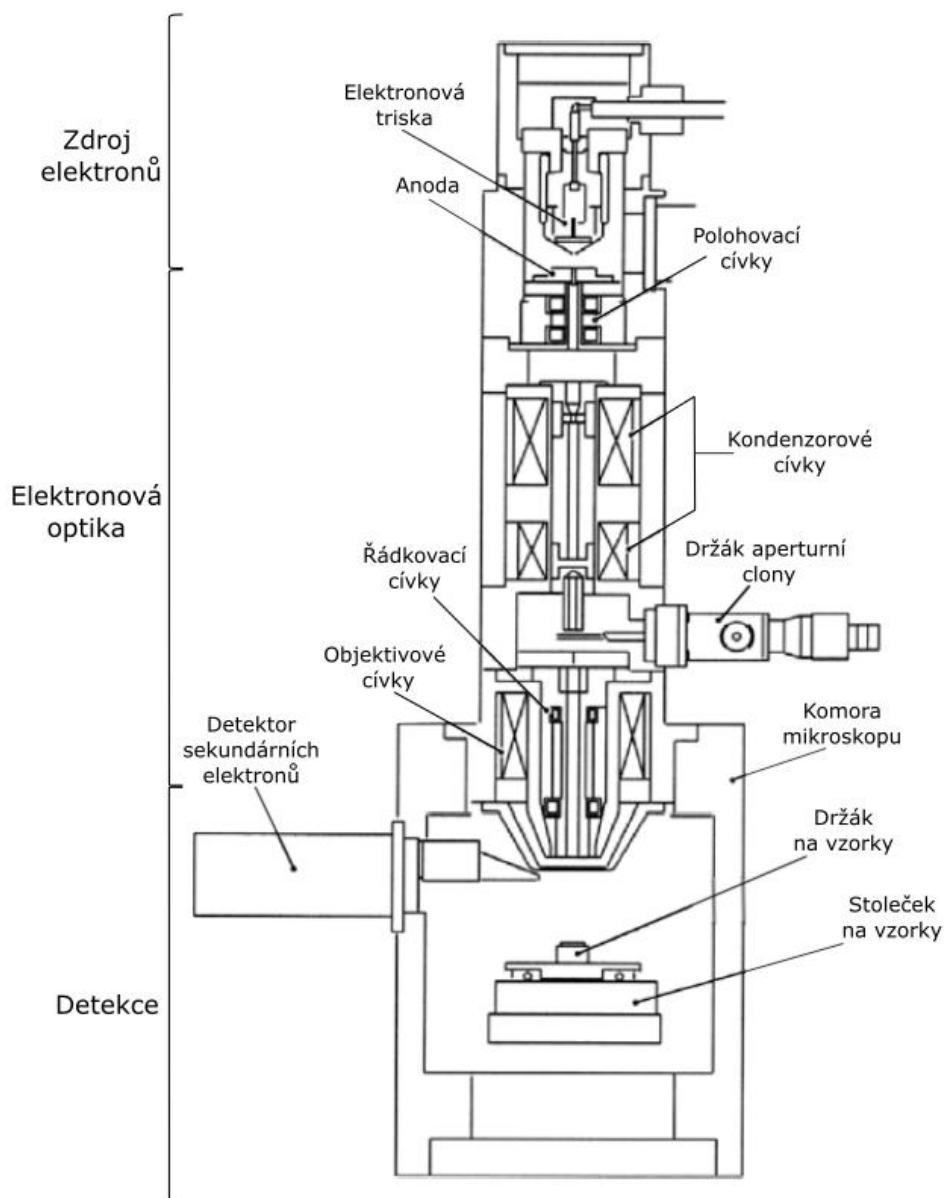
Rastrovací elektronový mikroskop je komplexní zařízení, které je složeno ze tří základních částí: zdroje elektronů, elektronové optiky a sestavy pro detekci produktů vzniklých při srážkách elektronů se zkoumaným vzorkem.

Počátek vzniku výsledného obrazu je ve zdroji elektronů. Zde je každý elektron v atomu vázán definovanou výstupní energií. Aby mohl být tento elektron uvolněn z atomu do vakua, je nutné mu dodat energii větší než je jeho výstupní práce. Toho lze dosáhnout pomocí zdroje elektronů. Mezi nejčastěji používané zdroje patří termoemisioní zdroj, kde je vlákno z materiálu, jako je například wolfram nebo  $\text{LaB}_6$ , zahříváno na vysokou teplotu ( $T_{\text{wolfram}} = 2500\text{--}3000\text{ K}$ ,  $T_{\text{LaB6}} = 1400\text{--}2000\text{ K}$  [3]). Tento ohřev způsobí, že elektrony ve vláknech jsou excitovány a uvolněny do vakua. Elektrony jsou poté urychleny a zaměřeny na vzorek. Dalším hojně používaným zdrojem v SEM je Schottkyho zdroj elektronů. Tento zdroj využívá kovový hrot umístěný v těsné blízkosti polovodičového substrátu, čímž vzniká přechod kov-polovodič ( $\text{ZrO/W}(100)$  [3]). Když je na hrot přivedeno napětí 4–8 kV [3], dochází k emisi elektronů z kovového povrchu v důsledku silného elektrického pole na hrotu. Hlavní výhodou oproti termoemisioním zdrojům je malý energetický rozptyl ( $\Delta E \approx 0,5\text{ eV}$ ) a vysoký jas svazku ( $\beta \approx 10^8\text{ A/cm}^2\text{ sr}$ ) [3]. Díky tomu je tento zdroj vhodný pro aplikace s vysokým rozlišením nebo s nutností vysoce zaostřeného paprsku. Mezi další zdroje elektronů patří například autoemisioní katody, které využívají jevu emise pomocí elektrického pole, při němž jsou elektrony emitovány z ostrého hrotu v důsledku tohoto silného pole.

Od zdroje elektronů putuje svazek skrz elektronovou optiku, která je zodpovědná za tvarování a směřování svazku elektronů směrem na vzorek. Tato elektronová optika se obvykle skládá z kondenzorové čočky, která tvaruje a zaostřuje svazek elektronů. Posléze z projekční čočky, která zajišťuje zvětšení a zaostření elektronů na vzorek. Dále z vychylujících cívek, pomocí kterých je možné skenovat svazkem po povrchu vzorku a cívkami stigmátorů pro korekci astigmatismu.

Takto zaostřený elektronový svazek dopadá na vzorek a jevy vzniklé následkem jeho dopadu na vzorek tvoří signál, který je snímán pomocí detektorů. Podle použitých detektorů lze získat různé druhy informací o zkoumaném vzorku, jak je detailněji diskutováno v podkapitole 1.3.

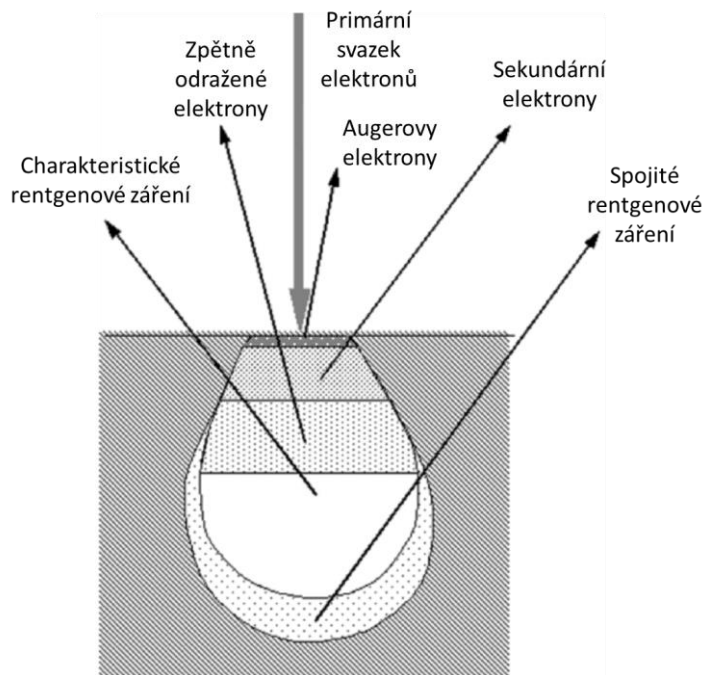
Elektronové mikroskopy obecně musí zpravidla splňovat různé podmínky pro dosažení požadovaného výsledku. Obecně nejběžnějším požadavkem je přítomnost vakua v komoře na vzorky, a to z několika důvodů. Prvním důvodem je minimalizace interakcí elektronového svazku s molekulami v atmosféře komory. Tyto časté interakce by mohly vést k rozmazání nebo ztrátě rozlišení snímaného obrazu. Druhým důležitým důvodem je ochrana operátora mikroskopu. Jak bude objasněno v podkapitole 1.3, při interakci vzorku s elektronovým svazkem dochází ke vzniku rentgenového záření. Pomocí vakua a konstrukce komory dochází k omezení jeho úniku do okolí a ochraně operátora mikroskopu. Posledním neméně důležitým bodem pro přítomnost vakua je snížení množství kontaminací na vzorku. To umožní přesnější analýzu původního povrchu a minimalizuje vliv kontaminantů na zkoumaný vzorek. Dalším běžným požadavkem je motorizovaný držák na vzorky, který umožňuje rychlejší pohyb v osách  $x$ ,  $y$  a  $z$ . Typické uspořádání elektronového mikroskopu je zobrazeno na obrázku 1.



Obrázek 1 Schematický náčrt rastrovacího elektronového mikroskopu rozdělený na 3 části: zdroj elektronů, elektronová optika a oblast detekce. Převzato a upraveno podle [4].

### 1.3 INTERAKCE ELEKTRONŮ SE VZORKEM

Vytváření obrazu v SEM je závislé na interakcích primárního elektronového svazku se vzorkem. Tyto interakce se nejčastěji rozdělují do dvou hlavních kategorií: pružný rozptyl a nepružný rozptyl. Při pružném rozptylu interagují primární elektrony s atomy vzorku a mění směr, aniž by ztratily energii. Při tomto rozptylu platí zákony zachování hybnosti a energie a zároveň poskytuje informace o topografii povrchu a složení vzorku. Při nepružném rozptylu interagují primární elektrony s atomy ve vzorku a předávají jim část své energie. Tyto procesy poskytují informace o složení vzorku. Tyto dvě kategorie můžeme dále rozdělit dle typu signálu, který při daném rozptylu vzniká, na Augerovy elektrony, sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, charakteristické rentgenové záření a brzdné záření. Jednotlivé signály vystupující z různých částí interakční oblasti jsou zobrazeny na obrázku 2.

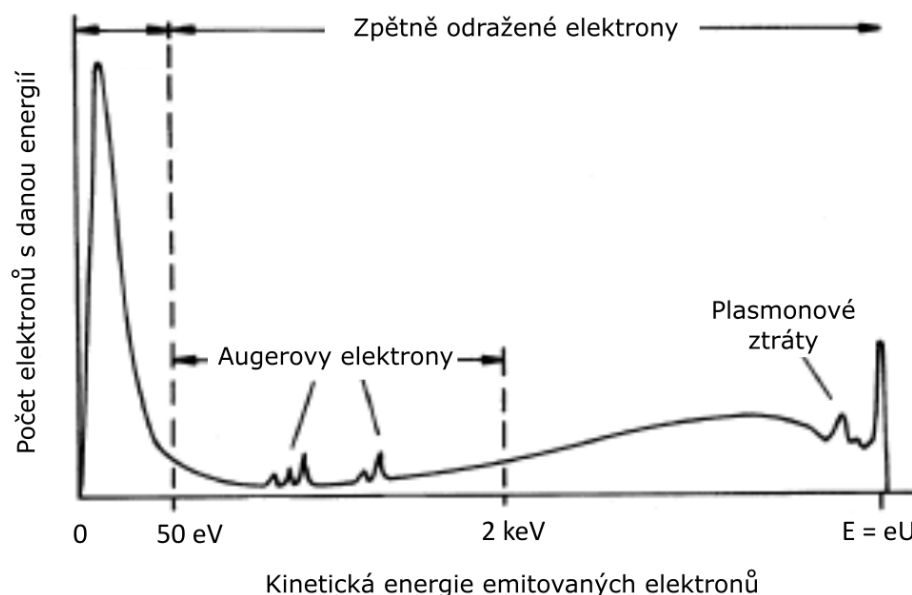


Obrázek 2 Znárodnění hlavní interakční oblasti primárních elektronů se vzorkem s možnými produkty srážek elektronů se vzorkem. Převzato a upraveno podle [4].

Jak je zobrazeno na obrázku 2, interakční objem není ostře ohraničený a v některých případech příspěvek k signálu exponenciálně klesá s rostoucí hloubkou. Daná interakční hloubka neboli dosah elektronů je v řádu od 10 nm do 10  $\mu\text{m}$  v závislosti na energii primárních elektronů, hustotě vzorku a místě, kde dochází k příslušné interakci. [3]

Nyní přejdeme k přiblížení hlavních typů signálů v pořadí od obecně nejmenšího interakčního objemu po největší. Nejmenší interakční objem a tedy povrchově nejcitlivější jsou Augerovy elektrony, které jsou schopny detekovat signál do hloubky dvou až deseti atomových vrstev od povrchu vzorku [5]. Tyto elektrony jsou charakteristické svou nízkou energií, kterou jsou emitovány z povrchu vzorku a lze je použít k určení chemického složení vzorku. Využití těchto elektronů bylo již podrobněji popsáno v mé bakalářské práci [6]. Dalším typem signálu jsou sekundární elektrony rovněž s nízkou energií (do 50 eV [4]), kterou jsou emitovány z povrchu vzorku při interakci primárního svazku se vzorkem. Tyto elektrony mohou poskytovat informace o topografii povrchu s rozlišením povrchových struktur v řádu 10 nm nebo lepším [4]. Dalšími v pořadí jsou zpětně odražené elektrony. Jedná se o vysokoenergetické elektrony (energie od 50 eV až do energie elektronů primárního svazku), které jsou z povrchu rozptýleny zpět k detektoru. Hloubka průniku pro energii primárního svazku větší než 3 kV je v rozsahu od desítek nanometrů do stovek nanometrů [1]. Posledním hlavním vystupujícím signálem je rentgenové záření, které je emitováno při rentgenové emisi (elektrony z primárního svazku vyrazí elektrony vnitřní slupky atomů ve vzorku, poté elektrony vnější slupky zaplní vzniklá volná místa ve vnitřních slupkách a přebytečnou energii použijí pro vyzáření rentgenového záření s energiemi charakteristickými pro daný prvek). Jeho výsledná energie závisí na složení vzorku a můžou poskytnout informace o prvkovém složení vzorku. Rozložení energií vzniklých elektronů v závislosti na jejich množství je zobrazeno na následujícím obrázku.



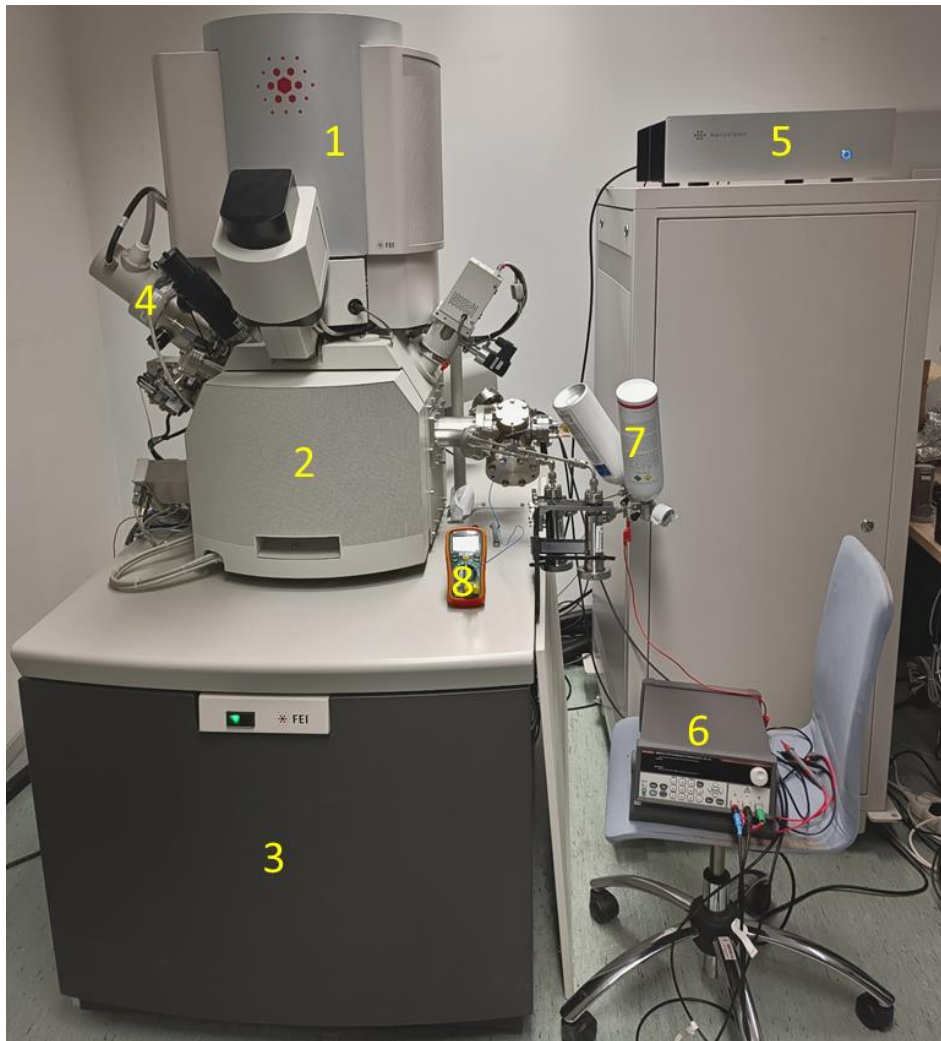


Obrázek 3 Počet elektronů emitovaných ze vzorku v závislosti na jejich kinetické energii. Omezení zprava je určeno energií primárního svazku. Převzato a upraveno podle [3].

## 1.4 APARATURA VERSA 3D

V této podkapitole bude detailněji provedena deskripce aparatury Versa 3D od společnosti Thermo Fisher Scientific [7], na které byla realizována nejvýznamnější část praktické části diplomové práce. Uvedená aparatura umožňuje provádět dynamické experimenty s plyny díky možnému vyššímu provoznímu tlaku a implementaci odporového ohřevu vzorku. Hlavní nevýhodou této aparatury je nutnost zavzdušnění analyzační komory při výměně vzorků nebo při úpravě sestavy mikroskopu.

Hlavní část tohoto zařízení (zobrazeno na obrázku 4) tvoří Schottkyho elektronový zdroj s příslušnou elektronovou optikou (1), komora mikroskopu s nejnižším základním tlakem v řádu  $10^{-4}$  Pa, s detektorem Everhart-Thornley (ETD – Everhart-Thornley Detector) a detektorem iontové konverze a elektronů (ICE – Ion Conversion and Electron Detector) (2) a příslušné elektroniky zajišťující čerpání vakua a chod mikroskopu (3). Ke komoře mikroskopu je dále připojen modul pro vytváření fokusovaného iontového svazku (FIB – Focused Ion Beam) (4) s elektronikou k modulu Litescope (5) diskutovaném v podkapitole 2.5. Pro experimenty byl k hlavní sestavě přidán proudový V-A zdroj pro odporový ohřev vzorku (6), plynové potrubí s příslušnými ventily (7) a multimetr pro měření teploty pomocí termočlánku (8) na skeneru modulu Litescope nebo na držáku na vzorky. Současný stav aparatury Versa 3D je zobrazen na obrázku 4.



Obrázek 4 Současný stav aparatury Versa 3D s jejím příslušenstvím: 1 - elektronový zdroj s příslušnou elektronovou optikou, 2 - analyzační komora mikroskopu, 3 - elektronika zajišťující čerpání vakua a chod mikroskopu, 4 - příslušenství k FIB, 5 - elektronika k modulu Litescope, 6 - V-A zdroj, 7 - plynové potrubí s příslušnými ventily a 8 - multimetr s termočlánkem

## 2 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

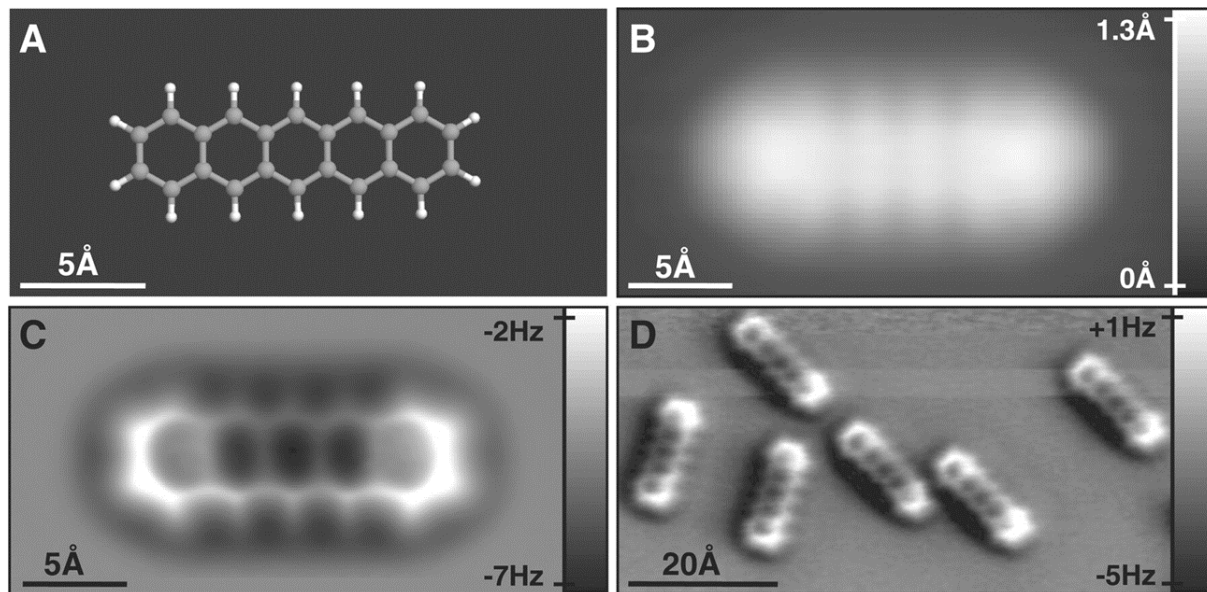
V této kapitole budou popsány principy a fungování mikroskopu atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy) s jeho aplikacemi.

### 2.1 ÚVOD

Mikroskopie skenující sondou (SPM – Scanning Probe Microscopy) je relativně novou technickou oblastí, která využívá pohybu měřicí sondy v oblasti blízkého pole vzorku (ve vzdálenosti do 100 nm [8]). Tato malá vzdálenost dovozuje dosáhnout lepšího rozlišení, než by odpovídalo difrakční mezi světla, za cenu získání pouze lokálních informací o vzorku.

Počátky SPM se píšou do období 1981/1982, kdy Binnig, Rohrer, Weibel a Gerber zkonstruovali první skenovací tunelovací mikroskop (STM – Scanning Tunneling Microscope) a provedli první úspěšné měření s atomárním rozlišením [9]. Nevýhodou této metody bylo omezení pouze na vodivé vzorky a vodivé hroty. Tento hendikep SPM byl vyřešen pomocí mikroskopie atomárních sil v roce 1986 vědci Binnig, Quate a Gerber [10].

V dnešní době je metoda AFM široce používanou technikou v různých vědních odvětvích. Jako příkladem je biologie, kde ji lze použít pro studium buněčných procesů [11] nebo při studiu buněčných membrán [12] a v chemii například při studiu struktur složitějších molekul [13] a [14]. Na závěr úvodu si dovoluji ve volném překladu citovat univerzitního profesora Garetha S. Parkinsona z Vídeňské technické univerzity: „*Domnívám se, že skenovací tunelovací mikroskopie je na hranici svých možností, budoucnost bude patřit mikroskopii atomárních sil.*“ [15]. Argument pro toto tvrzení je zobrazen na následujícím obrázku.



Obrázek 5 STM a AFM zobrazení pentacenu na krystalu Cu(111). A: Model molekuly pentacenu. B: STM snímek změřen při konstantním proudu. C a D: AFM snímky pentacenu změřeny při konstantní výšce získané pomocí modifikovaného hrotu molekulou oxidu uhelnatého. Převzato z [14].

### 2.2 PRINCIP AFM

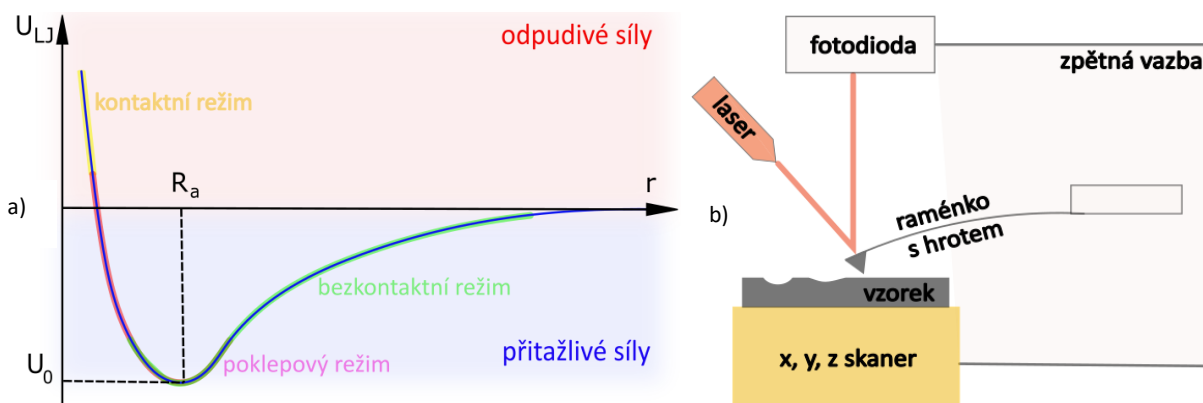
Princip fungování AFM spočívá v přiblížení hrotu k povrchu vzorku a následné detekci síly, která působí mezi hrotem a povrchem. Interakci mezi hrotem a vzorkem zprostředkovávají

přitažlivé síly, které jsou převážně van der Waalsovského charakteru a odpudivé síly krátkého dosahu, které jsou založeny na Pauliho vylučovacím principu. Oba příspěvky se sčítají do tzv. Lennard-Jonesova potenciálu (zobrazen na obrázku 6a)), který je fenomenologicky popsán rovnicí

$$U_{LJ}(r) = 4U_0 \left[ \left( \frac{R_a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{R_a}{r} \right)^6 \right], \quad (2.2.1.)$$

kde  $r$  vyjadřuje vzdálenost mezi povrchem a atomy hrotu,  $U_0$  je nejmenší hodnota potenciální energie systému a  $R_a$  je poloha, v níž  $U_{LJ}(r)$  nabývá nulové hodnoty [16].

Hrot je typicky připevněn na kmitající raménko, které působí jako pružina. Toto kmitající raménko je obvykle velmi citlivé na změny v síle mezi hrotem a vzorkem. Většina AFM používá také tzv. zpětnovazebnou smyčku k udržování konstantní vzdálenost mezi hrotem a povrchem vzorku. Tato smyčka reaguje na změny v síle mezi hrotem a vzorkem a upravuje polohu hrotu tak, aby vzdálenost hrotu od vzorku byla konstantní. Výchyly hrotu jsou detekovány pomocí laserového paprsku, který je odražen od zadní části hrotu na fotodetektor. Tento proces umožňuje zaznamenávat změny v pozici hrotu na nanometrové úrovni [16]. Zaznamenané pohyby hrotu se poté digitalizují a použijí k vytvoření mapy popisující topografické vlastnosti povrchu. Schéma popisované sestavy AFM je zobrazeno na obrázku 6b).



Obrázek 6 (vlevo) Lennard-Jonesův potenciál, který závisí na vzdálenosti hrotu od vzorku s dělením na jednotlivé AFM módy a na oblasti odpudivé a přitažlivé síly. (vpravo) Schéma měřicí sestavy AFM. Převzato a upraveno podle [16].

## 2.3 PRACOVNÍ MÓDY

Existuje několik různých pracovních módů AFM, které se liší v tom, jak se sonda pohybuje po povrchu materiálu a jaké druhy informací jsou získávány. Rozdělit je lze dle obrázku 6a) na kontaktní, pokleповý a bezkontaktní režim.

Kontaktní režim je prvním módem vyvinutým pro AFM. Konceptuálně je nejjednodušší a sloužil jako základ pro vývoj pozdějších módů. [17] Při tomto režimu je sonda přitlačena na povrch materiálu a následně pohybována po jeho povrchu. Při tomto pohybu se sonda přizpůsobuje tvaru povrchu materiálu a podle toho se mění vzdálenost mezi sondou a povrchem. Tato změna vzdálenosti je nejčastěji monitorována pomocí optického senzoru a odrazu světla na zadní straně sondy. Tímto způsobem je získávána informace o výškových změnách povrchu, což umožňuje vytvářet topografické mapy povrchu s velmi vysokým rozlišením [17]. Stálý kontakt hrotu se vzorkem může mít i své stinné stránky. Mezi nejčastější dle [17] patří poškození vzorku nebo hrotu v důsledku repulzivních sil mezi hrotem a vzorkem.

Dále z důvodu nepřetržitého kontaktu je nutné uvažovat vliv laterálních sil a na závěr je nutné brát v úvahu možné ovlivnění získaných výsledků nežádoucími interakcemi mezi hrotem a vzorkem.

V případě nahrazení zmíněné zpětné vazby pro kontaktní režim zpětnou vazbou udržující konstantní frekvenci kmitajícího hrotu dostáváme bezkontaktní režim AFM. V tomto režimu se hrot pohybuje nad povrchem vzorku s konstantní výškou a sleduje změny síly vzájemného působení mezi hrotem a vzorkem pomocí změny frekvence hrotu, které jsou vyvolány topografickými nerovnostmi na povrchu. Ve srovnání s kontaktním režimem je tento mód mnohem šetrnější k povrchu vzorku a minimalizuje riziko jeho poškození nebo deformace. Zároveň touto metodou lze dle [17] dosáhnout atomárního rozlišení, což bylo detailněji diskutováno v závěrečné zprávě z mé zahraniční studijní stáže na Technické univerzitě ve Vídni v roce 2022 [18].

Posledním režimem je pokleповý mód. Tento režim je také založen na vibracích hrotu s amplitudou typicky 50 nm [16], který osciluje, ale více se přibližuje k povrchu vzorku. Na základě změn amplitudy vibrací se měří interakce mezi hrotem a povrchem. Při tomto režimu se hrot pohybuje nad vzorkem s frekvencí blízkou vlastní frekvenci vibrací (rezonance). Pokud se hrot přiblíží k povrchu vzorku, dochází ke změně amplitudy jeho vibrací, což je způsobeno interakcí mezi hrotem a povrchem. Tuto změnu amplitudy lze detekovat a pomocí ní je možno získat informaci o topografii zkoumaného povrchu.

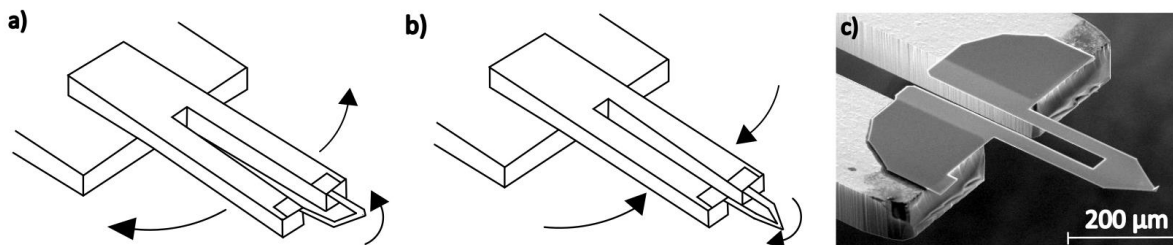
## 2.4 SONDY

Jedním z klíčových prvků této metody jsou sondy, jejich výběr má zásadní vliv na kvalitu a přesnost výsledků měření. Sonda se obvykle skládá z raménka a hrotu. Raménko slouží jako senzor působící síly a je nejčastěji vyrobeno z křemíku. Výhodou monolitických ramének je eliminace napětí v důsledku tepelného nesouladu různých materiálů a vysokému internímu Q-faktoru (= faktor kvality ovlivňující maximální rychlost skenování a kvalitu obrazu), což je podstatné pro dynamický mód AFM [16]. Hrot nejčastěji vzniká současně při litografické výrobě nosníku a je dále upravován dle dalšího využití pomocí například pokovení. Vyjma toho je většinou nejnižším bodem celého nosníku a slouží k získání informací o povrchové struktuře materiálů a jejich mechanických vlastnostech na mikroskopické úrovni. Tyto informace jsou pak detekovány pomocí oscilací raménka, které jsou měřeny opticky nebo pomocí samosnímacích sond.

Nejrozšířenějším typem měření výchylky raménka je optická detekce [16]. Tato metoda spočívá v monitorování změn v odrazu laserového paprsku z povrchu vzorku, které jsou způsobeny pohybem raménka. Laserový paprsek dopadá na konec raménka a je odražen z jeho povrchu na fotodetektor. Pokud se raménko pohybuje, mění se úhel odrazu paprsku, což způsobuje změny intenzity paprsku detekované na fotodetektoru. Schéma této sestavy je zobrazeno na obrázku 6b.

Jako zástupce k popisu samosnímacích sond lze uvést sondu Akiyama použitou v experimentální části této práce. Tato sonda je založena na křemenné ladičce a raménka ve tvaru písmene U s monolitickým hrotem pro dynamický režim AFM. Při napájení střídavým napětím začne ladicí vidlička kmitat na odpovídající frekvenci. To způsobí, že kořen raménka se periodicky rozpíná (obrázek 7a) a smršťuje (obrázek 7b) a přenáší oscilace skrz můstek na hrot sondy. Při následné interakci hrotu se vzorkem se mění rezonanční vlastnosti (rezonanční frekvence, fáze a amplituda oscilací), které jsou zaznamenávány měřením elektrické impedance můstku. Hrot sondy Akiyama má koncový poloměr menší než 15 nm [19]

a díky jeho geometrii je vrchol viditelný v SEM bez nutnosti náklonu, viz obrázek 7c). To je jeden z hlavních důvodů, proč jsou tyto hroty ideální pro korelativní pozorování povrchu pomocí metod AFM a SEM. Protože sonda Akiyama snímá pouze narušení svých oscilací, nemůže snímat vychýlení samotného koncového můstku. Z toho důvodu nejsou sondy Akiyama vhodná pro topografii v kontaktním režimu ani pro měření silové spektroskopie [20].

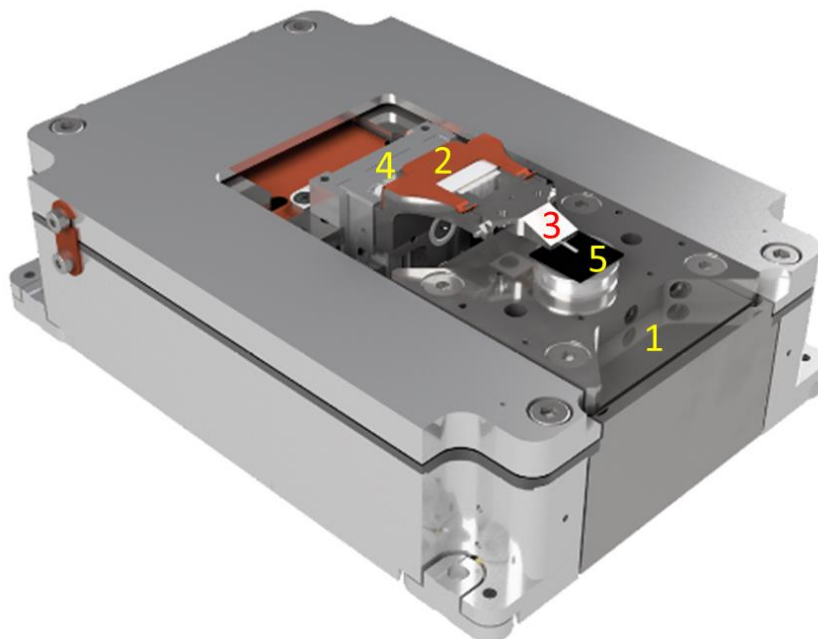


Obrázek 7 Znárodnění typické konfigurace sondy Akiyama: a) Pohyb hrotu směrem k povrchu měřeného vzorku; b) pohyb hrotu směrem od povrchu měřeného vzorku; c) detail můstku zobrazený v elektronovém mikroskopu. Převzato a upraveno podle [21].

## 2.5 MODUL LITESCOPE

Jako zástupce této techniky byl vybrán AFM modul Litescope od společnosti NenoVision s.r.o., který byl také použit v praktické části této diplomové práce. Tento modul umožňuje ve spolupráci s elektronovým mikroskopem provádět korelativní zobrazování zkoumané oblasti pomocí metod AFM a SEM.

Hlavní část tohoto modulu tvoří piezoelektrický skener (1) a držák na sondy (2). Do držáku na sondy je možné uchytit sondu (3). Další součástí jsou makromotory (4) umožňující přiblížení sondy ke vzorku (5). Bezespornou výhodou tohoto zařízení je kompatibilita s vakuovými systémy (až do  $10^{-5}$  Pa), skenovací rozsah XYZ:  $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$  a rozlišení v osách  $x, y$  až do řádu  $0,1\ \text{nm}$  a v ose  $z$  až do řádu  $0,02\ \text{nm}$  [20]. Model tohoto modulu je zobrazen na obrázku níže.



Obrázek 8 Modul Litescope: 1 - piezoelektrický skener, 2 - držák sondy, 3 - sonda, 4 - makromotory, 5 - vzorek. Převzato a upraveno podle [20].

### 3 HETEROGENNÍ KATALYTICKÁ OXIDACE CO

V této kapitole bude provedena deskripce heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého, která bude nejdříve definována. Poté bude přiblížen speciální případ časoprostorových oscilací a poskytnut náhled na povrchové oxidy na platině a na současný stav vědeckého bádání.

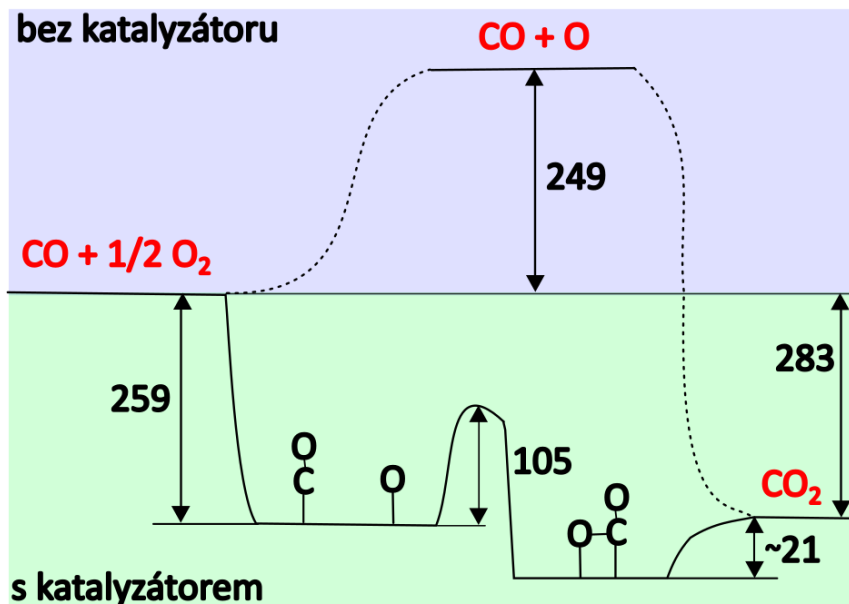
#### 3.1 ÚVOD

Průmyslový vývoj katalýzy sahá do počátku 20. století, kdy byl vyvinut proces oxidace amoniaku na kyselinu dusičnou. V období 1. a 2. světové války vývoji dominoval ropný průmysl, kde bylo vyvinuto například katalytické krakování ropy. Dalším důležitým milníkem byl rok 1950, kdy Faradayova společnost uspořádala vůbec první konferenci věnovanou heterogenní katalýze. Významný rozvoj pak nastal v roce 1954, kdy Eischen a jeho spolupracovníci vyvinuli metodu pro studium absorpce oxidu uhelnatého na měděných katalyzátorech pomocí infračervené spektroskopie. Nelze opomenout také důležitý milník pro akademickou obec, kdy byl v roce 1962 poprvé publikován časopis *Journal of Catalysis* věnován výhradně katalýze. S rozvojem automobilového průmyslu v šedesátých a sedmdesátých letech se začalo intenzivně diskutovat o negativních vlivech výfukových plynů. To vedlo k implementaci a vývoji katalytických konvektorů výfukových plynů. Tento katalytický systém je v dnešní době nejběžnějším katalytickým reaktorem na světě. Koncem 20. století se problematikou heterogenní katalýzy intenzivně zabývala skupina kolem Gerharda Ertla, který v roce 2007 dostal Nobelovu cenu za chemii za studium chemických procesů na pevných látkách [22]. Současnými hnacími silami vývoje katalýzy je snaha o ochranu životního prostředí a také dle [23] lze pozorovat setrvalý růst v počtu publikovaných prací na téma oxidace oxidu uhelnatého na kovech z jednotek publikací mezi lety 1975–1980 až do vyšších řádů desítek vědeckých článků v současné době. [24]

#### 3.2 REAKČNÍ MECHANISMUS

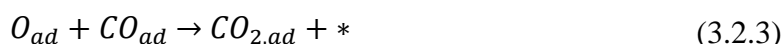
Heterogenní katalytická oxidace oxidu uhelnatého je chemický proces, který zahrnuje adsorpci oxidu uhelnatého na povrch katalyzátoru, jeho následnou oxidaci kyslíkem a následné odštěpení oxidu uhličitýho z povrchu katalyzátoru. Tento proces probíhá v několika krocích. V prvním kroku dochází k adsorpci molekuly oxidu uhelnatého na aktivním místě povrchu katalyzátoru. Toto aktivní místo může být tvořeno různými kovovými kationty. Mezi nejrozšířenější patří kovy platinové skupiny (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) [25]. Tato adsorpce molekuly oxidu uhelnatého na povrchu katalyzátoru zahrnuje vznik slabé vazby mezi molekulou oxidu uhelnatého a aktivním místem katalyzátoru. V druhém kroku dochází k oxidaci molekuly oxidu uhelnatého kyslíkem na aktivním místě povrchu katalyzátoru. V posledním kroku je uvolněn oxid uhličitý z aktivního místa povrchu katalyzátoru. Tento krok zahrnuje snížení velikosti vazby mezi molekulou oxidu uhličitýho a aktivním místem katalyzátoru, což umožňuje, aby se oxid uhličitý uvolnil z katalyzátoru. Tento proces je důležitý pro efektivní odstranění oxidu uhelnatého z průmyslových a komerčních aplikací. Energetický graf pro oxidaci oxidu uhelnatého na platinovém katalyzátoru a za jeho nepřítomnosti je zobrazen na obrázku 9. Horní cesta je pro průběh reakce bez katalyzátoru a dolní s přítomností katalyzátoru, která bude nyní blíže popsána. Na začátku této cesty se pomocí katalyzátoru sníží aktivační energie, která je potřebná ke spuštění reakce. To zapříčiní, že na povrchu platiny vznikne pomocí adsorpce vázaný kyslík a oxid uhelnatý. Tyto molekuly

následně překonají energetickou bariéru (pro Pt(111) je přibližně rovna  $105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) pomocí tepelné energie [26]. Pokud je teplota příliš nízká, katalýza neprobíhá. V předposledním kroku vznikla adsorbovaná molekula oxidu uhličitého, která z důvodu nižší vazebné energie, ve srovnání s adsorbovanými molekulami oxidu uhelnatého a kyslíku, desorbuje pomocí tepelné energie z povrchu platiny [26].

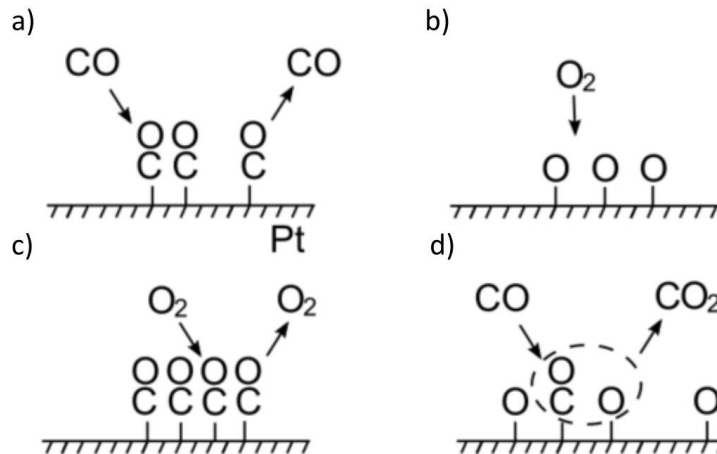


Obrázek 9 Schematický energetický diagram pro oxidaci oxidu uhelnatého na platinovém katalyzátoru (zelená oblast) a bez katalyzátoru (modrá oblast). Červená barva značí molekulu v plynné formě a černá značí adsorbovanou molekulu na povrchu katalyzátoru. Všechny energie jsou uvedeny v  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Převzato a upraveno podle [26].

Mechanismus diskutované reakce se řídí dle [27] Langmuir-Hinshelwoodovým schématem, dle kterého molekula oxidu uhelnatého potřebuje k nedisociativní adsorpci na povrch platiny jedno volné místo (v rovnicích níže značeno pomocí \*), viz obrázek 10a a rovnice 3.2.1. Za předpokladu teplot pod 600 K vytvoří molekuly svou adsorpci hustou vrstvu, která zabrání adsorpci kyslíku (obrázek 10c). Pro disociativní adsorpci molekuly kyslíku jsou potřeba dvě volná místa na povrchu (obrázek 10b a rovnice 3.2.2). Pokrytí povrchu kyslíkem v tomto případě nebrání adsorpci molekul oxidu uhelnatého. Pokud adsorbovaná molekula oxidu uhelnatého (značeno  $\text{CO}_{ad}$ ) potká adsorbovaný atom kyslíku (značeno  $\text{O}_{ad}$ ) na sousedním povrchovém místě, vytvoří se adsorbovaná molekula oxidu uhličitého (značeno  $\text{CO}_{2,ad}$ ) a jedno volné povrchové místo (rovnice 3.2.3). Na závěr je adsorbovaná molekula oxidu uhličitého desorbována z povrchu (obrázek 10d a rovnice 3.2.4). Rovnice (3.2.1-3.2.4) jsou převzaty z [28] a jejich názorná schematická interpretace je zobrazena na obrázku 10.







Obrázek 10 Schematický mechanismus oxidace oxidu uhelnatého na platině. V prvním sloupci je zobrazeno pokrytí povrchu oxidem uhelnatým, který při teplotách pod 600 K působí jako inhibitor pro adsorpci kyslíku. Ve druhém sloupci je znázorněn mechanismus vzniku oxidu uhličitého z povrchu pokrytým molekulami kyslíku, kde na obrázku d) dochází k adsorpci molekuly oxidu uhelnatého, jeho vzájemné reakci s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého. Převzato a upraveno podle [29].

Podle [27] je možné vyjádřit celkovou rychlost reakce patřící do nelineární dynamiky ve tvaru:

$$R = k \cdot c_{O_{ads}} \cdot c_{CO_{ads}}, \quad (3.2.5)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta povrchové rekombinace oxidu uhelnatého a kyslíku.  $c_{O_{ads}}$  a  $c_{CO_{ads}}$  značí koncentrace jednotlivých molekul na povrchu, které jsou získány zkonkretizovaným případem obecné reakčně-difúzní rovnice ve tvaru:

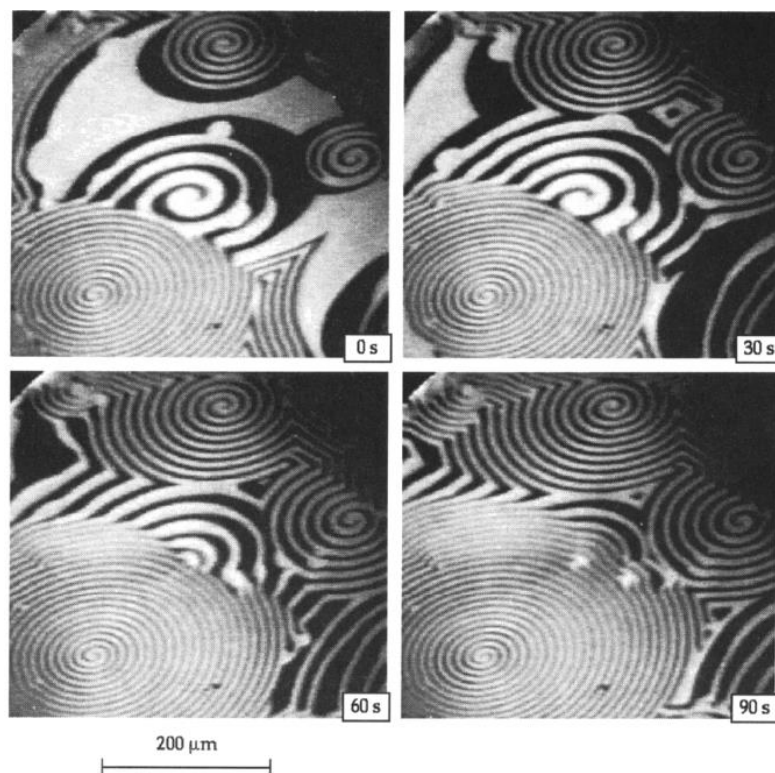
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(\lambda, \vec{c}) + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}. \quad (3.2.6)$$

Veličina  $\vec{c}$  odpovídá vektoru koncentrací jednotlivých komponentů,  $\lambda$  označuje sadu parametrů jako je teplota, tlak či koeficient ulpění molekuly k povrchu (dále označovány pro kyslík jako  $s_{O_2}$  a oxid uhelnatý jako  $s_{CO}$ ). Dále  $F$  symbolizuje kinetickou část rovnice, zatímco difúzní část rovnice popisuje difúzní koeficient  $D$  a gradient koncentrace  $c$ . Za předpokladu homogenity v prostoru lze zanedbat člen  $D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$  z rovnice 3.2.6 a zjednodušit tak celkový výpočet.

### 3.3 ČASOPROSTOROVÉ OSCILACE

Rychlost oxidace oxidu uhelnatého na povrchu platiny se může dle rovnice 3.2.5 v čase měnit. Tato změna rychlosti obecně závisí na několika faktorech, jako je povrchová teplota, parciální tlak oxidu uhelnatého a kyslíku a krystalografická orientace povrchu (bude diskutováno v následujících odstavcích). Tyto faktory mohou vést k různému reakčnímu chování, a to od stacionárního až po oscilační a chaotické. Tato chování jsou způsobena množstvím chemisorbovaných reaktantů, které jsou k dispozici pro reakci a které jsou trvale dodávány z plynné fáze. Chemisorbované molekuly na povrchu platiny mají různou schopnost difúze na jejím povrchu v závislosti na adsorpčních místech a vnějších podmínkách. Reakčně-difúzní procesy na povrchu Pt daleko od termodynamické rovnováhy mohou vést ke vzniku časoprostorových vzorců, které se skládají z povrchových ploch platiny pokrytých

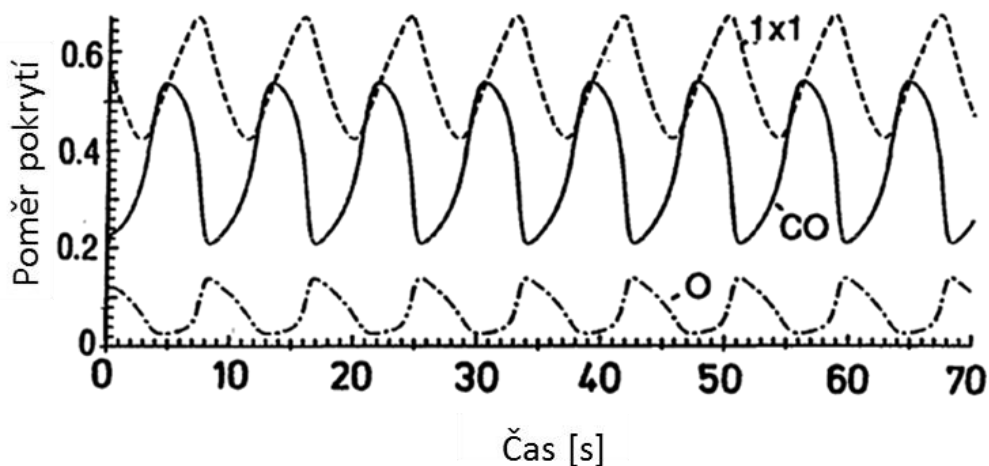
molekulami oxidu uhelnatého a kyslíkem měnících se v čase. Jako příklad lze uvést rotující spirály zobrazeny na následujícím obrázku. [29]



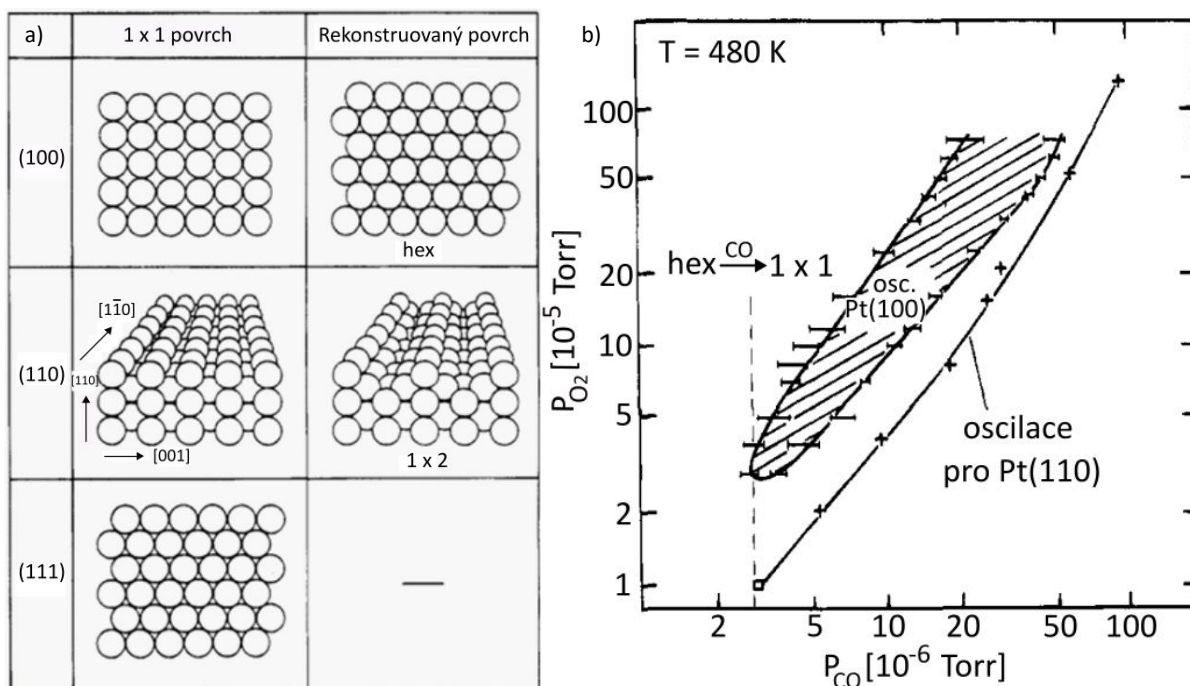
Obrázek 11 Snímek pořízen metodou fotoemisní elektronové mikroskopie demonstruje časový vývoj a vzájemnou interakci spirál s odlišnými periodami rotace a vlnovými délkami během oxidace oxidu uhelnatého na monokrystalu Pt (110):  $T = 448 \text{ K}$ ,  $p_{CO} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ . Tmavé oblasti na snímku odpovídají pokrytí molekulami kyslíku a světlá pokrytí odpovídají molekulám oxidu uhelnatého nebo povrchu bez adsorbátů. Převzato z [29].

Podle [29] lze dané oscilační chování pozorované na obrázku 11 pro platinový monokrystal Pt(110) popsat následovně. Za pokojové teploty na povrch platiny s povrchovou strukturou 1x1 se adsorbují molekuly oxidu uhelnatého, který povrch „otráví“. Reakce v tomto případě neprobíhá [30]. Při zahřátí tohoto povrchu dojde k desorpci adsorbovaných molekul z povrchu a vzniku volných míst. Na daná volná místa se adsorbují molekuly kyslíku. Při vzájemném kontaktu molekul oxidu uhelnatého a kyslíku na povrchu platiny dochází ke vzniku molekuly oxidu uhličitého a vzniku volného místa pro adsorpci příchozích molekul. Povrchová struktura 1x1 má pro kyslík větší koeficient ulpění ( $s_{O_2, 1x1} \approx 0,6$  [31]). V důsledku toho je více molekul oxidu uhelnatého spotřebováváno reakcí, než je dodáváno pomocí adsorpce. Při dosažení kritické hodnoty pokrytí povrchu platiny v poměru 0,2 monovrstvy (20 % platiny je pokryto molekulami oxidu uhelnatého) dochází k rekonstrukci povrchu do fáze 1x2. Takto nově vzniklý povrch má nižší povrchovou energii, ale také nižší koeficient ulpění pro kyslík ( $s_{O_2, 1x2} \approx 0,3-0,4$  [31]). V důsledku toho se zvýší pokrytí povrchu molekulami oxidu uhelnatého. Když poměr adsorbovaných molekul oxidu uhelnatého překoná kritickou hodnotu pokrytí, dochází ke zpětné rekonstrukci do fáze 1x1. Tento povrch má opět nižší koeficient ulpění pro molekuly oxidu uhelnatého a dochází k cyklickému opakování daného děje, jak je zobrazeno pomocí simulace na obrázku 12. Ačkoliv základní mechanismus je pro povrchy Pt(100) a Pt(110) totožný, výrazně se liší jejich oscilační vlastnosti. U povrchu (100) lze typicky sledovat pouze nepravidelné oscilace, zatímco pro povrch Pt(110) lze sledovat pravidelné tvary vln až po harmonické oscilace, jak je zobrazeno na obrázku 11. Pro zbývající

krystal s nízkým indexem krystalové roviny (111) je povrch vůči rekonstrukci stabilní a dochází zde pouze k samostatnému pokrytí povrchu adsorbáty oxidem uhelnatým a kyslíkem v závislosti na teplotě. Povrchy s nízkým indexem krystalové roviny pro povrch 1x1 a rekonstruovaný povrch jsou zobrazeny na obrázku 13a.



Obrázek 12 Simulace oscilační kinetiky oxidace oxidu uhelnatého na povrchu Pt(110) při teplotě  $T = 540$  K,  $p_{CO} = 2,3 \cdot 10^{-3}$  Pa a  $p_{O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Pa. Křivka s označením 1x1 značí pokrytí povrchu s povrchovou rekonstrukcí 1x1, křivka CO symbolizuje množství adsorbovaných molekul oxidu uhelnatého a poslední křivka symbolizuje poměr pokrytí molekulami kyslíku. Převzato a upraveno podle [32].

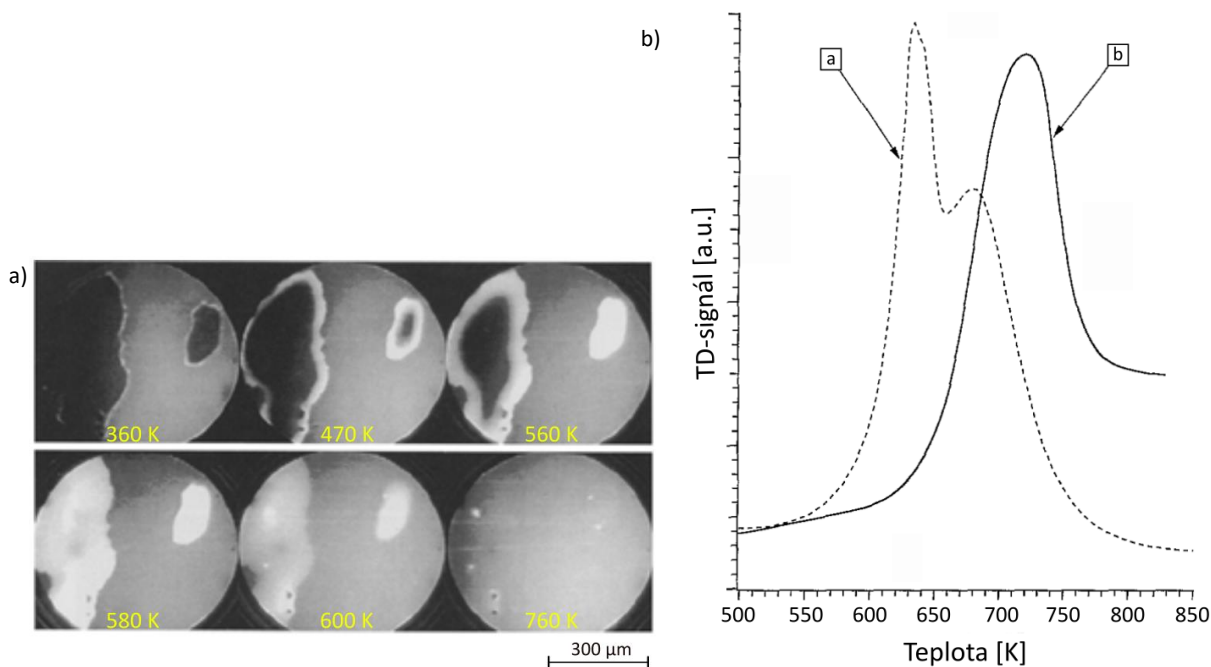


Obrázek 13 (vlevo) Povrch 1x1 a odpovídající rekonstruovaný povrch pro krystaly s nízkými indexy krystalových rovin. Pro krystalové roviny (100) a (110) dochází k rekonstrukci povrchu a krystalová rovina (111) je vůči rekonstrukci inertní. (vpravo) Diagram pro výskyt oscilačních jevů na Pt(100) a Pt(110) při teplotě  $T = 480$  K. Přerušovaná čára označuje minimální parciální tlak oxidu uhelnatého, který je nutný pro změnu z povrchové kvazihexagonální (= hex) do 1x1 na Pt(100). Převzato a upraveno podle [29].

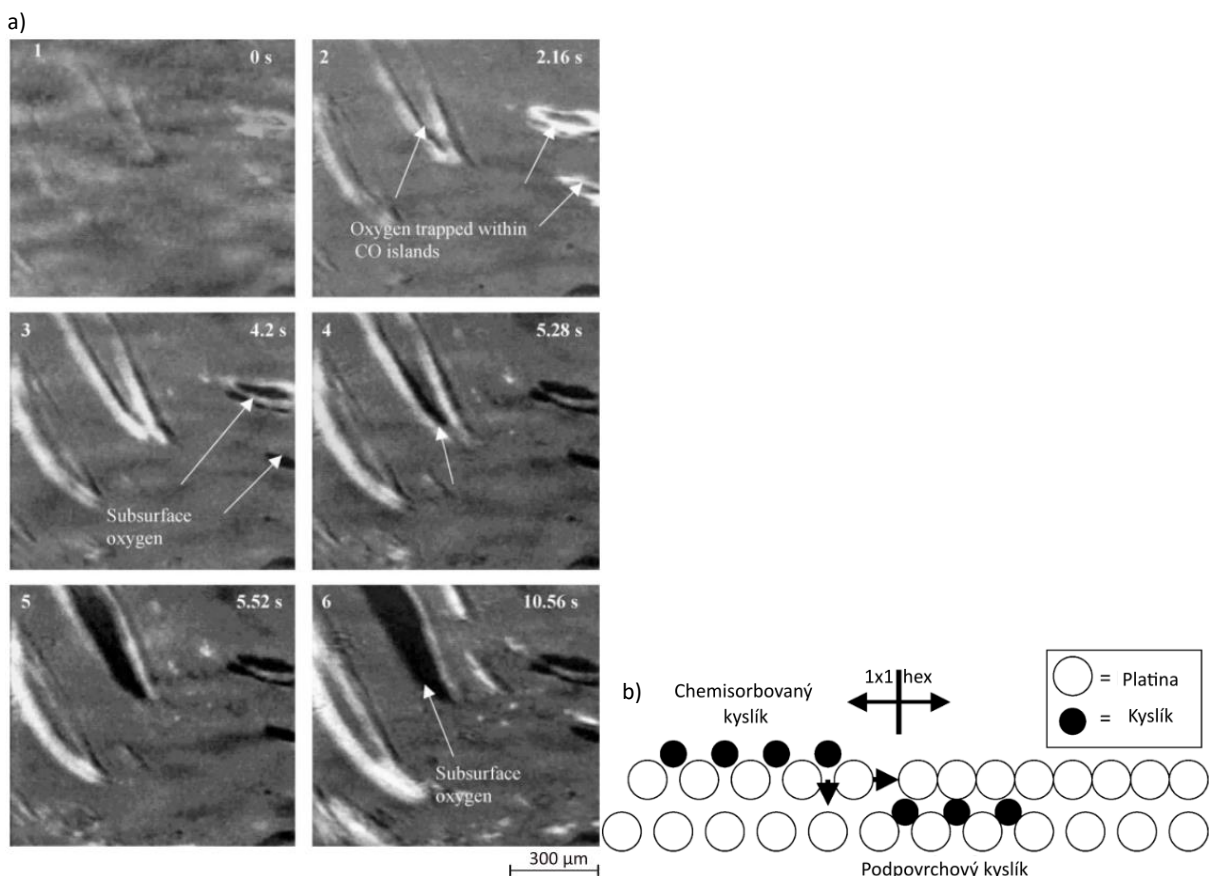
Jak bylo zmíněno v úvodu této podkapitoly, časoprostorové oscilace závisí na několika proměnných, jako je například teplota, parciální tlaky a krystalografická orientace. Při pohledu na obrázek 13b můžeme pozorovat, že oblast parciálních tlaků pro pozorování oscilací je pro povrch Pt(100) výrazně širší než pro povrch Pt(110). Tento rozdíl je dle [29] způsobem vysokou citlivostí povrchu Pt(110) vůči změnám parciálních tlaků jednotlivých reaktantů. Ačkoliv je základní mechanismus oscilací pro oba povrchy totožný, liší se v jejich možnostech pozorování. U povrchu Pt(100) lze typicky najít pouze nepravidelné oscilace, zatímco pro Pt(110) lze sledovat pravidelné oscilace s různými tvary vln.

### 3.4 OXIDY NA PLATINĚ

Adsorpci molekul kyslíku na povrch platiny mohou vzniknout různé druhy oxidů. V článku [33] určili pomocí metody teplotní desorpční spektrometrie přítomnost dvou různých druhů oxidu platiny na krystalu Pt(100) na základě dvou desorpčních maxim. První z nich přiřadili k adsorbovanému kyslíku diskutovanému v předchozích odstavcích a druhý k podpovrchovému oxidu, který mohl vzniknout pouze během oxidace oxidu uhelnatého. Jeho vznik je přisuzován rekonstrukci povrchu během probíhající katalytické reakce, která nebyla v tomto článku detailněji vysvětlena. Jeden z možných způsobů vzniku tohoto podpovrchového oxidu je diskutován v [34] a [35]. V uvedených člancích se domnívají, že pozorovaná změna kontrastu pomocí fotoemisní elektronové mikroskopie (obrázek 14a) a elipsomikroskopie pro zobrazování povrchu (obrázek 15a) je způsobena povrchovým oxidem. Svě závěry podložili pomocí termální desorpční spektroskopie, kde pozorovali dva rozdílné vrcholy pro kyslík z Pt(100), viz obrázek 14 b, a navrhli možný model vzniku podpovrchového oxidu zobrazený na obrázku 15 b.



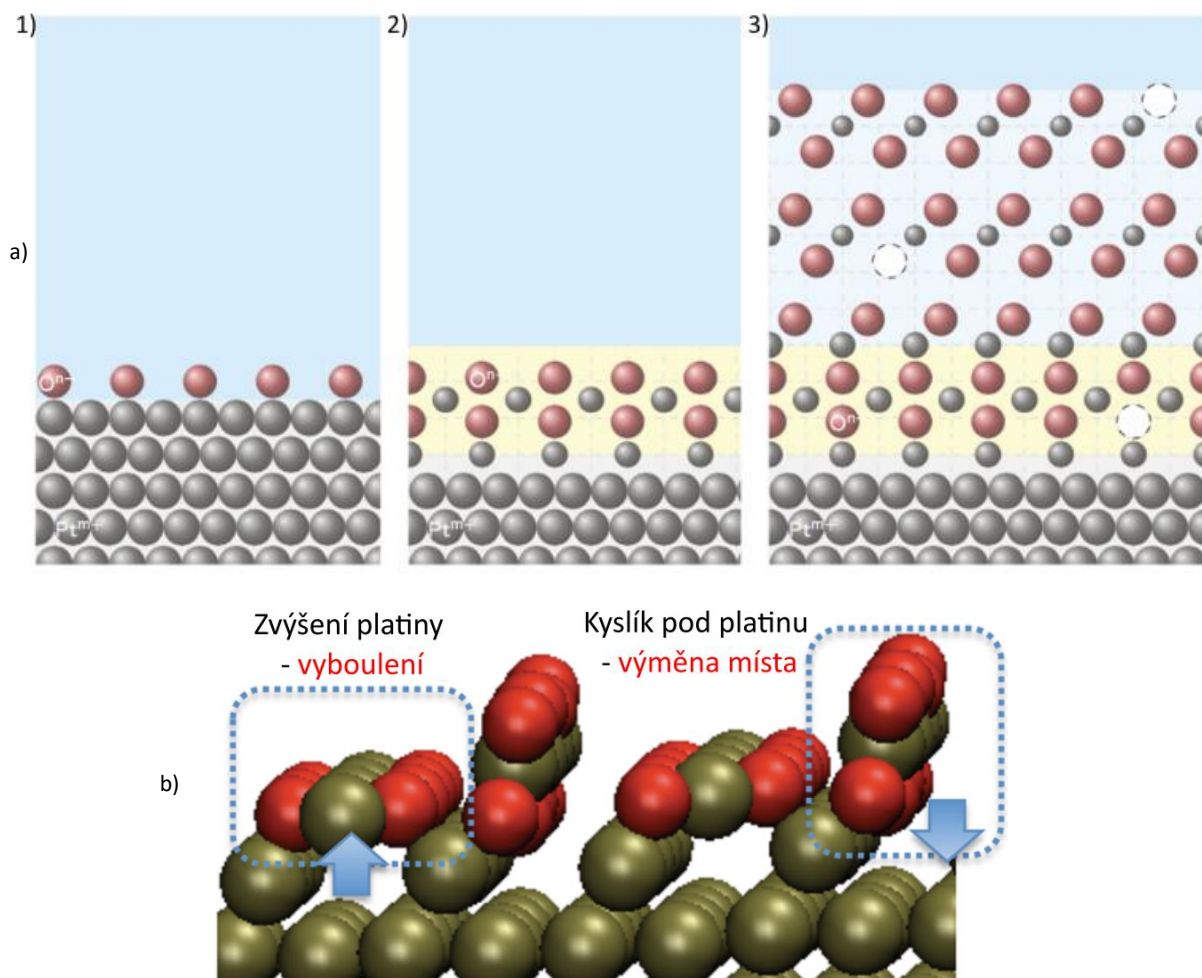
Obrázek 14 (vlevo) Tmavé kyslíkové ostrovy se mění na oblasti s nízkou výstupní prací při zahřívání vzorku. Měřeno pomocí fotoemisní elektronové mikroskopie. (vpravo) Tepelná desorpční spektra pro kyslík z Pt(100), která ukazují rozdíl mezi desorpcí chemisorbovaného kyslíku (a) a podpovrchového kyslíku (b). Signál pro podpovrchový kyslík byl násoben koeficientem 10. Převzato a upraveno podle [34].



Obrázek 15 (vlevo) Přeměna chemisorbovaného kyslíku na podpovrchový kyslík na Pt(100) pozorovaná pomocí elipsomikroskopie pro zobrazování povrchu při  $p_{CO} = 1,04$  Pa,  $p_{O_2} = 6,93$  Pa a  $T = 523$  K. (vpravo) Navrhovaný mechanismus, který ukazuje vznik podpovrchového kyslíku na rozhraní mezi povrchem 1x1 pokrytým kyslíkem a čistým kvazihexagonálním (= hex) povrchem. Výsledkem tvorby podpovrchového ostrova je kvazihexagonální povrch s podpovrchovým kyslíkem, který leží pod ním. Převzato a upraveno podle [35].

Pro tvorbu podpovrchového kyslíku byly také navrženy modely na základě numerického výpočtu a za pomoci teorie funkcionálu hustoty (DFT – Density functional theory). Jako zástupce pro matematický model tvorby a růstu oxidů na platině byl zvolen článek s názvem Modelling oxide formation and growth on platinum [36]. V tomto článku spojují procesy výměny na rozhraní mezi ionty platiny a kyslíku s transportem volných kyslíkových iontů prostřednictvím difúze a migrace. Zde popisovaný princip spočívá v tom, že podpovrchový oxid je citlivý na hustotu volných míst v kyslíkových iontech na rozhraní kov-kyslík a na rychlost extrakce Pt iontů přes toto rozhraní. Při dostatečně vysokém povrchovém pokrytí kyslíkem jsou vytvořeny platinové vakance pomocí pohybu platiny během rekonstrukce. Tato volná místa jsou následně vyplněna ionty kyslíku. Tato sekvence procesů vytváří povrchovou vrstvu oxidu platiny a následně i podpovrchovou vrstvu oxidu. Růst této struktury je omezen rychlostí vzniku defektů na zkoumaném rozhraní. Popisovaný model (viz obrázek 16a) je dobře srovnatelný s experimentálními daty pro různé materiály z různých zdrojů. V článku [37] navrhli pomocí DFT stabilní fáze pro kyslík na površích platiny (111) pro případ jedné monovrstvy kyslíku. Na základě tohoto výpočtu byl navržen mechanismus pro přesun kyslíku z povrchu platiny pod její povrch při teplotě 0 K následujícím způsobem. V prvním kroku vznikne pomocí rekonstrukce vyboulená fáze. V případě vysoké hustoty těchto fází dochází v těchto místech k výměně míst mezi molekulami  $PtO_2$  a následnému vniku podpovrchového oxidu. Vznik podpovrchového oxidu je podmíněn koncentrací kyslíku na povrchu větší nebo rovno jak pokrytí 1/9 povrchu platiny z důvodu požadované interakce

kyslík-kyslík. S přibývajícím hustotou pokrytí je následně pravděpodobnost vzniku podpovrchového oxidu větší. Tento popsaný model je zobrazen na obrázku 16b).



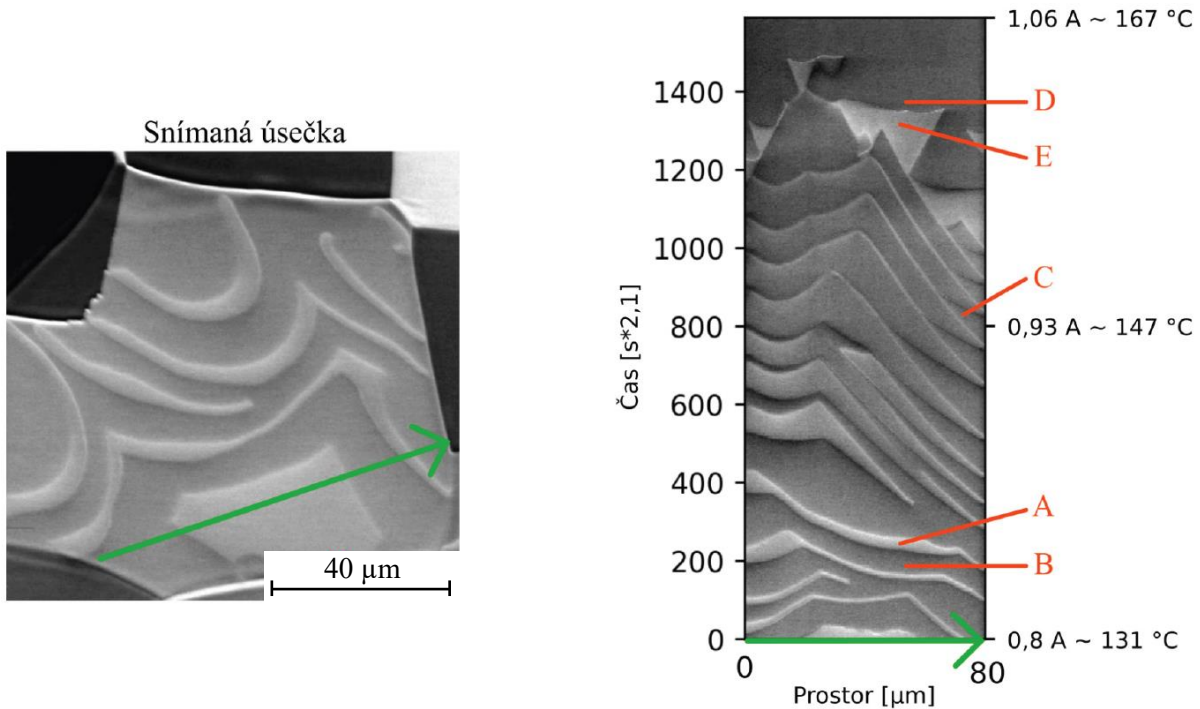
Obrázek 16 a) Schéma růstu oxidu platiny, kde šedá kulička značí atom platiny a červená atom kyslíku: 1) tvorba chemisorbovaného kyslíku; 2) tvorba vrstvy PtO, 3) dvouvrstva PtO (žlutá) a PtO<sub>2</sub> (bílo-modrá) se znázorněnými volnými místy kyslíkových iontů (bílé kruhy s přerušovanou čarou). Převzato a upraveno podle [36]. b) hybridní fáze s vyboulením a výměnou místa molekuly PtO<sub>2</sub> při nejstabilnějším pokrytím jednou monovrstvou kyslíku. Převzato a upraveno podle [37].

Vliv podpovrchového oxidu platiny na heterogenní katalytickou oxidaci oxidu uhelnatého se zdá být diskutabilní [23]. Vliv podpovrchového oxidu byl zkoumán i pro jiné kovy. Například dle [38] snižuje podpovrchový oxid katalytickou rychlost na krystalu Pd(111). To je pravděpodobně zapříčiněno snížením koeficientu přilnavosti pro oxid uhelnatý a kyslík. V tomto článku byla také diskutována možnost ovlivnění reakce současně pomocí povrchového oxidu (podporuje katalytickou aktivitu) a podpovrchového oxidu, který danou reakci naopak inhibuje. To může být následně zdrojem rozporů při analýzách výsledného vlivu zkoumaných oxidů na oxidační reakci oxidu uhelnatého a může hrát roli při interpretaci dosažených výsledků.

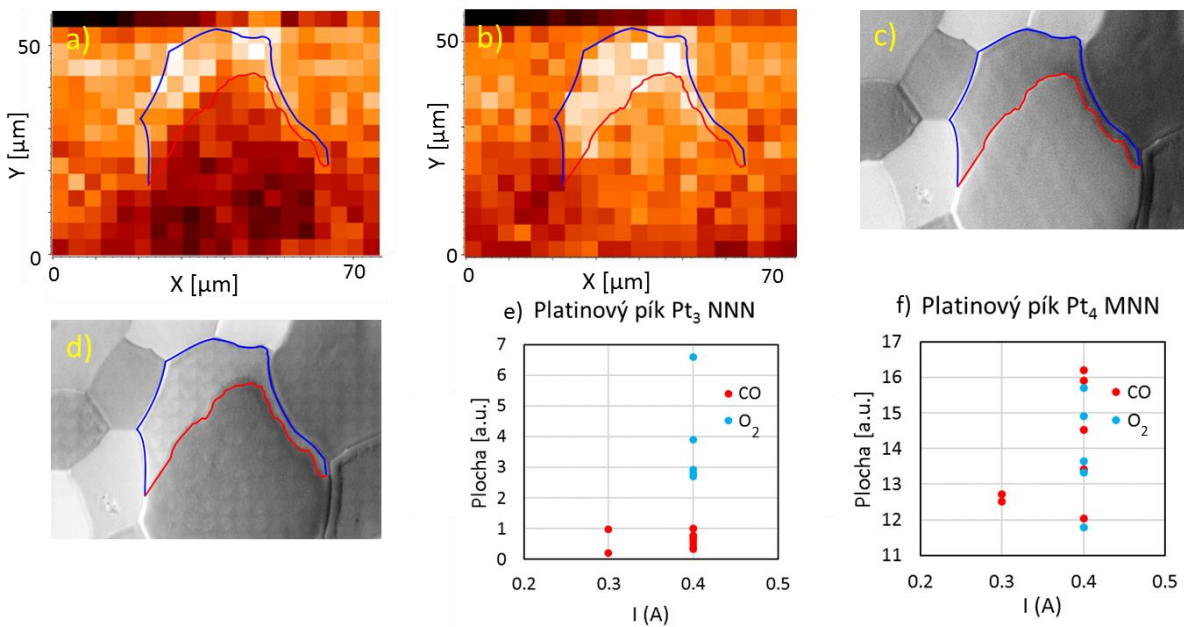
### 3.5 SOUČASNÝ STAV

V současné době lze pozorovat úsilí o pochopení vlivu krystalické povrchové orientace kovových povrchů na heterogenní reakce. Tyto experimenty jsou nejčastěji realizovány na monokrystalech nebo pomocí nanočásticových katalyzátorů. Mezi zástupce první skupiny kupříkladu patří článek [39] popisující vliv stupňovitěho povrchu Rh na rychlost oxidace oxidu uhelnatého. V tomto výzkumu došli k závěrům, že oxidace oxidu uhelnatého probíhá rychleji na stupňovitěm povrchu Rh(553) než na plochému Rh(111). Na těchto stupňovitěch površích dochází k rychlejší reakci spíše na terasách poblíž stupňů než na okrajích stupňů. To je způsobeno relaxacemi měnícími adsorpční energie. Jak by se na první pohled mohlo zdát, tak adsorbáty na místech s nízkou aktivitou nemusejí hrát až tak velkou roli. Bylo zde zjištěno, že tyto adsorbáty se mohou pomocí difúze přesunout do míst s vysokou aktivitou. Domnívám se, že směr výzkumu stupňovitěch povrchů by mohl poskytnout způsoby, jak optimalizovat tvar katalyzátoru a tím umožnit další zlepšení aktivity pro určité reakce. Doposud nedostatečně vysvětlený jev rekonstrukce povrchu se snažili přiblížit v článku [40] pomocí nanočásticového katalyzátoru na bázi Pd. V této studii nastínili, že oscilační chování pramenů z periodické restrukturalizace nanokatalyzátorů zprostředkované adsorpcí oxidu uhelnatého mezi kulatými tvary s vysokým indexem krystalových rovin (např. {120}) a plochými tvary s nízkým indexem krystalových rovin (např. {110}) pozorované primárně pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Tyto poznatky o dynamických povrchových vlastnostech nanočásticových katalyzátorů za reaktivních podmínek v atomovém měřítku hrají důležitou roli při návrhu vysoce výkonných katalyzátorů. Navzdory mnoha aktivním snahám není zatím celkový mechanismus heterogenní reakce plně pochopen.

V rámci naší výzkumné podskupiny pod vedením Ing. Petra Bábora, Ph.D. a doc. Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D. jsme se pokusili též do oblasti heterogenní katalýzy přispět svým dílem. V rámci svých bakalářských a diplomových prací jsme se doposud zabývali heterogenní katalytickou oxidací oxidu uhelnatého na platině. Kolega Bc. Antonín Jaroš se ve své bakalářské práci [41] zabýval pozorováním této reakce za různých podmínek pomocí ultra vysoko vakuového (UHV – Ultra-High Vacuum) SEM. V této práci se mu podařilo pozorovat vliv elektronového svazku na průběh oscilační reakce a také vliv grafenu na průběh zkoumané reakce skrz takto modifikovaný povrch. Během těchto experimentů jsme narazili na problém prohození kontrastu sekundárních elektronů (dále kontrast) odpovídající výstupní práci pro místa pokrytá jednotlivými reaktanty (obrázek 17). K řešení tohoto problému jsem přispěl ve své bakalářské práci [6] skrz Augerovy analýzy, ve které jsem vytvořil metodiku pro určení převažujícího adsorbovaného plynu na povrchu a mapu rozložení molekul na povrchu (obrázek 18). Bohužel i zde byla pozorována doposud nevysvětlená změna kontrastu před analýzou a po její analýze. Z toho důvodu nemohly být závěry experimentů zobecněny a použity pro přiřazení kontrastu odpovídajícím plynům. Dle literatury [27] měla být Augerova analýza zkoumané reakce kvůli destruktivní interakci vysokoenergetických elektronů na citlivý adsorbát obecně nemožná. O to víc byly překvapující experimenty Ing. Marcela Janáka v jeho diplomové práci [42]. V jeho práci se mu podařilo zkoumanou reakci pozorovat pomocí hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry), která je obecně považována za mnohem destruktivnější spektroskopickou metodu, než Augerova elektronová spektroskopie. Ve své práci úspěšně provedl pozorování dané reakce a také teplotně programované analýzy povrchu pro rozdílné pokrytí a teploty. Poslední publikovanou prací naší skupiny je bakalářská práce Bc. Richarda Gazdíka [43], který se ve své práci pokusil o korelativní pozorování diskutované reakce pomocí metod AFM + SEM. Bohužel kvůli mnoha úskalím neúspěšně. Doposud se nám ve výše uvedených pracích i přes veškerou snahu nepodařilo kvalitativně vysvětlit pozorované změny kontrastu a možné vlivy podpovrchových forem oxidu na reakci.



Obrázek 17 Postupná změna kontrastu vln a pozadí způsobená zvýšením teploty vzorku za podmínek  $p_{CO} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  Pa a  $p_{CO+O_2} = 6,3 \cdot 10^{-4}$  Pa. V bodě A lze pozorovat adsorbovaný kyslík s bílým kontrastem, v bodě D již s kontrastem tmavým. Stejná změna kontrastu nastává i pro pozadí (body B, E). V bodě C splývá kontrast pozadí a vln. Převzato a upraveno podle [41].



Obrázek 18 Augerova mapa pro rozložení uhlíku a) a kyslíku b) na povrchu zobrazeného na snímku před mapováním c) a po mapování zkoumané oblasti d) při  $p_{CO} = 1,4 \cdot 10^{-5}$  Pa a  $p_{O_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$  Pa. Snímky a) až d) mají identické měřítko. Světlejší odstíny na a) a b) značí vyšší zastoupení daného prvku a tmavší opak. Modrá čára vymezuje hranici s jiným zrnem a červená hranici mezi adsorbovaným oxidem uhelnatým a kyslíkem. Hranice jsou vytvořeny dle snímku c). Grafy e) a f) zobrazují intenzity platinových vrcholů Pt<sub>3</sub> NNN a Pt<sub>4</sub> MNN, kde pík Pt<sub>3</sub> NNN dle vytvořené metodiky nejlépe rozlišuje mezi pokrytím molekulami oxidu uhelnatého a kyslíku. Převzato a upraveno podle [6].



## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

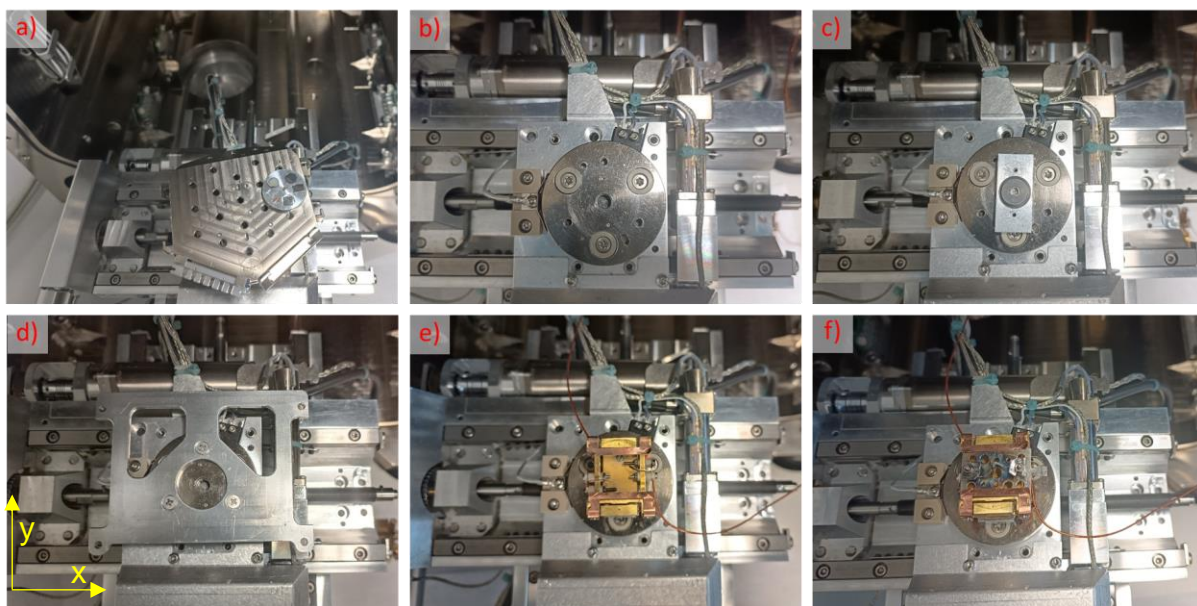
Experimentální část bude rozdělena do tří hlavních podkapitol, ve kterých bude nejdříve diskutován přenos experimentu do mikroskopu umožňující korelativní pozorování. Poté se přejde k modifikaci povrchu a na závěr budou představeny experimenty detekující reakční odezvu mezi povrchem vzorku a hrotem.

### 4.1 PŘENESENÍ EXPERIMENTU

V rámci své bakalářské práce [6] jsem se zabýval pozorováním a analýzami heterogenní katalytické reakce v zařízeních UHV SEM a NanoSAM. Sestava UHV SEM umožňuje provádět analýzy za velmi nízkých tlaků (základní tlak až do řádu  $10^{-8}$  Pa), ohřev vzorku a paralelní napouštění plynů. V případě potřeby je možné použít argonové dělo k odprášení nečistot z povrchu vzorku nebo zkoumat vzorek až do tlaků  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa. Vzhledem k technické složitosti sestavy a přítomnosti ultravysokého vakua (dosaženo až po několika dnech od otevření komory) nebylo možné dané zařízení upravit pro implementaci modulu Litescope. Druhým uvažovaným zařízením je NanoSAM. Dané zařízení má základní tlak podobný jako předchozí zařízení (až do řádu  $10^{-9}$  Pa) a taktéž umožňuje ohřev vzorku a napouštění plynů. Jeho nevýhodou je maximální provozní tlak v řádu  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa, což je při pohledu na obrázek 13b silně limitujícím faktorem. Z těchto důvodů se jeví jako nejlepší rozhodnutí přenést daný experiment do vysokovakuového mikroskopu Versa 3D. Tento mikroskop má sice mnohem vyšší základní tlak ( $\sim 10^{-4}$  Pa), ale díky jednodušší manipulaci v analyzační komoře při implementaci úprav mikroskopu, přítomnosti sestavy pro použití fokusovaného iontového svazku a možnosti provádět měření až do řádu  $10^{-2}$  Pa, byl tento mikroskop vhodnou volbou.

#### 4.1.1 POUŽITÁ SESTAVA A VZORKY

Pro přenesení experimentu byla nutná modifikace sestavy mikroskopu Versa 3D. Tato modifikace obnášela výměnu přírub pro možnost implementace termočlátku a odporového ohřevu, připojení plynového potrubí a úpravu stolku mikroskopu. Nejčastější postup implementace změn v rámci přípravy na měření je následující. Nejdříve je provedena výměna stolku dle schématu uvedeného na následujícím obrázku, kde je nejprve odebrán původní držák na vzorky (obrázek 19b), vyměněn za držák na vzorek pro paletku (obrázek 19e), na který je následně umístěn zkoumaný vzorek (obrázek 19f). Poté je provedeno elektrické propojení vzorku s V-A zdrojem. Toto místo bylo často nejkritičtější. V případě chyby při propojení držáku na vzorek s V-A zdrojem docházelo k průchodu proudu skrz paletku namísto skrz vzorek. Tento problém byl většinou vyřešen důkladným proměřením propojení mezi sestavou vzorek-vodič a paletka-vodič. Dalším častým, ale ne nutným bodem modifikace, bylo umístění termočlátku pro měření teploty stolku. Po provedení těchto modifikací byla komora se vzorkem a s plynovým potrubím vakuována. Mikroskopická sestava před začátkem měření je zobrazena na obrázku 4.

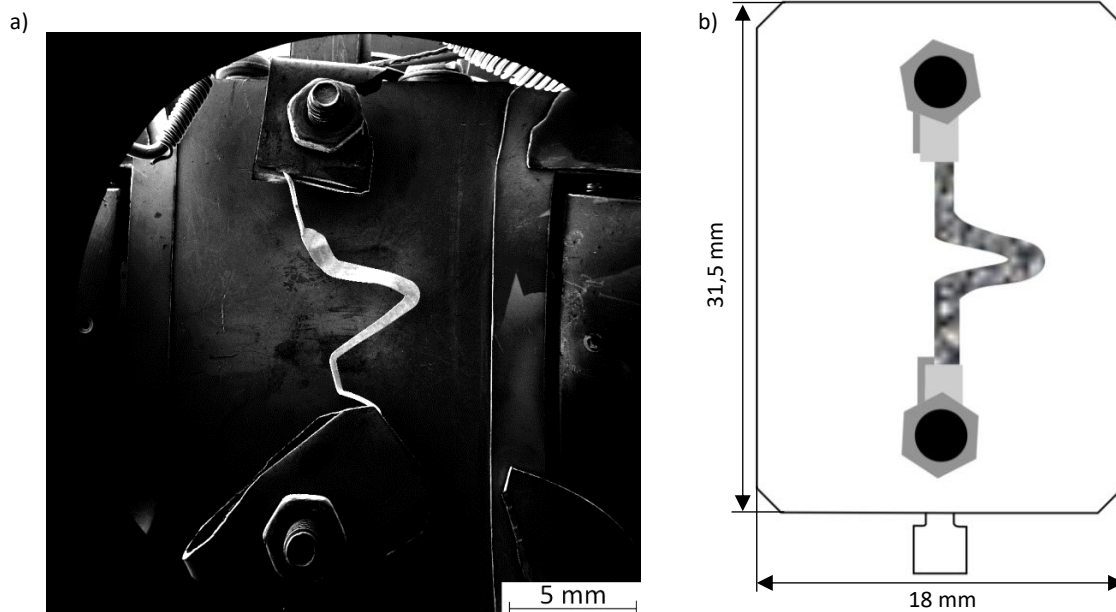


Obrázek 19 Úprava stolku s držákem na vzorky v mikroskopu Versa 3D: a) původní držák na vzorky s rozměry  $x = 78,25$  mm,  $y = 89,35$  mm; b) stolec po odebrání původního držáku (průměr kruhového podstavce je přibližně 46 mm); c) implementace nového uchycení (obdélníkový podstavec s rozměry  $x = 13,95$  mm,  $y = 30,00$  mm); d) deska pro případ umístění Litescopu do komory (detailněji diskutováno v části 4.2.1); e) instalace držáku na vzorky s rozměry  $x = 25,5$  mm a  $y = 30,1$  mm s příslušným elektrickým propojením; f) umístění vzorku do držáku.

Příprava vzorku pro níže popisované experimenty v zařízení Versa 3D probíhala před úplně prvním analýzou následujícím způsobem. Platinový drátek o průměru 0,1 mm byl ohnut do tvaru písmene U a vylisován pomocí lisu. Tímto způsobem bylo dosaženo zvětšení plochy pozorování a minimalizoval se vliv teplotního driftu během experimentů. Takto vytvořený vzorek byl umístěn do komory mikroskopu UHV SEM z důvodu větší bezpečnosti pro zařízení (elektronový tubus je zakryt pomocí clony) při dlouhodobém ohřevu vzorku. Ohřev probíhal v kyslíkové atmosféře při parciálním tlaku v řádu  $\sim 10^{-4}$  Pa a pomocí odporového ohřevu při proudu mezi 2,8–3,2 A (proud byl volen individuálně pro každý vzorek podle intenzity vyzařovaného záření a čistoty vzorku pod mikroskopem) po dobu několika hodin. Díky tak dlouhému ohřevu docházelo nejen k vyčištění vzorku, ale také i k rekrystalizaci polykrystalického vzorku a zvětšení velikosti pozorovaných zrn. To sice zmenšilo paletu možných krystalických orientací na povrchu platiny, ale umožnilo to v případě úspěchu pozorovat zkoumanou reakci na větší ploše a provádět detailnější analýzy pomocí jiných technik. Uvedené prvotní čištění bylo totožné pro všechny vzorky následně analyzované v mikroskopu Versa 3D. Čištění použitých vzorků před novou několikadenní mikroskopickou sérií experimentů bylo taktéž prováděno v zařízení UHV SEM. Použité tlaky a proudy byly stejné jako při prvotním čištění. Jediným rozdílem byla kratší doba žíhání v kyslíkové atmosféře (řádově vyšší desítky minut).

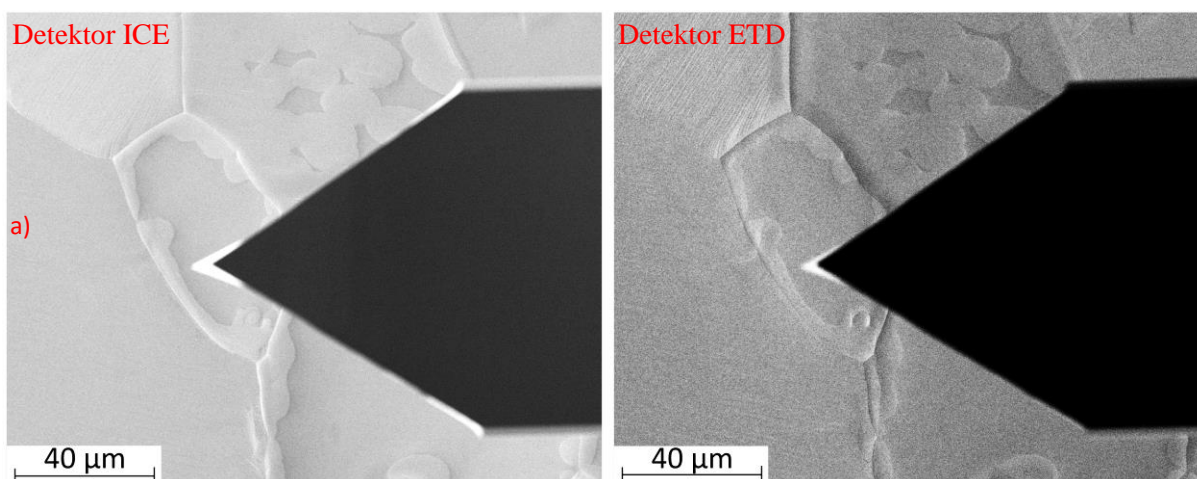
Mikroskopy Versa 3D a UHV SEM nejsou vzájemně propojeny skrz vakuový systém a je tedy nutné při přemísťování vzorku jej vystavit atmosféře. Z tohoto důvodu bylo nutné proces čištění v mikroskopu Versa 3D částečně opakovat. Ohřevný proud byl pro příslušné vzorky podobný, parciální tlak kyslíku byl o řád vyšší nebo nebyl při ohřevu přítomen (důvod bude diskutován v 4.1.2) a doba ohřevu byla markantně zkrácena na krátké teplotní zážehy trvající 10–60 s. Během těchto zážehů byl stolec z důvodu bezpečnosti mikroskopu od elektronového tubusu nastaven do polohy 5 cm a více. Toto nastavení polohy velmi

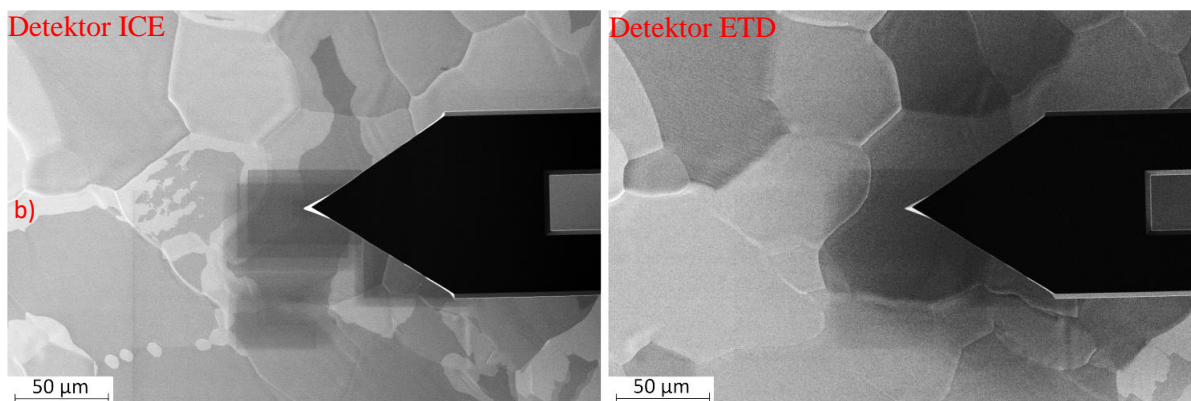
zkomplikovalo možné pozorování změn na vzorku během těchto zážehů. Vzhled paletky se vzorkem pod elektronovým mikroskopem a příslušný 3D model paletky se vzorkem je zobrazen na následujícím obrázku.



Obrázek 20 Použité vzorky: a) paletka se vzorkem pozorovaná pomocí elektronového mikroskopu UHV SEM; b) model používané paletky s rozměry  $x = 18,0$  mm a  $y = 31,5$  mm s platinovým vzorkem.

Na tomto místě je nutné zmínit, že během období vypracování této práce na mikroskopu Versa 3D došlo k poruše detektoru ICE a tudíž bylo možné používat pouze detektor ETD. Využití dvou různých detektorů může mít vliv na interpretaci získaných výsledků a jejich závěrů. Z tohoto důvodu bude u každého snímku z elektronového mikroskopu Versa 3D explicitně uveden použitý detektor. Důvodem zavedení této notace je odlišné umístění obou detektorů v komoře mikroskopu a rozdílná intenzita detekovaného signálu, jak lze pozorovat na následujících obrázcích.



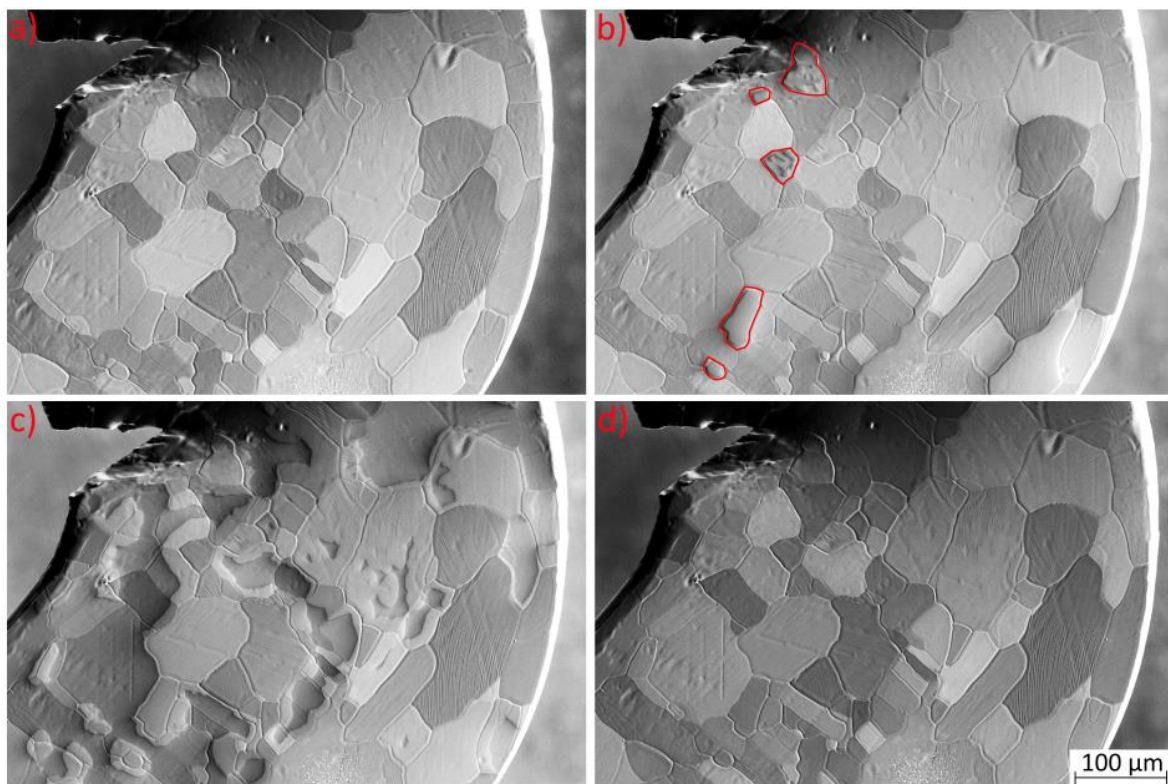


Obrázek 21 Snímky pořízené mikroskopem Versa 3D pro detektor ICE (vlevo) a pro detektor ETD (vpravo): a) vliv použitého detektoru na interpretaci toho, co se zdá být vůči povrchu nahoře a co je dole; b) rozdílný detekovaný signál při měření pomocí modulu AFM. Detektor ICE má díky poloze vzhledem k AFM modulu silnější detekovaný signál. Tmavé obdélníky na obou b) snímcích je pravděpodobně kontaminace po skenování elektronovým svazkem.

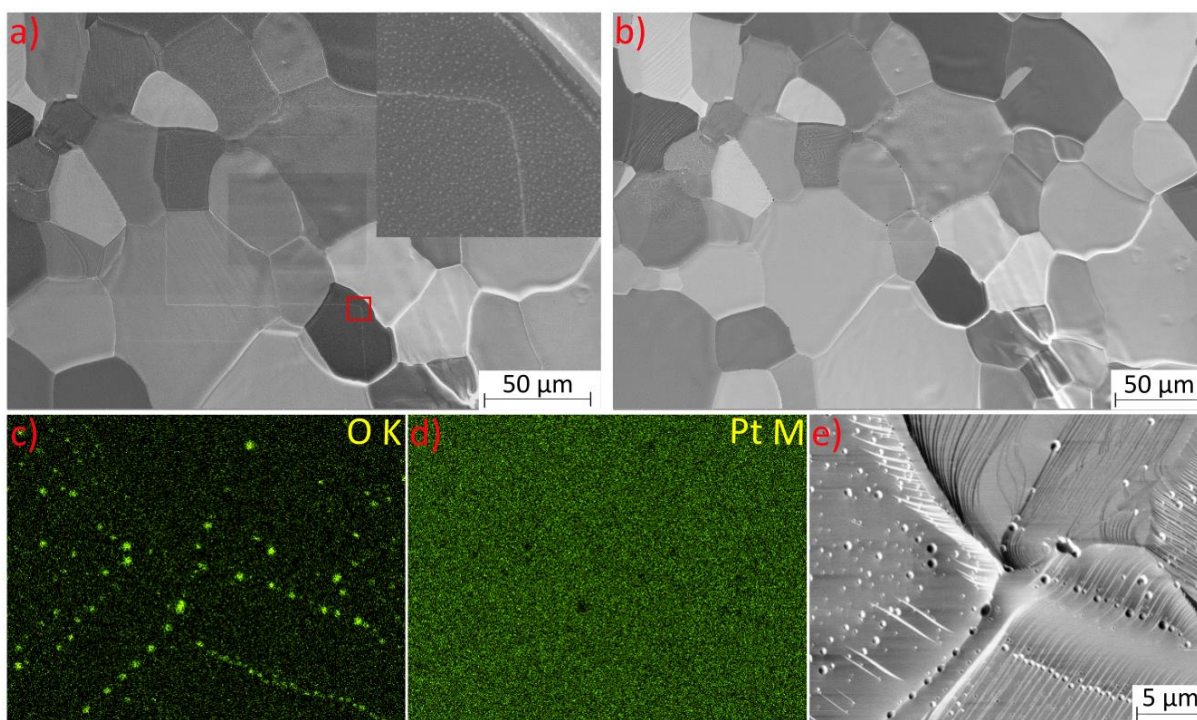
#### 4.1.2 POZOROVÁNÍ REAKCE

Na první pohled by se mohlo zdát, že při přenosu experimentu ze zařízení UHV SEM a NanoSAM do mikroskopu Versa 3D nebude problém. Nebylo tomu tak. Z důvodu vyššího základního tlaku ( $\sim 10^{-4}$  Pa) bylo nutné získat nové poměry parciálních tlaků oxidu uhelnatého a kyslíku a určit proudový interval odpovídající požadované reakční teplotě. Aby mohlo být těchto experimentů dosaženo, bylo zapotřebí získat vhodný způsob čištění vzorku po vložení do mikroskopu Versa 3D.

Jak bylo diskutováno v části 4.1.1, použitá mikroskopická sestava neobsahuje kryt chránící elektronový tubus před poškozením během vysokoteplotního ohřevu. Z toho důvodu byly zvoleny dva způsoby čištění vzorku před prvním experimentem nebo v případě průběžného čištění vzorku mezi experimenty. Prvním způsobem byl postupný ohřev vzorku v kyslíkové atmosféře ( $p_{O_2} = \sim 6 \cdot 10^{-3}$  Pa), v některých případech společně s molekulami oxidu uhelnatého ( $p_{CO+O_2} = \sim 1 \cdot 10^{-3}$  Pa), při maximálním proudovém ohřevu  $I_{max} = 1,3\text{--}2,0$  A nastaveného dle desorpce adsorbátů z povrchu. Příklad této prvotní desorpční vlny lze pozorovat na obrázku 22. Tento způsob čištění měl jednu velkou nevýhodu. Během procesu čištění docházelo k částečnému nebo k celkovému pokrytí povrchu platiny bílými tečkami (viz obrázek 23a), které vedly ke snížení aktivity nebo k úplné deaktivaci povrchu platiny vzhledem ke katalytické reakci. Jejich odstranění probíhalo druhým dříve uvedeným způsobem čištění. V tomto případě byl stolek se vzorkem oddálen od elektronového tubusu a vzorek byl odporově ohřát proudem  $I_{max} = 2,8\text{--}3,3$  A po dobu 10–60 s. To vedlo za podmínek vakua k odstranění těchto nečistot. V případě kyslíkové atmosféry docházelo ke vzniku dalších teček. To vede k myšlence, že dané bílé tečky mají nějakou souvislost s kyslíkem. Potvrzení této myšlenky realizoval Ing. Karel Vařeka pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDS – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) (viz obrázek 23c a 23d), kde je jasně zřetelná přítomnost kyslíku v místech s pokrytím teček. Dále byla provedena analýza pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy), která též potvrzuje přítomnost kyslíku v daných oblastech (přesněji diskutováno od strany 29 této práce). Těmito dvěma způsoby, tj. pomalým ohřevem při nízkých teplotách a rychlým ohřevem za vyšších teplot, bylo prováděno čištění vzorku pro experimenty bez přítomnosti Litescopu v komoře.

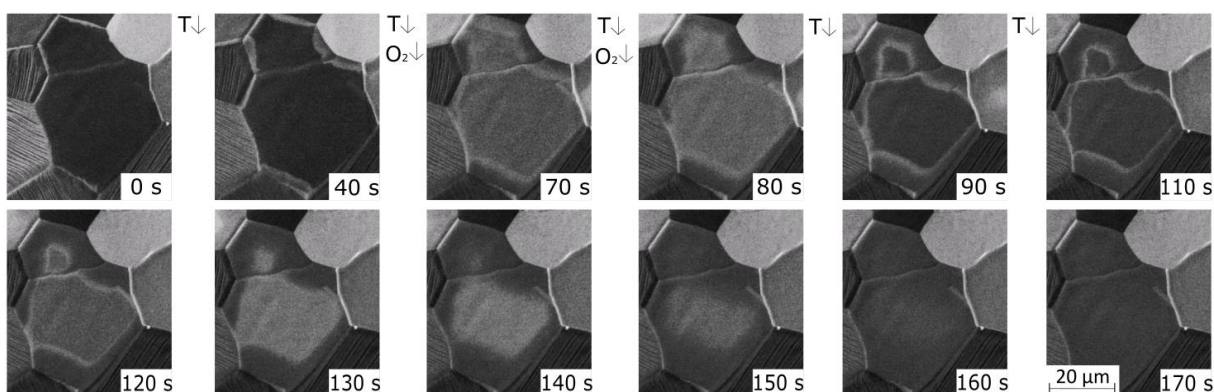


Obrázek 22 Čistění vzorku po vložení do komory s desorpční zvýrazněnou červeně na snímku b) a za podmínek  $I_{max} = 1,4 \text{ A}$ ,  $p_{CO} = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  a  $p_{CO+O_2} = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ . Mezi snímky a)–c) proud rovnoměrně roste z 1,05 A na 1,4 A. Rozdíl mezi plně pokrytým povrchem s adsorbovanými molekulami a čistým povrchem je při srovnání snímků a) a d) nepatrný. Pořízeno detektorem ETD se stejným zvětšením.



Obrázek 23 Bílé tečky a jejich příslušná EDS analýza (nejedná se o totožný vzorek): a) bílé tečky na vzorku po čištění, červeně vyznačená oblast byla 10x zvětšena a umístěna do pravého horního rohu:  $I = 3,1 \text{ A}$  a po dobu  $t = 15 \text{ s}$ ,  $p_{O_2} = 5,21 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ; b) čistý vzorek po čištění:  $I = 3,1 \text{ A}$  po dobu  $t = 15 \text{ s}$ , vakuum; c) a d) rozložení kyslíku a platiny na povrchu vzorku e). Snímky a) a b) pořízeny detektorem ETD. Měření c) až e) byla provedena Ing. Karlem Vařekou pomocí mikroskopu Helios při zachování identického měřítka, jako je na snímku e).

Pátrání po identifikaci složení první desorpční vlny vedlo k návržení několika experimentů, a to srovnání pozorování první reakční vlny při postupném zahřívání ve vakuu, v kyslíkové atmosféře a v atmosféře s oxidem uhelnatým. Poté byly tyto experimenty srovnány s měřeními při nižších tlacích v mikroskopu NanoSAM (tento mikroskop umožňuje provádět detekci Augerových elektronů a tedy identifikaci pokrytí povrchu vzorku). Tyto experimenty probíhaly v mikroskopu NanoSAM následujícím způsobem. Při zahřívání ve vakuu ( $p = 2,2 \cdot 10^{-8}$  Pa) při  $I_{max} = 2$  A nebyla pozorována žádná změna na povrchu vzorku. Poté byl napuštěn do komory kyslík ( $p_{O_2} = 7,5 \cdot 10^{-6}$  Pa) při ohřevném proudu 1 A, a následně byl vzorek ohřát proudem 2 A. V tomto případě byla pozorována pouze prvotní adsorpce. Při snížení proudu na 1 A a následnému zastavení přísunu kyslíku do komory došlo k desorpci molekul kyslíku z povrchu. Tento postup byl opakován také pro napouštění oxidu uhelnatého o parciálním tlaku  $p = 5,1 \cdot 10^{-6}$  Pa. V tomto případě byly pozorovány pouze náhlé změny kontrastu zrn bez přítomnosti reakční vlny. Při srovnání těchto experimentů s experimenty provedenými v rámci mé bakalářské práce [6] je zajímavé sledovat rozdílný kontrast sekundárních elektronů odpovídající kyslíku při těchto popsáných experimentech (tmavý) a při experimentech v rámci mé bakalářské práce (identifikován jako světlý). Aby byl tento experimentální nesoulad vysvětlen, byly realizovány v tomto mikroskopu další experimenty, který poskytly možné vysvětlení k této otázce. Touto potenciální interpretací je změna kontrastu sledována během reakce, která může být nejpravděpodobněji zapříčiněna podpovrchovými oxidy diskutovanými v podkapitole 3.4, konkrétně pro níže uvedený případ změny intenzity v rámci jednoho reakčního ostrova blíže popsány pro monokrystal Pt(100) v [44] a pro monokrystal Pt(110) v [45]. V obou dvou uvedených článcích je obdobná pozorovaná intenzitní kontrastní změna přisuzovaná podpovrchovému oxidu. Uvedený realizovaný experiment je znázorněn na sekvenci následujících snímků.

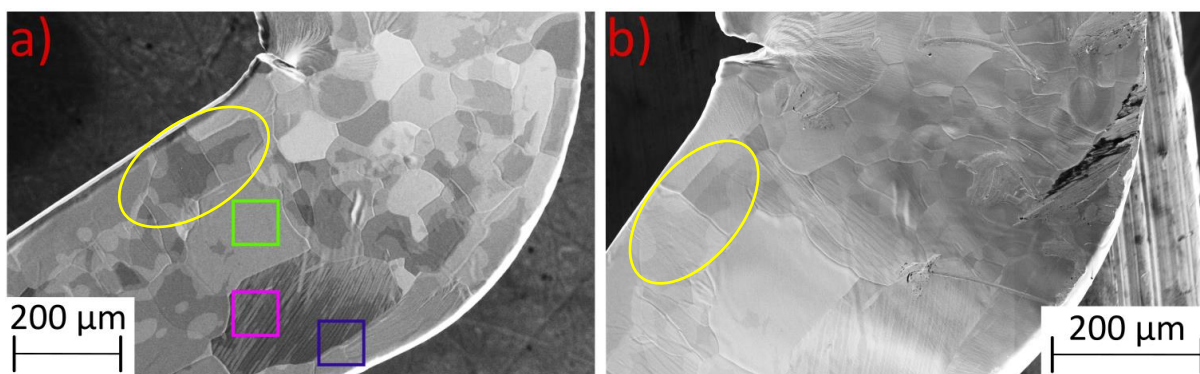


Obrázek 24 Pozorována změna kontrastu sekundárních elektronů v mikroskopu NanoSAM, kde v čase od 0 s do 90 s docházelo k postupnému poklesu teploty z důvodu předchozí změny proudu z 2,00 A na 0,45 A při počátečních podmínkách  $p_{CO} = 1,4 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  Pa. V čase mezi 40 s a 70 s došlo ke snížení parciálního tlaku kyslíku na  $p_{CO+O_2} = 9,3 \cdot 10^{-5}$  Pa. Na snímcích v časech 90 s, 110 s a 120 s lze pozorovat zvláštní světlé rozhraní. Měřítka je na všech snímcích totožné.

Nyní lze přejít k požadované komparaci provedených experimentů na mikroskopu NanoSAM s experimenty na mikroskopu Versa 3D. Při postupném zahřívání vzorku ve vakuu ( $9,85 \cdot 10^{-4}$  Pa) byla pozorována první desorpční vlna při ohřevu vzorku proudem 2 A. Tato desorpce byla skoro okamžitá. Poté byla pozorována desorpce v kyslíkové atmosféře ( $1,07 \cdot 10^{-2}$  Pa) při totožném proudu. Rozdílem v tomto případě bylo, že desorpce probíhala pomaleji a při jejím zastavení a vypnutí ohřevu došlo v místech desorpce jakoby k optickému propadnutí vůči zbytku povrchu (podobně jako na obrázku 21a). Při opakování tohoto experimentu pro atmosféru oxidu uhelnatého ( $1,10 \cdot 10^{-2}$  Pa) došlo podobně jako pro vakuu

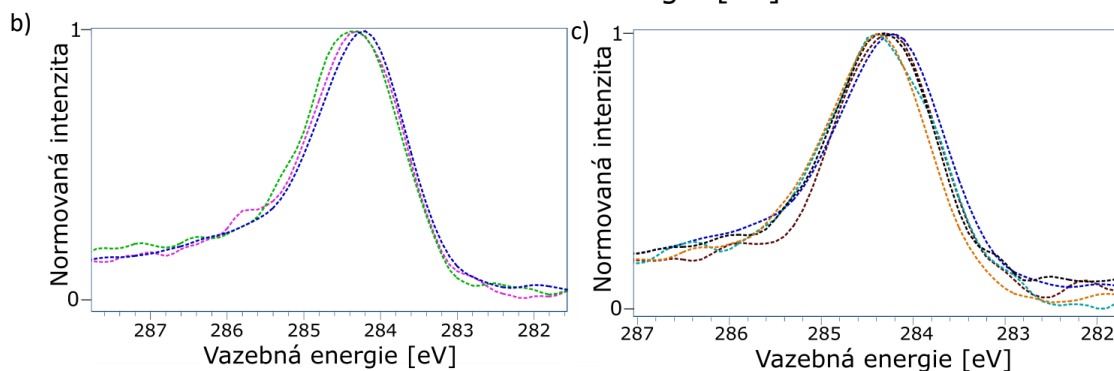
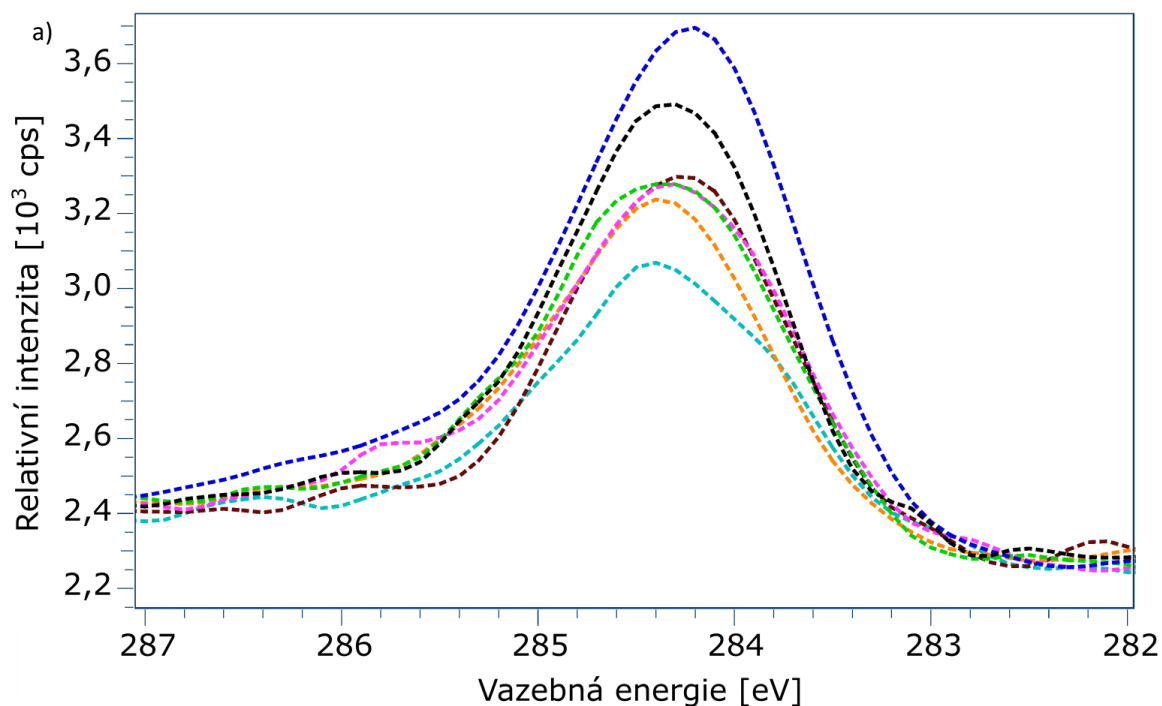
k rychlé desorpci molekul z povrchu, ale při ohřevu proudem o velikosti 2,2 A. Z těchto experimentů se zdá, že první pozorovaná reakční vlna může mít nějakou souvislost s kyslíkem. Tato domněnka bude dále ověřena pomocí XPS analýzy.

Pro analýzu povrchu platiny metodou XPS bylo nutné vytvořit několik odlišných vzorků. V prvním případě to byl vzorek částečně pokrytý desorpční vlnou nachystaný za následujících podmínek v mikroskopu Versa 3D:  $I_{max} = 1,3$  A,  $p_{CO} = 4,16 \cdot 10^{-3}$  Pa a  $p_{CO+O_2} = 1,00 \cdot 10^{-2}$  Pa. Pro zachování míst s rozdílným pokrytím byl vzorek chvíli po začátku desorpce zchlazen na pokojovou teplotu vypnutím proudového ohřevu. Tímto způsobem desorpční vlna zamrzla. Poté byl tento vzorek vystaven atmosféře a následně vložen zpět do komory mikroskopu. Sledované oblasti desorpčního pokrytí povrchu se výrazně nezměnily (viz obrázek 25a) a byl tedy možný přenos pro následnou analýzu. Dalším vzorkem je vzorek s bílými tečkami, který byl vytvořen zahřátím na vysokou teplotu v kyslíkové atmosféře. Poté následovaly tři kalibrační vzorky vyčištěny v mikroskopu UHV SEM. Ve všech případech byl vzorek čištěn při vysoké teplotě v kyslíkové atmosféře bez dalších následných experimentů. Tyto vzorky se lišily pouze v době vyčerpání kyslíkové atmosféry, a to buď při teplotě čištění (značeno Čistá Pt – vakuum 1 a 2), nebo při pokojové teplotě (značeno Čistá Pt – v O<sub>2</sub> atmosféře 2). Tato rozdílná příprava kalibračních vzorků byla provedena za účelem identifikace povrchových oxidů platiny. XPS analýza těchto vzorků je zobrazena na následujících obrázcích, kde shodné číslo za jménem vzorku značí identický den pořízení spektra za analogických vnějších podmínek. V případě několika měření na totožném vzorku bylo vybráno spektrum s nejsilnějším signálem při identickém nastavení sestavy.



Obrázek 25 Platinový vzorek se zastavenou desorpcí: (vlevo) vzorek po vystavení atmosféře po dobu 5 minut. Vyznačené oblasti značí místa, kde byla pořízena XPS spektra. Světle zelená značí čisté místo bez desorpce (pojmenovávalo jako desorpce světlá 1), růžové místo na půl pokryté desorpční vlnou a na půl bez ní (desorpce mix 1) a tmavě modrá značí místo z nedesorbované části vzorku (desorpce tmavá 1). Pořízeno pomocí detektoru ETD. (vpravo) vzorek po XPS analýze a 6 dnech v čistých prostorách v uzavřené plastové krabici. Stále jsou patrná místa rozhraní mezi desorpcí a odkrytým povrchem platiny, příklad jednoho z těchto míst je zvýrazněn žlutým oválem. Pravý snímek byl pořízen Ing. Karlem Vařekou na mikroskopu Lyra 3.

# C 1s

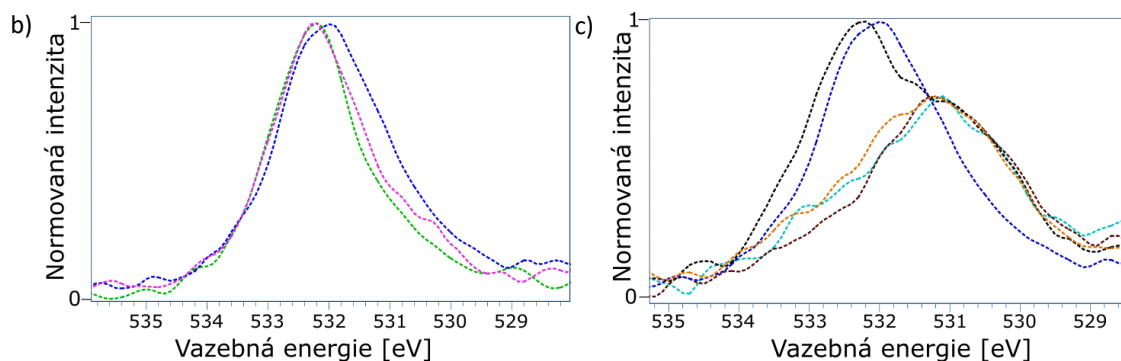
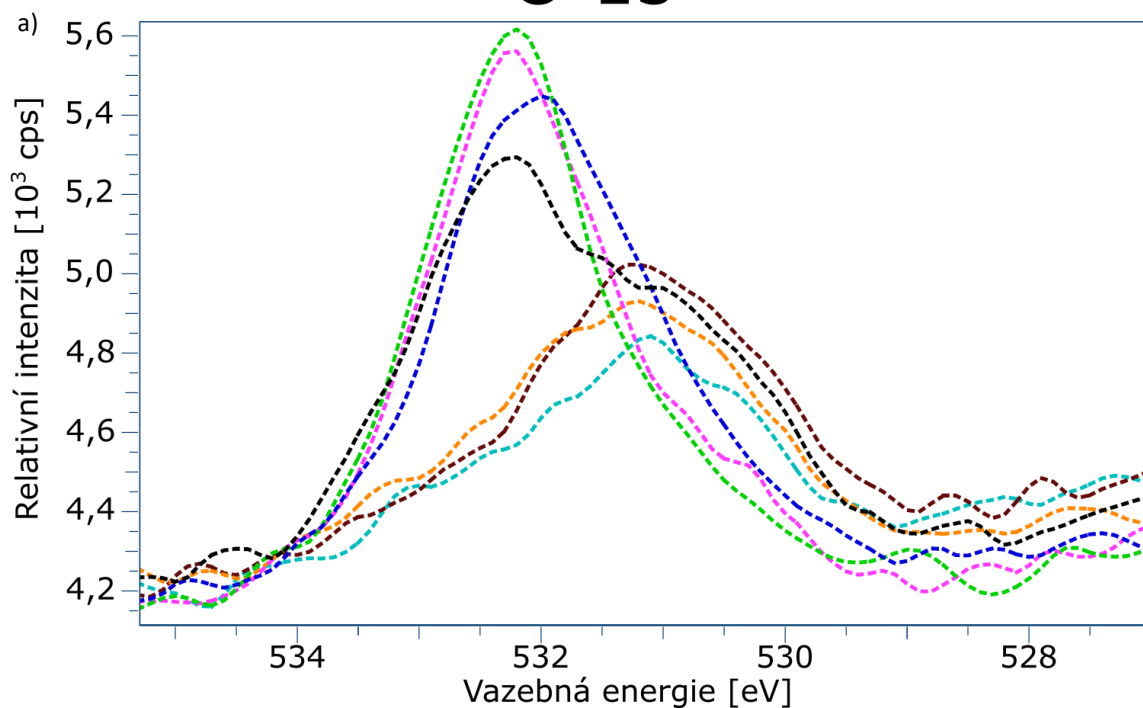


Čistá Pt – vakuum 1, Desorpce mix 1, Desorpce světlá 1, Desorpce tmavá 1, Bílé tečky 1,  
Čistá Pt – vakuum 2, Čistá Pt – v O<sub>2</sub> atmosféře 2

Obrázek 26 Detailní XPS spektrum pro uhlíkový pík C 1s. Měřeno při průletové energii 40 eV pomocí hliníkové anody. a) uhlíkové spektrum pro všechny uvedené vzorky se zarovnáním na stejné pozadí v ose y. b) normované uhlíkové spektrum pro různá desorpční pokrytí platiny určených na základě kontrastu z obrázku 25a. c) normované uhlíkové spektrum pro zbývající vzorky se vzorkem desorpce tmavá 1. Všechna spektra byla vyhlazena pomocí odstranění šumu a normování bylo provedeno vynásobením intenzity v ose y a následným zarovnáním na stejné pozadí se stejnou výškou píku. Číslo u jména spektra odpovídá tomu, jestli bylo pořízeno ve stejný den za analogických vnějších podmínek (shodné číslo) nebo v jiný den. Měření a analýza byla provedena společně s doc. Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D. Zpracování dat vlastní.



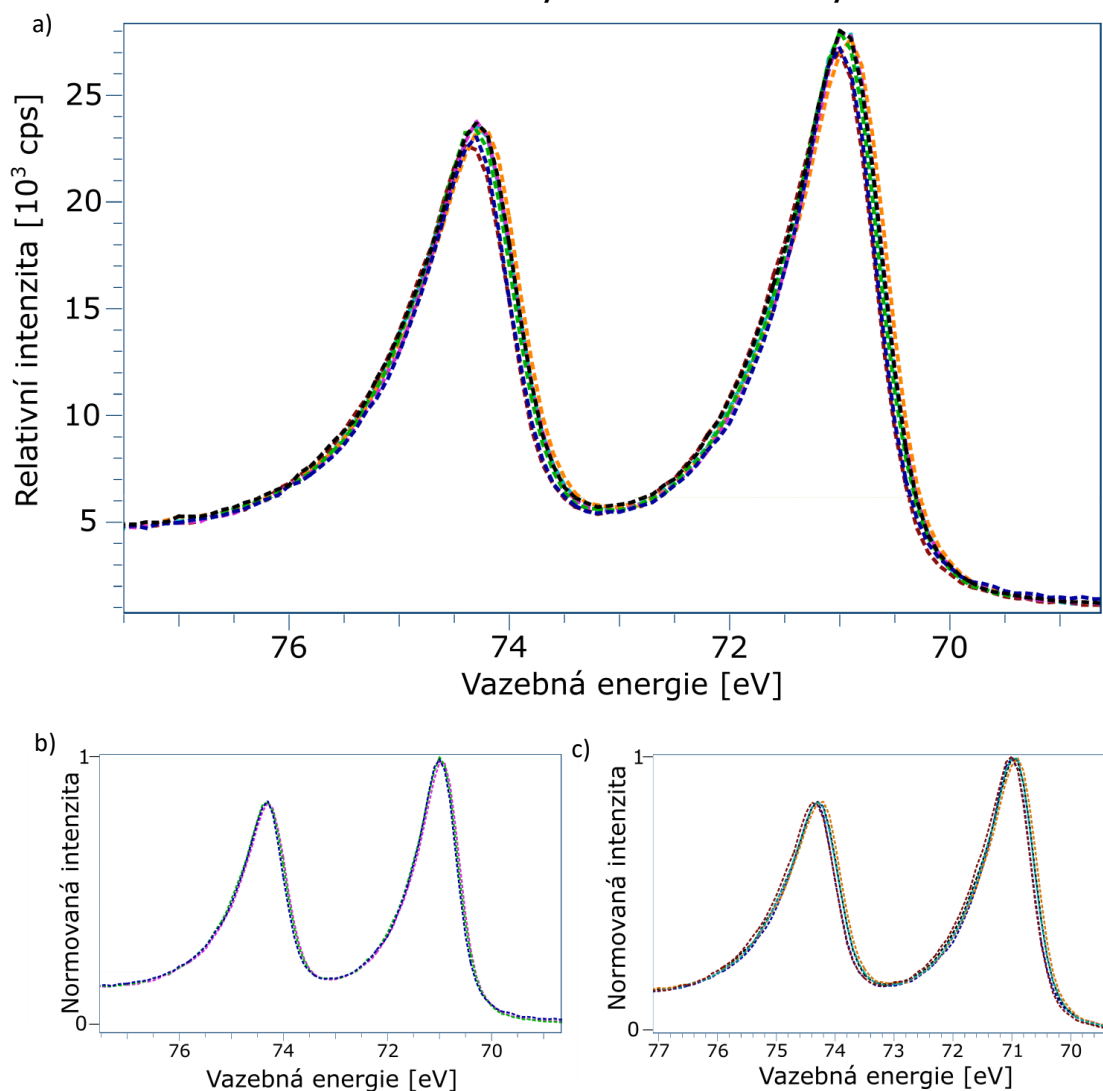
# O 1s



Čistá Pt – vakuum 1, Desorpce mix 1, Desorpce světlá 1, Desorpce tmavá 1, Bílé tečky 1,  
 Čistá Pt – vakuum 2, Čistá Pt – v O<sub>2</sub> atmosféře 2

Obrázek 27 Detailní XPS spektrum pro kyslíkový pík O 1s. Měřeno při průletové energii 40 eV pomocí hliníkové anody. a) kyslíkové spektrum pro všechny uvedené vzorky se zarovnáním na stejné pozadí v ose y. b) normované kyslíkové spektrum pro různá desorpční pokrytí platiny určených na základě kontrastu z obrázku 25a. c) normované kyslíkové spektrum k pravé kyslíkové komponentě pro zbývající vzorky se vzorkem desorpce tmavá 1. Všechna spektra byla vyhlazena pomocí odstranění šumu a normování bylo provedeno vynásobením intenzity v ose y a následným zarovnáním na stejné pozadí se stejnou výškou píku. Číslo u jména spektra odpovídá, jestli bylo pořízeno ve stejný den za analogických vnějších podmínek (shodné číslo) nebo v jiný den. Měření a analýza byla provedena společně s doc. Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D. Zpracování dat vlastní.

# Pt 4f<sub>5/2</sub>, Pt 4f<sub>7/2</sub>



Čistá Pt – vakuum 1, Desorpce mix 1, Desorpce světlá 1, Desorpce tmavá 1, Bílé tečky 1,  
 Čistá Pt – vakuum 2, Čistá Pt – v O<sub>2</sub> atmosféře 2

Obrázek 28 Detailní XPS spektrum pro platinové píky Pt 4f<sub>5/2</sub> a Pt 4f<sub>7/2</sub>. Měřeno při průletové energii 40 eV pomocí hliníkové anody. a) platinové spektrum pro všechny uvedené vzorky se zarovnáním na stejné pozadí v ose y. b) normované platinové spektrum k levé komponentě pro různá desorpční pokrytí platiny určených na základě kontrastu z obrázku 25a. c) normované platinové spektrum k levé komponentě pro zbývající vzorky se vzorkem desorpce tmavá 1. Všechna spektra byla vyhlazena pomocí odstranění šumu a normování bylo provedeno vynásobením intenzity v ose y a následným zarovnáním na stejné pozadí se stejnou výškou píku. Číslo u jména spektra odpovídá, jestli bylo pořízeno ve stejný den za analogických vnějších podmínek (shodné číslo) nebo v jiný den. Měření a analýza byla provedena společně s doc. Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D. Zpracování dat vlastní.

Pro lepší srozumitelnost bude analýza spekter rozdělena na dvě části, a to nejdříve na pohled na interpretaci desorpce a pak na srovnání této desorpce s ostatními spektry. Nyní se zaměříme na identifikaci desorpčního pokrytí platiny. Při pohledu na obrázek 26a je možné pozorovat, že před desorpcí je na povrchu větší množství uhlíku (výška a šířka píku závisí na množství vazeb uhlíkových atomů) než po její desorpci. Dále lze dle obrázku 26b pozorovat mírný posun polohy odpovídající jednotlivým vrcholům. Rozdíl mezi vrcholem

odpovídající uhlíkovému píku pro desorpce světlá a vrcholem odpovídající desorpci tmavá je  $(0,14 \pm 0,02)$  eV. Při pohledu na kyslíkové spektrum na obrázku 27a lze pozorovat dvě kyslíkové komponenty. Levá komponenta může dle [46] odpovídat vazbě mezi kyslíkem a uhlíkem a pravá mezi kyslíkem a platinou. Druhou eventuální interpretací je dle [47] a [48] přítomnost kyslíku v jiném oxidačním stavu, konkrétně levý vrchol by odpovídal vazbě s kyslíkem  $O_2^{2-}$  a pravá komponenta vazbě s kyslíkem  $O^{2-}$ . Přesné určení se v tomto případě zatím zdá být vzhledem k dále diskutovaným spektrům pro platinu obecně nerealizovatelné. Když se přesuneme na spektrum platiny, tak lze pozorovat posun pro tyto tři spektra zobrazená na obrázku 28b pouze v oblasti 0,04 eV s chybou 0,01 eV. Jelikož u platinových vrcholů jsou detekovány emitované elektrony s vysokou kinetickou energií, tak výsledná informace o vzorku je nejen z jeho povrchu, ale i z velké části z objemu platiny. To může být jeden z důvodů, proč není pozorována ve srovnání s literaturou změna tvaru a polohy odpovídající povrchovým vazbám mezi povrchovým kyslíkem a platinou. Když se tyto závěry shrnou, lze z naměřených dat pro desorpční spektra říci, že desorpce tmavá (část vzorku, kde nedošlo k desorbci povrchové vrstvy) obsahuje největší množství uhlíku a pro kyslíkový pík je možné pozorovat přítomnost obou jeho komponent. Existenci povrchových stavů kyslíku není možné z naměřených dat přesně určit z důvodu vysoké kinetické energie odpovídající poloze platinových vrcholů. Pro přesnější povrchově citlivější analýzu by bylo nutné, podobně jako v literatuře [47], měření vzorku pomocí synchrotronu.

Nyní přejdeme k druhé části diskuze a to ke spektrům příslušícím k bílým tečkám a čistým platinovým vzorky pro různé způsoby čištění zobrazené v normovaných grafech na obrázcích výše s písmen c). Při pohledu na uhlíkové spektrum je možné pozorovat intenzivnější pík pro Tečky 1 ve srovnání s čistými vzorky. Pro čisté vzorky je intenzita uhlíku nižší pro případy vypnutí přívodu kyslíku při teplotě čištění (Čistá Pt – vakuum – 1, 2) než za pokojové teploty (Čistá Pt – v  $O_2$  atmosféře 2). Při pohledu na kyslíková spektra se zdá, že nejzajímavější spektrum přísluší k Tečky 1, kde kyslíkový pík obsahuje obě výše diskutované komponenty kyslíku. Při následném srovnání s čistými vzorky lze nabýt dojmu, že levá komponenta může odpovídat nějakému druhu nečistot pocházející buď z komory mikroskopu Versa 3D nebo vniklé během oxidace oxidu uhelnatého na platině. Další možných vysvětlení při pohledu na obrázek 23c přísluší k EDS analýze je rozdělení těchto komponent na dvě oblasti. Levá komponenta pro Tečky 1 by mohla pocházet z míst pokrytými bílými tečkami a pravá, díky podobě tvaru a intenzity s čistými vzorky, z povrchu nezakrytými bílými tečkami. Dalším argumentem pro toto tvrzení je silnější intenzita signálu pro kyslíkové tečky a nižší intenzita signálu přísluší platině na korespondujících místech na vzorku zobrazených na obrázcích 23c a 23d. Vzdálenost mezi vrcholy obou kyslíkových komponent je přibližně 1 eV. Když přejdeme k obrázku 27a, tak není překvapující, že intenzita píku pro vzorek Čistá Pt – v  $O_2$  atmosféře 2 je větší než pro vzorek, který chladl ve vakuum. Při pohledu na platinové spektrum je možné pozorovat mírný posun vrcholů směrem doleva pro vzorek Čistá Pt – v  $O_2$  atmosféře 2 o 0,05 eV a více. To by mohlo naznačovat možnou přítomnost vazby mezi povrchovým oxidem a platinou. Toto tvrzení bohužel nelze potvrdit z důvodu očekávané změny tvaru píku Pt  $4f_{5/2}$  při porovnání například s [47], která není ve spektrech přítomna.

Závěrem lze konstatovat, že desorpce tmavá obsahuje největší množství uhlíku a kyslíkový pík vykazuje přítomnost obou jeho komponent. Přesná identifikace povrchových stavů kyslíku je však omezena vysokou kinetickou energií platinových vrcholů. Spektra pro bílé tečky naznačují přítomnost nečistot a rozdělení jeho komponent na pokryté a nepokryté bílými tečkami. Pro podrobnější analýzu pokrytí povrchu platiny by bylo nezbytné použít měření pomocí synchrotronu.

Po diskuzi na téma způsob čištění vzorku v mikroskopu Versa 3D a hledání možné interpretace první desorpční vlny přejdeme nyní k pozorování oscilační heterogenní katalytické oxidaci oxidu uhelnatého na platině.

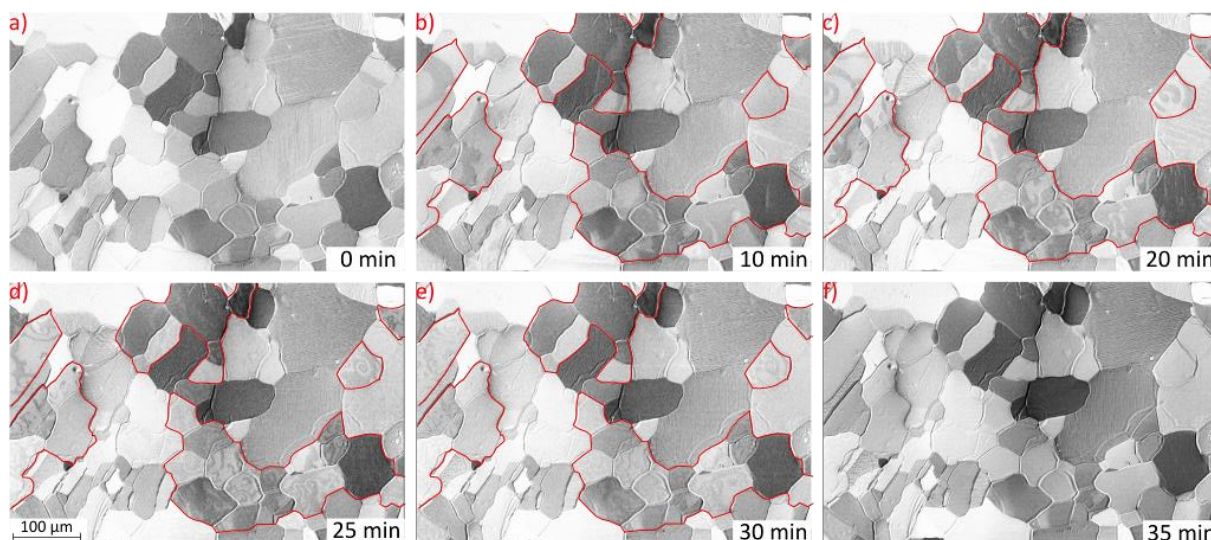
Na první pohled se může zdát, že přenesení chemického experimentu z jednoho mikroskopu do druhého nemůže být obtížná úloha. Nebylo tomu tak. Jak je zobrazeno v tabulce 1, tak všechny tři mikroskopy měly odlišné základní tlaky a také rozdílné maximální provozní tlaky. Kdyby bylo uvažováno o replikaci experimentů mezi mikroskopy NanoSAM a Versa 3D, tak to lze zamítnout z důvodu zásadního nesouladu základního tlaku a maximálního provozního tlaku. Při uvažování mezi mikroskopy UHV SEM a Versa 3D by se dle následující tabulky zdála být replikace experimentu více reálná. Při bližším srovnání ale narazíme na výraznou kontradikci, a to konkrétně mezi zbytkovou atmosférou v mikroskopu Versa 3D a plánovaným nastavením parciálního tlaku oxidu uhelnatého. Opačný postup nebyl též z důvodu omezení maximálního provozního tlaku možný. Jedinou reprodukovatelnou metodou byl způsob pro určení příslušného reakčního intervalu popsáným již v mé bakalářské práci [6].

Určení podmínek pro mikroskop Versa 3D probíhalo následovně: předem vyčištěný vzorek byl ponechán za pokojové teploty a oxid uhelnatý byl vpuštěn do komory. K tomuto plynu byl následně připuštěn v určitém poměru kyslík. Poté byl vzorek pomalou změnou proudu zahříván až na hodnotu ohřevného proudu 1,8 A a následně zchlazen až na pokojovou teplotu pomocí snižování proudu. V případě, že nebyla na vzorku pozorována reakční změna kontrastu, tak byl změněn parciální tlak kyslíku a postup s ohřevem byl opakován. Obtížnost hledání vhodného poměru plynů a teploty pěkně ilustruje obrázek 13b. Po větších desítkách hodin neúspěšných pokusů se podařilo najít a pro další experimenty přiblížit vhodný reakční interval zobrazený v následující tabulce.

Tabulka 1 Srovnání parametrů odpovídající diskutovaným mikroskopům pro pozorování zkoumané reakce. Pro mikroskop NanoSAM nebylo dosahováno maximálních provozních tlaků z důvodu zachování delší životnosti hemisférického analyzátoru pro detekci Augerových elektronů.

Mikroskop	Základní tlak	Maximální provozní tlak	Parciální tlak CO	Parciální tlak CO + O <sub>2</sub>	Ohřevný proud
UHV SEM	~ 10 <sup>-8</sup> Pa	~ 4 · 10 <sup>-3</sup> Pa	~ 3 · 10 <sup>-4</sup> Pa	~ 2 · 10 <sup>-3</sup> Pa	~ 0,6 - 1,1 A
Versa 3D	~ 10 <sup>-4</sup> Pa	~ 2 · 10 <sup>-2</sup> Pa	~ 3 · 10 <sup>-3</sup> Pa	~ 1 · 10 <sup>-2</sup> Pa	~ 0,8 - 1,2 A
NanoSAM	~ 10 <sup>-9</sup> Pa	~ 2 · 10 <sup>-4</sup> Pa	~ 1 · 10 <sup>-5</sup> Pa	~ 3 · 10 <sup>-5</sup> Pa	~ 0,4 - 0,6 A

Průběh oscilačního chování při vyšších tlacích v mikroskopu Versa 3D byl mírně překvapující. Ve srovnání s předchozími experimenty na mikroskopu UHV SEM byl pozorován větší počet aktivních zrn s pravidelným oscilačním chováním. Tento jev lze přisuzovat vyšším parciálním tlakům jednotlivých reaktantů. Časový průběh od chaotického až po pravidelné oscilační chování je nastíněn v sekvenci snímků na obrázku 29, kde aktivní oblasti jsou zvýrazněny červeně. Po skončení reakce byl do komory připuštěn kyslík a změněna hodnota ohřevného proudu. Reakci už nebylo i přesto možné bez čistícího procesu opětovně inicializovat. Tento fakt je přisuzován k pravděpodobné kontaminaci atomárním uhlíkem během skenování.



Obrázek 29 Pozorování oscilační reakce v mikroskopu Versa 3D za podmínek:  $p_{CO} = 2.03 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1.02 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1.03$  A. V červeně vyznačených oblastech probíhá zkoumaná reakce. Měřítka je pro všechny snímky totožné a byly pořízeny pomocí detektoru ICE.

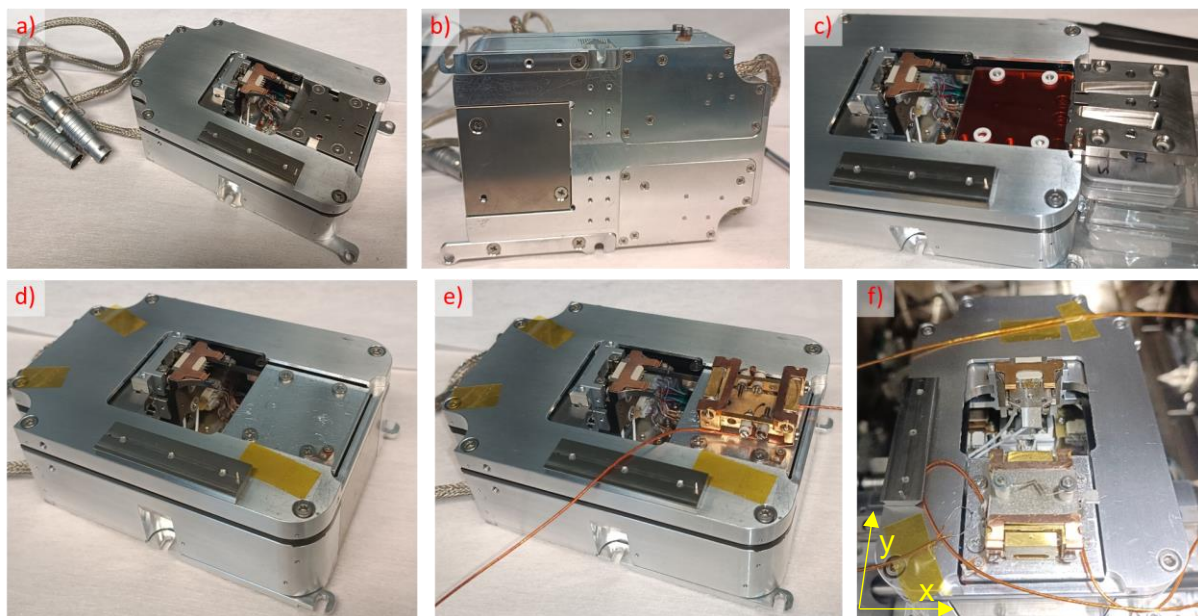
## 4.2 MODIFIKACE POVRCHU

V této podkapitole diplomové práce se autor práce zaměří na zkoumání potenciálních modifikací povrchu platiny a jejich vliv na chemickou reakci. Dosavadní výzkumy již ukázaly, že skenování elektronového svazku v mikroskopech NanoSAM [6] a UHV SEM [41] má vliv na heterogenní katalytickou reakci. Tyto experimenty vyvolaly otázku, co se stane, když dáme do cesty chemické reakci uživatelem vytvořenou přepážku nebo defekt? Ovlivní to nějak danou reakci? Je-li to možné, lze teoreticky pomocí modifikací ovlivňovat chování zkoumané chemické reakce? V této části diplomové práce se autor zaměří na odpovědi na tyto otázky.

### 4.2.1 POUŽITÉ VZORKY A SESTAVA

V této části bude věnována pozornost přípravě měřicí sestavy mikroskopu Versa 3D s příslušenstvím pro důkladné pozorování vlivu modifikací na heterogenní katalytickou oxidaci oxidu uhelnatého a na desorpční vlnu. Pokud byly modifikace prováděny pomocí fokusovaného iontového svazku, byla příprava a sestava shodná s částí 4.1.1. Pro případ korelativního měření pomocí primárního elektronového svazku a mikroskopu atomárních sil bylo však nutné provést dodatečné úpravy. Postup přípravy stolku je možné pozorovat na obrázcích 19a až 19d, kde na obrázku 19d je finální stav před umístěním Litescope do komory mikroskopu. Poté bylo nezbytné upravit modul Litescope pro možnost uchycení a umístění vzorku do komory. První úpravou byla výměna kolejnic umožňující připevnění ke stolku mikroskopu Versa 3D (obrázek 30b). Poté byl vyměněn kryt skeneru pro možnost umístění držáku na vzorek k modulu a také kvůli požadované menší tloušťce (obrázky 30c a 30d). Tato nová, nižší tloušťka (o 3,75 mm menší než původní) umožnila lepší a bezpečnější manipulaci s hrotem při přibližování ke vzorku. Na tomto místě je důležité zmínit, že tato část úpravy modulu Litescope byla nejkritičtější, protože tento modul nebyl z konstrukčního hlediska k těmto úpravám dobře přizpůsoben. Po výměně krytu skeneru byl na tento kryt umístěn držák na vzorek (obrázek 30e). Po provedení těchto úprav byl tento modul umístěn do komory mikroskopu, kde bylo provedeno umístění termočlánku pro měření teploty skeneru, připojení elektrického obvodu pro ohřev vzorku a propojení elektroniky modulu s vnější elektronikou

situovanou mimo vakuovou komoru. Toto propojení bylo zajištěno průchodkami, které již byly implementovány na daný mikroskop před zahájením těchto experimentů. V posledním kroku byla do držáku na vzorky umístěna paletka s čistým vzorkem a do držáku na sondy umístěna sonda Akiyama. Konstrukce a sestava paletky se vzorkem jsou pro tyto experimenty totožné jako na obrázku 20. Způsob prvotního čištění nebo čištění po sérii experimentů v mikroskopu UHV SEM byly stejné, jak bylo popsáno v části 4.1.1.



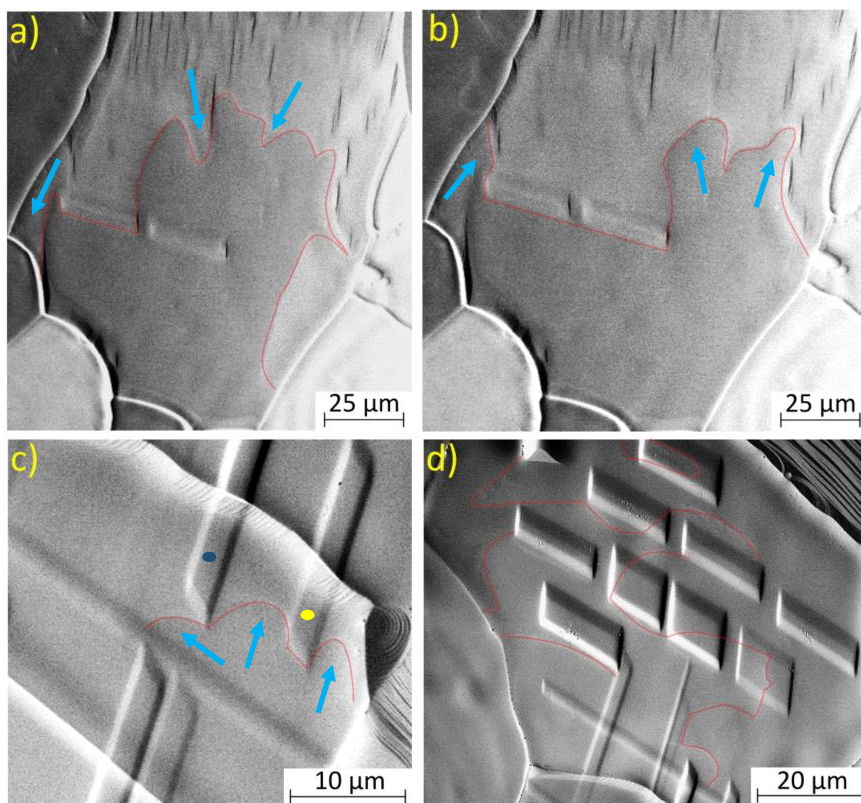
Obrázek 30 Úprava sestavy pro Litescope a jeho integrace do mikroskopu Versa 3D: a) tovární základní sestava modulu Litescope; b) výměna kolejnic pro možnou implementaci do komory mikroskopu Versa 3D; c) odšroubování a odebrání původního krytu skeneru; d) instalace nového krytu skeneru o velikosti 39,95 x 40,20 x 1,75 mm umožňující uchycení držáku na vzorek; e) usazení držáku na vzorek ( $x = 25,5$  mm,  $y = 30,1$  mm) k nově nainstalovanému krytu; f) implementace celého modulu do komory mikroskopu, připevnění termočlánku a umístění paletky se vzorkem.

## 4.2.2 MODIFIKACE FOKUSOVANÝM IONTOVÝM SVAZKEM

V této části budou podrobeny analýze modifikace povrchu vzorku vytvořené pomocí fokusovaného iontového svazku a jejich využití a vliv při pozorování heterogenní katalytické reakce. Aby bylo možné k těmto experimentům přejít, je nutné přibližně znát výšky povrchových polykrystalických struktur, jako jsou terasy na zrně, pozůstatky po původní hranici zrn zaniklé při ohřevu a výšky odpovídající hranici zrn. Na základě znalosti chování zkoumané katalytické reakce bylo následně v úmyslu vytvořit modifikace povrchu o podobných výškových parametrech. Tato přípravná měření probíhala pomocí metody AFM a byla následně statisticky zpracována pomocí matematického průměru a směrodatné odchylky. Zjištěné výšky struktur jsou následující: výška teras na zrně je  $(42 \pm 6)$  nm, výška pozůstatků po hranici zrna odpovídá  $(94 \pm 26)$  nm a výška hranice zrn je  $(180 \pm 30)$  nm. Vzhledem k tomu, že mikroskopická sestava neměla softwarově kalibrovanou uživatelem zadanou hloubku odprášení pro FIB s reálnou hloubkou, bylo nutné provést optimalizace. Tato optimalizace byla prováděna následujícím způsobem. Nejdříve byly vytvořeny pomocí odprášení prohlubně kalibrované pro křemík o stejných rozměrech v osách  $x$  a  $y$  a s různou hloubkou v ose  $z$ . Tato struktura vytvořená na jednom plochém zrně byla následně podrobena analýze metodou AFM. Touto cestou bylo zjištěno, že hlubší prohlubně (zhruba 500 nm) přibližně korespondují s hodnotami zadanými v softwaru pro křemík. V případě mělkých modifikací (pod 200 nm) byla naměřená hloubka větší než nastavená softwarem. To odpovídá očekávaným předpokladům,

protože platina je na Mohsově stupnici tvrdosti měkčí než křemík [49]. Vzhledem k omezenému počtu měření pro velký rozsah hodnot a nemalým statistickým chybám při odečtu naměřených hodnot na různých místech nebylo možné přesně určit tyto rozdíly. Z toho důvodu budu ve své práci psát softwarově zadanou hodnotu pro křemík, kterou bude nutné brát s určitou rezervou. Nyní je vše přichystané pro následující experimenty.

Nyní se zaměříme na pozorování vlivu vytvořených prohlubní na průběh chemické reakce a také na vliv odprášení povrchu během sledované reakce. Prvním navrženým experimentem bylo sledování vlivu dvou dostatečně hlubokých bariér s mezerou mezi nimi. Postup při tomto experimentu byl následující. Nejdříve byla určena, která zrna jsou aktivní vzhledem ke zkoumané katalytické reakci, a poté byly na těchto aktivních zrnech vytvořeny pomocí odprášení prohlubně. Na tomto místě je důležité zdůraznit, že vytvořené prohlubně jsou směrově orientované z důvodu nekolmého úhlu dopadu iontů. Tyto ionty dopadají na vzorek přibližně pod úhlem  $52^\circ$  mezi vzorkem a svazkem. Nastavení kolmého úhlu dopadu nebylo možné kvůli maximální výšce použité sestavy vzhledem k místu, kde dochází k fokusaci iontového svazku. První otázkou je, jak se bude zkoumaná reakce chovat při vytvoření dvou prohlubní s mezerou mezi nimi (obrázky 31a a 31b), v případě omezení reakce ze tří stran (dvě prohlubně a hranice zrna, obrázek 31c) a v případě, kdy bude zrno obsahovat prohlubně o rozdílných hloubkách (obrázek 31d).



Obrázek 31 Vliv vytvořených prohlubní na zkoumanou reakci pozorovanou pomocí primárního elektronového svazku za podmínek pro a-b):  $p_{CO} = 3,20 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,10 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1,12$  A; pro c-d):  $p_{O_2} = 8,36 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{O_2+CO} = 1,10 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1,14$  A. a) Vytvořené přepážky ( $20 \times 1 \times 0,2$  μm se vzájemnou vzdáleností mezi nimi o velikosti 2 μm) omezuje reakci v jejím směru šíření. b) Mezera o velikosti 2 μm mezi prohlubněmi neumožňuje průchod reakční vlny. c) Vliv omezení reakce ze tří stran (dvě vytvořené prohlubně o velikostech  $2 \times 9 \times 0,05$  μm (vyznačeno žlutě) a  $2 \times 9 \times 0,1$  μm (vyznačeno tmavě modře) a hranice zrna). d) Chaotické chování při vytvoření prohlubní o různých hloubkách a tvarech (hloubky prohlubní ve 4 řadách o velikostech ve směru od shora dolů a zleva doprava: 1. řada: 0,15 μm; 2. řada: 0,1 μm, 0,1 μm a 0,1 μm; 3. řada: 0,1 μm, 0,15 μm, 0,15 μm a 0,01 μm; 4. řada: 0,15 μm). Na snímcích a) až c) je směr šíření zvýrazněn modrou šipkou. Pro snímek d) nebylo možné spolehlivě určit směr šíření z důvodu pomalé rychlosti akvizice snímků a nízkého detekovaného kontrastního signálu. Snímky byly pořízeny pomocí detektoru ETD.

Na základě pozorování na obrázku 31 je zjevné, že zkoumanou reakci lze ovlivňovat pomocí přepážek. Na obrázcích 31a a 31b je patrné stínění jam o hloubce 0,2  $\mu\text{m}$  pro procházející reakci. Tato hloubka leží v intervalu odpovídající velikosti hranic zrn, přes kterou zkoumaná reakce nedokáže většinou proniknout. Při pohledu na obrázek 31b se zdá, že velikost mezery (2  $\mu\text{m}$ ) mezi jámami je buď nedostatečně velká, nebo během galiového odprašování došlo z důvodu nedokonalého zaostření také k ovlivnění této oblasti. Na základě dosavadních dat nelze s jistotou určit, jak přesně diskutovaná mezera ovlivňuje průběh reakce, protože prezentované obrázky byly pořízeny při nízké frekvenci snímání (bylo preferováno kontrastní rozlišení na úkor množství snímků).

Po prohlédnutí obrázku 31c se zdá, že vytvořené jámy mají vliv na rychlost šíření vlny na jejich rozhraní. Autor práce přisuzuje tento jev rozptýlení vlny, kdy se pohybující vlna rozptýlí na hranici mezi jámou a nemodifikovaným zrnem. Tento efekt způsobuje, podobně jako na vodní hladině, že vlna se šíří podél hranice pomaleji než v její neovlivněné části. Na nemodifikované části povrchu je také teoreticky možné tlačit molekuly plynu před sebou ve směru šíření vlny. Asi nejpozoruhodnější měření je znázorněno na obrázku 31d, kde lze pozorovat prohlubně různých hloubek a šířek a sledovat průběh vlny skrz ně. Jak je na tomto snímku znázorněno červenou barvou, vlna prochází skrz všechny prohlubně od velikostí 0,01  $\mu\text{m}$  až po 0,15  $\mu\text{m}$ . Významným rozdílem mezi pohybem vln mezi tímto modifikovaným povrchem a nemodifikovaným čistým povrchem je již zmíněné částečné stínění nebo zpomalení vlny. Když doby reakce zobrazené na snímcích 31c a 31d srovnáme s dobou reakce bez průběžných modifikací povrchu skrz odprašování molekul z povrchu, lze dospět k zásadnímu zjištění. Průměrná doba reakce, která byla nepřetržitě pozorovaná pomocí primárního elektronového svazku, se obvykle pohybuje mezi 30 až 60 minutami z důvodu pravděpodobné kontaminace atomárním uhlíkem. V případě zde popisovaného experimentu bylo možné pozorovat reakci pomocí galiových iontů při průběžném odprašování povrchu galiovými ionty více než 5 hodin, než byla reakce záměrně ukončena. Podobně dlouhé časy pozorování heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého dosáhl Ing. Marcel Janák v rámci své diplomové práce [42]. Ve své práci byl schopen reakci pozorovat pomocí metody SIMS, kde pomocí iontového odprašování dokázal reakci pozorovat po dobu několika hodin, než pozorování ukončil. Tímto se potvrdilo, že během reakce pozorované pomocí primárního elektronového svazku dochází ke kontaminaci povrchu, která postupně inhibuje reakční proces.

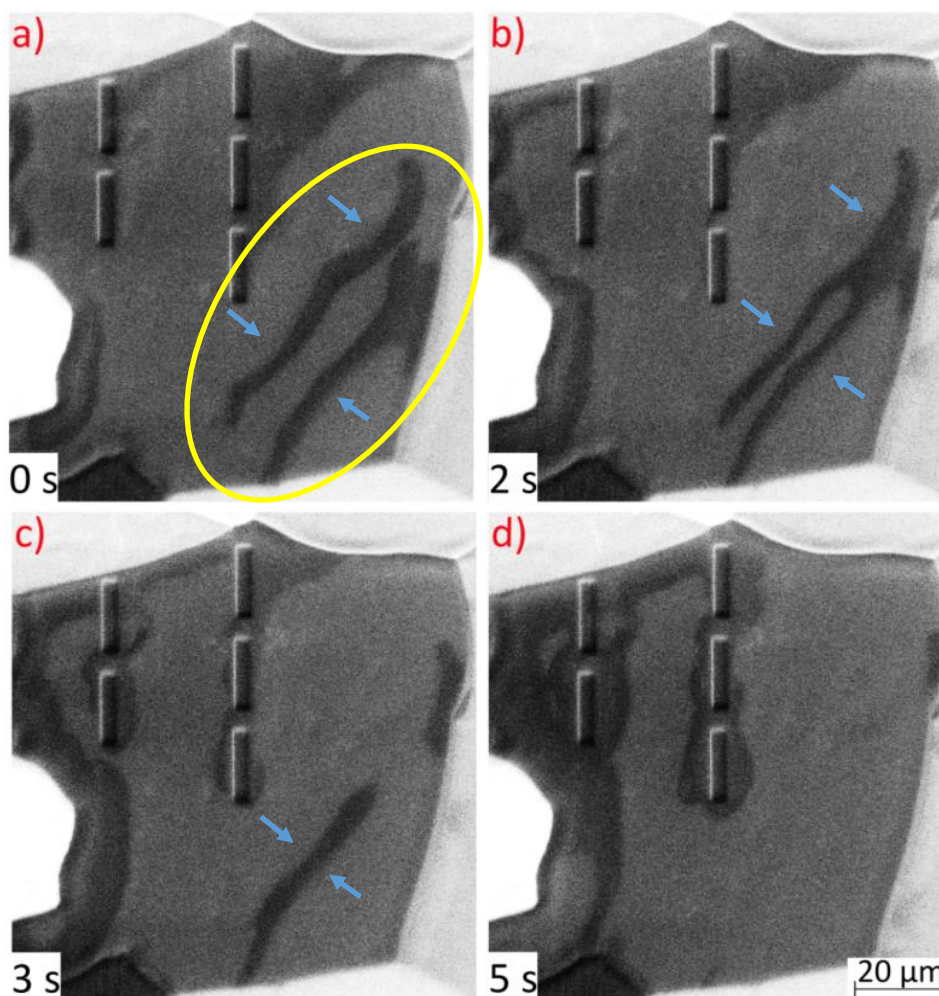
Během odprašování povrchu ve výše diskutovaném experimentu bylo možné letmo pozorovat chemickou reakci i pomocí sekundárních elektronů, které vznikly dopadem galiových iontů. Toto pozorování vedlo k myšlence, jestli by bylo možné zkoumanou reakci pozorovat pomocí iontů, jak je tomu částečně u metody SIMS (v metodě SEM jsou detekovány vzniklé sekundární elektrony, zatímco v metodě SIMS jsou detekovány sekundární ionty).

Pro realizaci této myšlenky bylo nezbytné určit vhodné nastavení parametrů pro FIB, jako je například proud iontového svazku a velikost skenované oblasti. S použitím dosavadního nastavení (0,30 nA a 30 kV) bylo možné pozorovat reakci pouze krátkou dobu s nízkým kontrastním rozlišením. Jako první možné řešení se nabízelo snížení intenzity iontového svazku skrz snížení velikosti proudu až na hodnotu 100 pA. Tímto způsobem byla zvýšena doba pozorování reakce díky nižšímu odprašování, avšak za cenu mnohem horší kvality získaného signálu. Jako řešení této situace se nabízela změna velikosti skenovacího okna a tím pádem rozložení množství dopadajících iontů na větší plochu. Jelikož bylo nutné vědět, že reakce ve zkoumané oblasti probíhá, byl nastaven nízký proud iontového svazku (100 pA), pro který bylo možné reakci pozorovat. Poté byl proud svazku zvětšen (300 pA) pro získání lepšího signálu. Reakce touto změnou většinou zanikla, ale při zvětšení skenovací oblasti ji bylo možné opět pozorovat. Tímto způsobem změn velikosti skenovacího okna a proudu bylo dosaženo vhodného kompromisu mezi kvalitou obrazu a velikostí skenované oblasti.

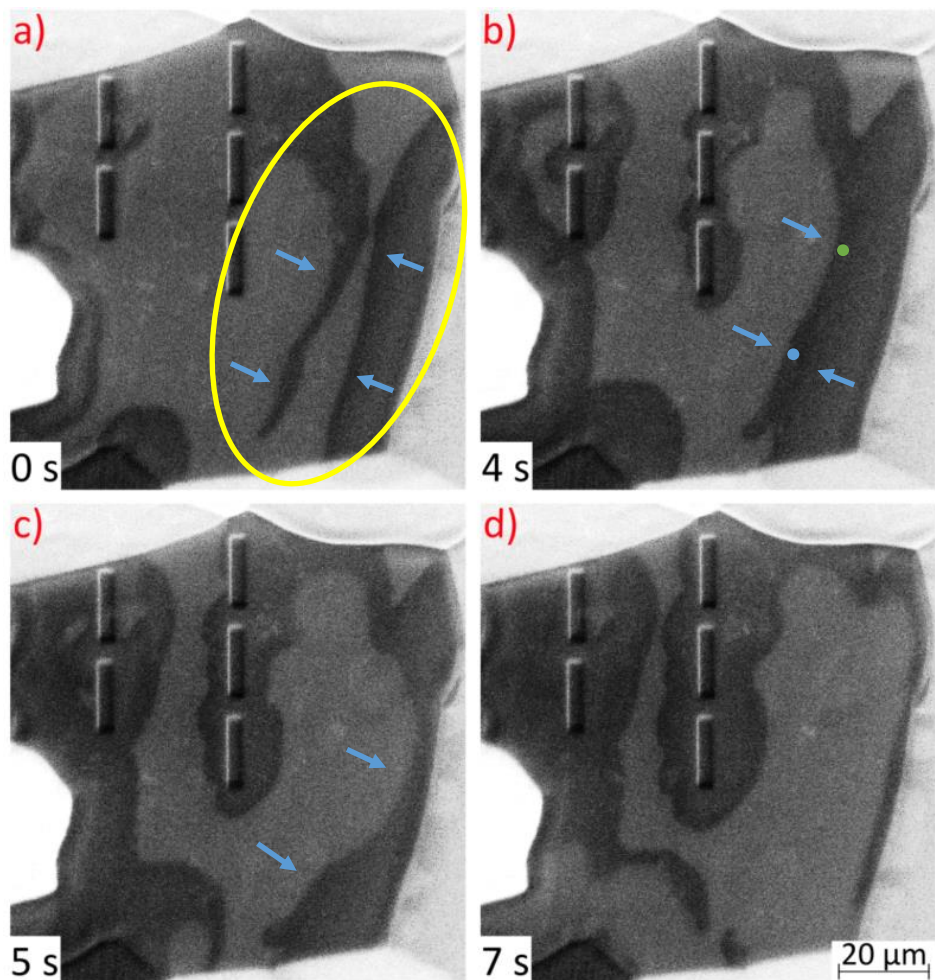


Při těchto experimentech bylo dosaženo také zajímavého zjištění. Když chemická reakce za nějakou dobu skončila, byla možná její opětovná inicializace pouze změnou velikosti skenované oblasti nebo změnou velikosti proudu. Pro diskutované experimenty bylo vzhledem k požadavku kvalitního kontrastního rozlišení využíváno možnosti zvětšení skenovací oblasti. Tímto způsobem bylo dosaženo pozorování reakce pomocí iontového svazku při vyšších tlacích v komoře elektronového mikroskopu.

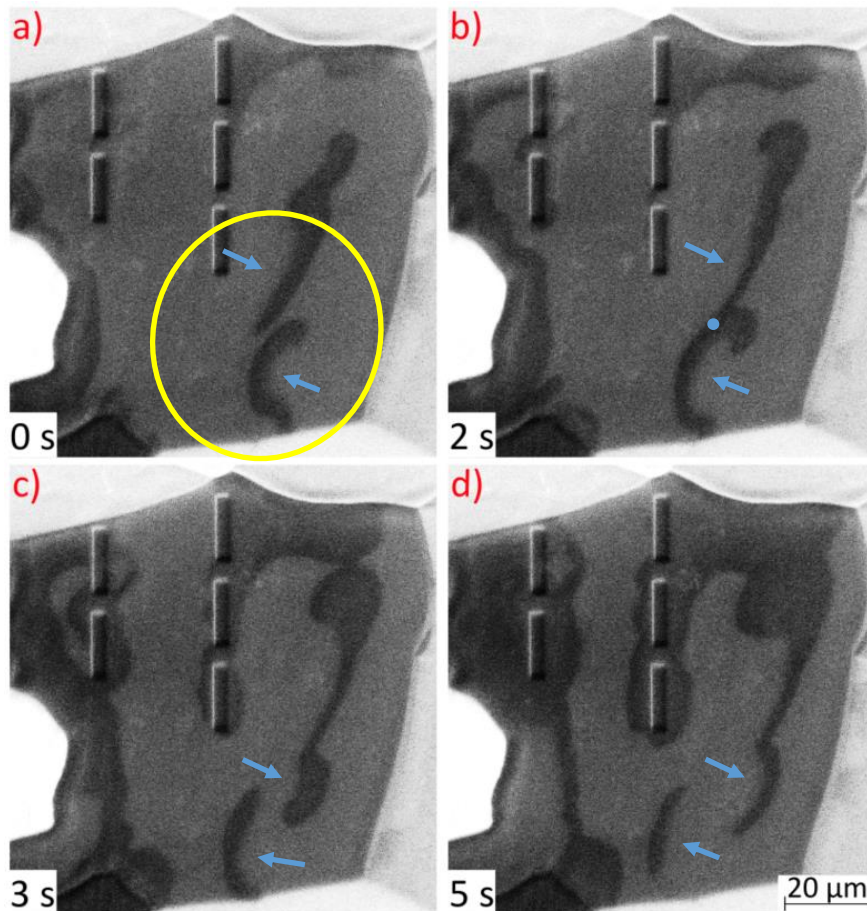
Při implementaci výše diskutovaných poznatků bylo možné pozorovat katalytickou oxidaci oxidu uhelnatého na platině s kvalitním rozlišením a očekávaným tmavším kontrastem pro kyslíkovou část reakce [29]. Pokud došlo k samovolnému ukončení reakce, byla skenovaná oblast zvětšena a pokračovalo se v experimentu s nižším rozlišením v totožné oblasti. Tímto způsobem byly úspěšně pozorovány srážky dvou proti sobě jdoucích vln s rozdílnými výsledky (obrázky 32 a 33), předání části reakční vlny jiné (obrázek 34) a speciální případ spirály (obrázek 35a) pozorovaný již také pomocí primárního elektronového svazku (obrázek 29). V těchto diskutovaných experimentech bylo také zjištěno, že reakční vlna vzniká na hraních zrn, ale také i v oblastech upravených pomocí iontového svazku. Zdá se tedy, že vytvořená prohlubeň může pro reakci sloužit jako defekt, ze kterého mohou vznikat reakční vlny. Tato pozorování korespondují s vědeckými články [27] a [45], kde místa vzniku reakčních vln přisuzují primárně defektům.



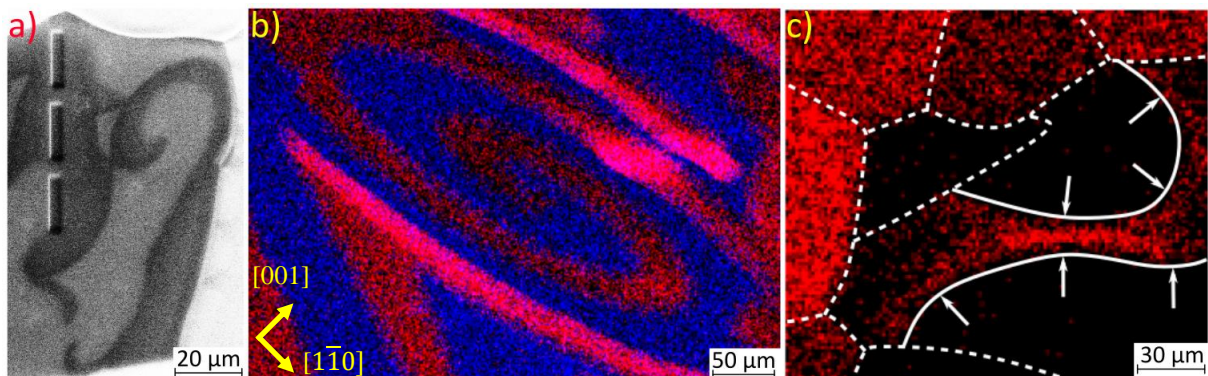
Obrázek 32 Srážka dvou vln pozorovaná během pozorování povrchu galiovými ionty při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Snímky byly pořízeny se stejným měřítkem pomocí detektoru ETD.



Obrázek 33 Srážka dvou vln pozorovaná během pozorování povrchu galiovými ionty při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Modrý kruh na snímku b) značí místo s nižší intenzitou (tmavší) ve srovnání s intenzitou hranic vln před srážkou a zelený kruh na stejném snímku značí hranici mezi reaktanty s vyšší intenzitou ve srovnání s intenzitou hranic vln před srážkou. Snímky byly pořízeny se stejným měřítkem pomocí detektoru ETD.



Obrázek 34 Předání části reakční vlny protijdoucí vlně pozorované během pozorování povrchu galiovými ionty při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Modrý kruh na snímku b) značí místo s nižší intenzitou (tmavší) ve srovnání s intenzitou hranic vln před srážkou. Snímky byly pořízeny se stejným měřítkem pomocí detektoru ETD.



Obrázek 35 Tvořící se spirála pozorovaná pomocí dopadu iontů na povrch platiny a vliv změny velikosti plochy pokryté kyslíkem: a) Zachycená spirála pomocí detekce generovaných sekundárních elektronů při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Na hranici ve směru šíření této spirály lze pozorovat tmavší kontrast sekundárních elektronů klesající směrem od této hranice. Snímek pořízen pomocí detektoru ETD. b) Spirála pozorována na monokrystalu Pt(110) pomocí metody SIMS za experimentálních podmínek:  $p_{CO} = 2,8 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,6 \cdot 10^{-3}$  Pa a  $T = 166$  °C. Červená oblast značí pokrytí kyslíkem a modrá oblast symbolizuje pokrytí oxidem uhelnatým. c) Vliv zmenšující se oblasti pokrytí povrchu platiny kyslíkem (vyznačen červeně) na jeho intenzitu odpovídající hustotě pokrytí při  $p_{CO} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,8 \cdot 10^{-3}$  Pa a  $T = 180$  °C. Bílé šipky značí směr změny a přerušovaná bílá čára symbolizuje hranice zrn. Obrázky b) a c) byly poskytnuty se souhlasem Bc. Antonína Jaroše.

Při pohledu na výše uvedené obrázky se reakční chování zdá být na první pohled nepředvídané. Ale i přesto je možné nabídnout pro tyto jevy pravděpodobná vysvětlení dle [45]. Zánik kyslíkových vln zobrazených na obrázku 32 je často připisován anihilačnímu chování povrchových kyslíkových vln. Okraje obou vln pokračovaly dále ve směru šíření, což podporuje tuto hypotézu. Na obrázku 33 je zobrazeno prolnutí jedné vlny do druhé. Při pohledu na obrázek 33b je možné pozorovat, že ve zvýrazněném místě pomocí modrého kruhu je zaznamenána nižší intenzita (tmavší oblast). Jako pravděpodobné vysvětlení tohoto jevu se nabízí rozdílné vlastnosti (rychlost šíření a šířka) obou vln, přičemž levá vlna se zdá být dle výsledného stavu o něco silnější než pravá. Když se obě vlny setkají, lokální intenzita v oblasti srážky se na krátkou dobu sníží, což odpovídá pravděpodobně většímu množství kyslíku. Příklad tohoto druhu srážky nevede k anihilaci vln. Namísto toho intenzita nově vzniklé hranice během srážky vzroste na normální hodnotu (zelený kruh na obrázku 33b) a silnější vlna pokračuje dál ve směru jejího šíření. Tento proces představuje příklad srážky dvou vln za vzniku jedné, která pokračuje ve svém pohybu. Tento typ srážky je obvyklý pro srážející se vlny primárně s rozdílnou tloušťkou. Jako poslední možnost při srážce dvou vln se jeví jejich pokračování s minimálním vzájemným ovlivněním. Tento případ je vzácný, protože při srážkách vln s podobnými vlastnostmi dochází obvykle k jejich anihilaci nebo ke vzniku jedné vlny, která pokračuje ve směru šíření. V případě, že se tomu tak stane, jak je zobrazeno na obrázku 34, tak jako potenciální vysvětlení se jeví povrchový defekt nacházející se v místě, kde k pozorované srážce došlo. Tento fakt by potvrdil skutečnost, že obě tyto vlny mají vizuální tvar počínajících spirál vznikajících převážně na povrchových defektech. Zaznamenané snížení intenzity (modrý kruh na obrázku 34b) koresponduje s faktem, že i tyto vlny se vzájemně při svém průchodu ovlivňují.

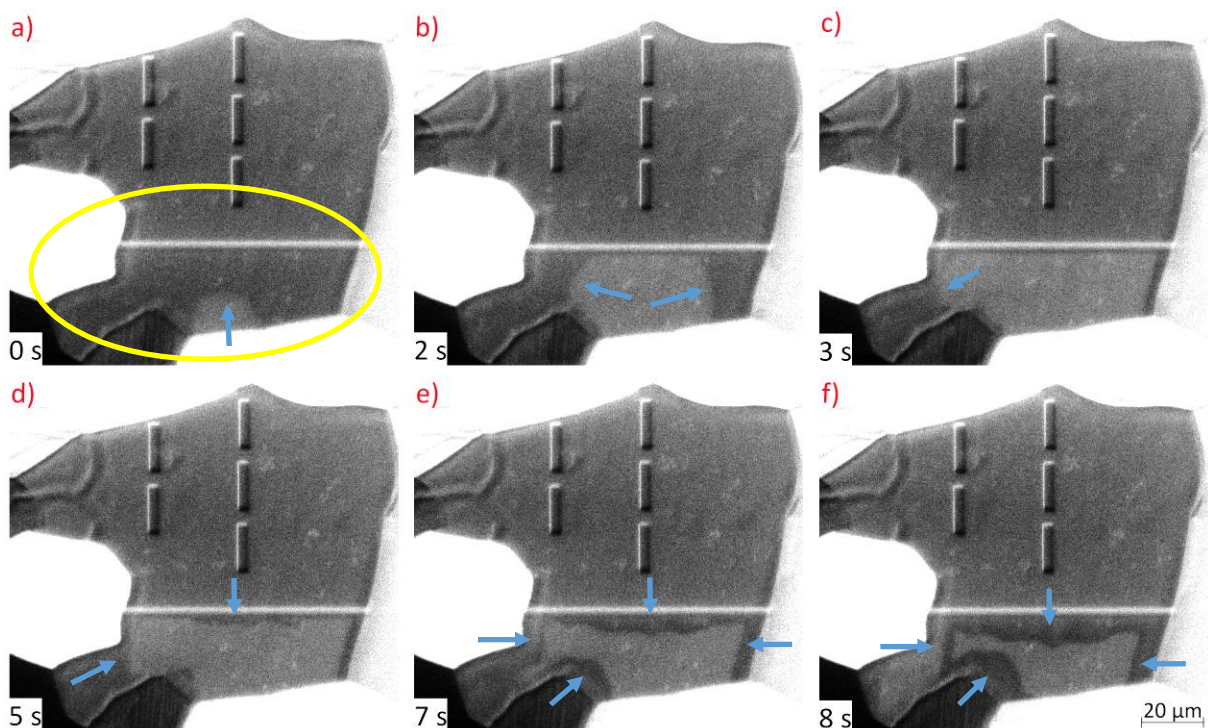
Pravděpodobně nejpozoruhodnější měření z této série je zobrazeno na obrázku 35a. V pravém horním rohu lze pozorovat spirálu, jejíž vznik je podmíněn nastavením vnějších parametrů v úzké oscilační oblasti z hlediska parciálních tlaků (viz [29], konkrétně obrázek 13b) a povrchovým defektem [27]. Po získání těchto lokálních spirál bylo cílem nechat vzniklé vlny projít systémem štěrbin o jednotné velikosti 5  $\mu\text{m}$  a prohlubní s parametry přibližně odpovídající hranicím zrn (3 x 12 x 0,2  $\mu\text{m}$ ), které by zkoumanou vlnu neměly teoreticky propustit. Realizace tohoto zamýšleného experimentu se nakonec ukázala jako neproveditelná z důvodu vzniku zdroje reakčních vln z modifikovaných oblastí, které interagovaly se zamýšlenou vlnou.

K přesnějšímu vysvětlení nižší intenzity (tmavší oblast) při srážkách vln lze použít měření kolegy Bc. Antonína Jaroše, který ve svých experimentech pomocí metody SIMS pozoroval zvýšení intenzity odpovídající kyslíku pro zmenšující se oblasti jeho pokrytí (obrázek 35c) a také při srážkách kyslíkových vln (35b – červeno-růžové oblasti). To by mohlo vysvětlovat, proč při srážce dvou kyslíkových vln klesá lokální intenzita detekovaného kyslíkového signálu (kyslíku odpovídá větší výstupní práce). Protiargument pro toto tvrzení ale lze použít tytéž měření, kde při sledování spirál (obrázek 35b) nebyla pozorována vyšší intenzita (větší množství kyslíku) na rozhraní reaktantů pozorovaný na obrázku 35a. Ani odborná literatura se na tomto fenoménu neshodne. Při prvotních experimentech (viz [29], konkrétně obrázek 11) nebyla zaznamenána pro oscilační chování zkoumané reakce žádná kontrastní změna na rozhraní reaktantů. V novějších člancích byla pozorována na rozhraní kyslíkového ostrova vyšší intenzita signálu odpovídající změně výstupní práce elektronů. Tato změna je často připisována podpovrchovému oxidu (viz podkapitola 3.4) a zároveň dle [50] může být obtížné pozorovat kontrastní rozdíl mezi chemisorbovaným kyslíkem a podpovrchovým oxidem. Podle [23] je zatím nemožné přesně určit vědecky korektním způsobem původ kontrastu na rozhraní reaktantů. Nicméně na základě provedených analýz a odborné rešerše lze argumentovat,

že pozorovaná kontrastní změna na rozhraní reaktantů pravděpodobně souvisí s podpovrchovými formami oxidu.

Destruktivní vliv odprašování povrchu ionty na polykrystalický platinový vzorek je nesnadné určit. Pro toto určení si lze pomoci měřeními zobrazenými na obrázku 35b. V tomto případě byla detekována pozorovaná vlna na monokrystalu Pt(110) s rozdílnou difúzí atomů do různých směrů. Jak lze z tohoto obrázku pozorovat, ve směru  $[1\bar{1}0]$  byla difúze atomů po povrchu výraznější než ve směru  $[001]$ . Obecně je difúze závislá na rekonstrukci povrchu, proto lze konstatovat, že tento zkoumaný povrch se nestal z důvodu destruktivního vlivu iontů amorfním. Podobný závěr pro destruktivní vliv odprašování povrchu ionty by mohl platit i přes mírně rozdílné vnější parametry měření (např. parciální tlaky reaktantů) i pro zkoumané vzorky v této diplomové práci.

Dalším experimentem bylo sledování vlivu větší modifikace povrchu aktivního zrna na zkoumanou reakci. Pro tyto experimenty byly vytvořeny pomocí iontového odprašování prohlubně skrz celé nebo skoro celé zrno, které byly následně sledovány. V případě prohlubně procházející celým zrnem o zadaných rozměrech  $50 \times 0,001 \times 1 \mu\text{m}$  bylo pozorováno rozdělení reakce na dvě vzájemně neinteragující oblasti. Pro potvrzení vlivu těchto modifikací na reakci byla vytvořena prohlubeň o zadaných rozměrech  $80 \times 0,002 \times 1 \mu\text{m}$ , která částečně rozdělila zrno na dvě části (vzdálenost od hranice zrna byla přibližně  $20 \mu\text{m}$ ). Pro tento typ případů bylo možné sledovat vzájemné ovlivňování pouze skrz toto nemodifikované místo. Jak bylo zmíněno na začátku této části, velikost prohlubně mezi zrny je přibližně  $(180 \pm 30) \text{ nm}$ . To je výrazně méně než u výše diskutovaných případů, proto byla hloubka prohlubně postupně snižována při zvyšování její šířky pro co největší shody s hranicemi zrn. Jako zástupce těchto experimentů lze také i díky kvalitnímu získanému signálu uvést prohlubeň o rozměrech  $80 \times 2,0 \times 0,1 \mu\text{m}$ . Pro tuto prohlubeň bylo pozorováno vzájemné neovlivňování reakčních vlny z obou stran této prohlubně, nazývané teď už také reakční bariérou. I přes tyto úpravy povrchu byla i nadále zachována uniformní krystalická orientace modifikovaného zrna (ověřeno Ing. Karlem Vařekou pomocí difrakce zpětného rozptylu elektronů). Příklad vlny, která směřuje z jedné strany zrna na druhou, je znázorněn pro tuto bariéru na následujícím obrázku.



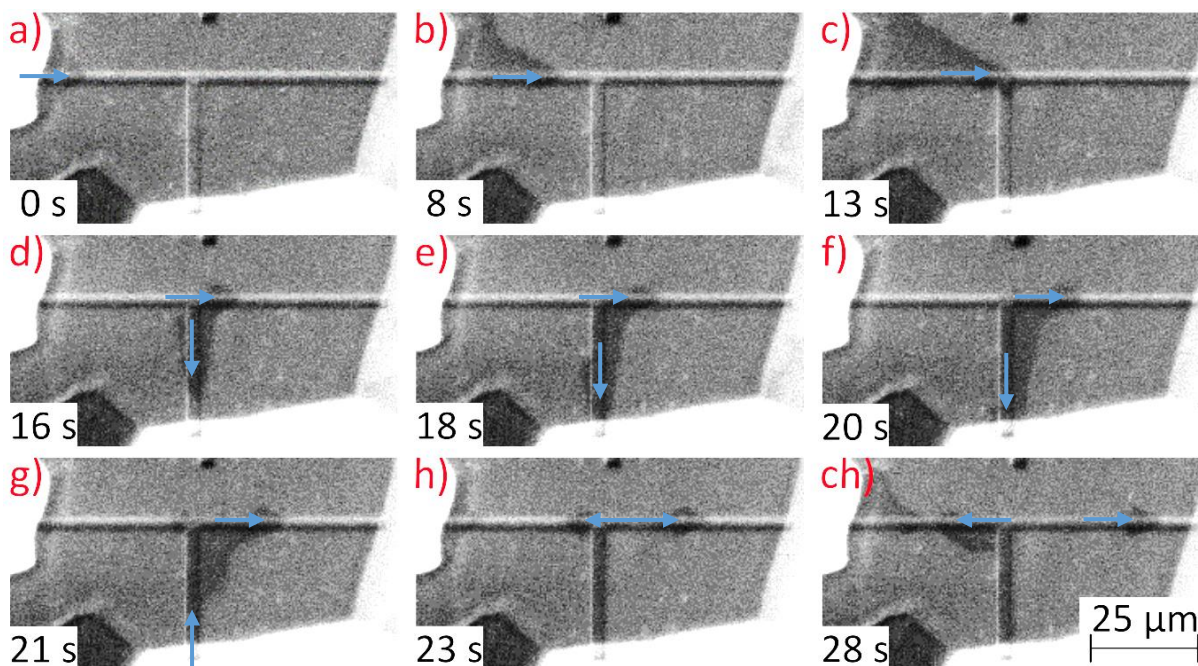
Obrázek 36 Vzájemné neovlivnění dvou rozdělených oblastí pomocí bariéry ( $80 \times 2,0 \times 0,1 \mu\text{m}$ ) skrz celé zrno pozorované během odprašování povrchu galiovými ionty při  $p_{\text{CO}} = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{CO}+02} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $I = 1,18 \text{ A}$  a parametrech iontového svazku  $1 \text{ nA}$  a  $30 \text{ kV}$ . Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Na obrázku c) je možné pozorovat reakci dotýkající se bariéry bez vlivu na druhou stranu bariéry a na obrázku f) zvláštní kontrast na rozhraní dvou reaktantů. Snímky byly pořízeny pomocí detektoru ETD.

Při bližším pohledu výše popsaný experiment se zdá být kontrast kyslíku jiný než pro experimenty na obrázcích 31 až 33 při zachování stejných vnějších podmínek. Jako možné vysvětlení se nabízí vliv podpovrchového oxidu a jeho ovlivnění výsledné výstupní práce elektronů z povrchu (kontrast). Po potvrzení této teorie se nabízí srovnání tohoto experimentu s experimentem na obrázku 24, kde byla pozorovaná též změna kontrastu. Při pohledu na obrázky 24 (v čase 90 s) a 36f je možné pozorovat zvláštní kontrast na hranicích reakce. Pro vysvětlení této změny se nabízí pozorování kolegy Bc. Antonína Jaroše ze zařízení SIMS, kde bylo zjištěno zvýšení intenzity kyslíkového signálu na hranicích kyslíkové oblasti pro zmenšující se oblasti pokrytí kyslíkem (viz obrázek 35c). Jako vysvětlení by se mohlo nabízet, že zvýšená koncentrace kyslíku v těchto oblastech zapříčiní tvorbu jiných druhů oxidů, která ovlivní výsledný detekovaný kontrast.

Posledním druhem experimentů popisující vliv modifikací pomocí iontového svazku je sledování chování zkoumané reakce poblíž těchto modifikací. Jak už bylo napsáno výše, rozměrově malé prohlubně se často stávaly zdrojem reakčních vln a prohlubně předělující zrno na dvě oblasti se staly bariérou pro reakční vlny. Těmito způsoby bylo možné vytvořit zdroj vlny a následně ho omezit bariérou skrz zrno.

Při detailnějším zkoumání vytvořených bariér byla zjištěna neočekávaná skutečnost. Chemické vlny se mohou vázat na vytvořené bariéry v zrně a šířit se uvnitř bariéry a částečně podél jejího rozhraní. Při navázání nové bariéry o podobných vlastnostech k původní bariéře došlo pro navázanou vlnu k jejímu rozdělení na dvě části, jak je vidět na obrázku 37d. Tyto rozdělené vlny dále pokračovaly v šíření podél rozhraní. Při dosažení hranice zrna se vlna odrazila a pokračovala v šíření zpět podél bariéry (obrázek 37g). Když tato vlna opět dorazila

k bariérové křížovatce při pohybu zpět, pokračovala dále pouze v protisměru počátečního šíření (obrázek 37h). Posledním diskutovanou modifikací povrchu iontovým svazkem lze nazvat „chemickým vlnovodem“.

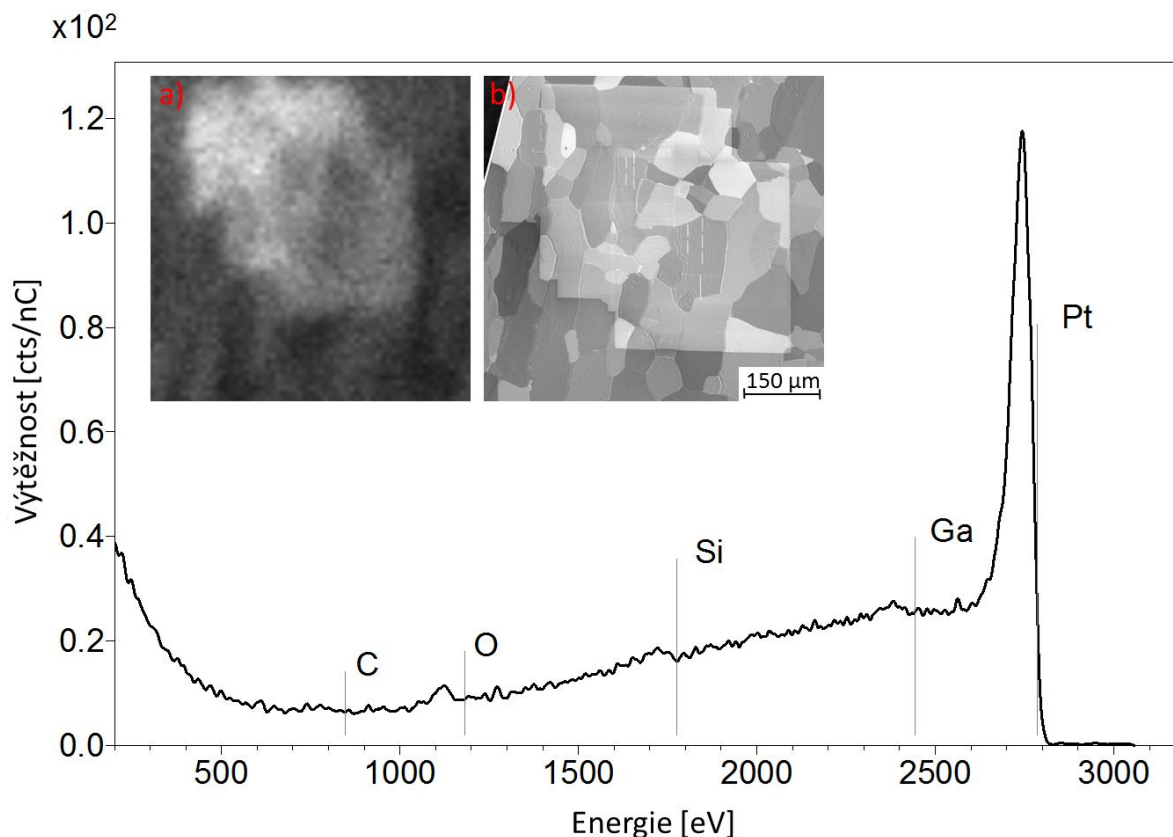


Obrázek 37 Pohyb vlny podél bariéry (vlnovodu) pozorované během odprašování povrchu galiovými ionty za podmínek  $p_{CO} = 4,05 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{CO+O_2} = 9,79 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $I = 1,18 \text{ A}$  a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Rozměry bariér jsou  $80 \times 2 \times 0,1 \text{ μm}$  (horizontální) a  $3 \times 30 \times 0,1 \text{ μm}$  (vertikální). Směr šíření počáteční vlny z obrázku a) je zvýrazněn pomocí modrých šipek. Snímky byly zaznamenány pomocí detektoru ETD.

Jak bylo vymezeno v teoretické části této práce, heterogenní katalytická oxidace oxidu uhelnatého na platině vyžaduje čistý platinový povrch. Na tomto povrchu se vážou volné molekuly oxidu uhelnatého a kyslíku k platině, poté spolu zareagují za vzniku oxidu uhličitého, který desorbuje z povrchu. V případě dlouhodobého odprašování galiovými ionty by se mohlo zdát, že platinový povrch bude kontaminován těmito atomy a pozvolna bude docházet k zhoršování katalytické aktivity. Tento jev nebyl ale pro experimenty trvající v řádu hodin pozorován.

Pro stanovení množství galiových atomů na povrchu byl vzorek po sedmi hodinách lokálního odprašování (světlé čtverce na obrázku 38b) analyzován pomocí nízkoenergetické iontové rozptylové spektroskopie. Analýza vzorku po přenosu vzorku v plastové krabici přes atmosféru probíhala následujícím způsobem. Nejdříve byl vzorek vyčištěn od absorbovaných atmosférických plynů pomocí odprašování heliovými ionty o energii 3 keV a neonovými ionty o energii 5 keV v oblasti, kde nebyl vzorek odprašován galiovými ionty. Získaná intenzita platinového vrcholu byla použita jako referenční. Poté byl proces čištění povrchu zopakován pro oblast modifikovanou galiovými ionty s nižším požadavkem na čistotu (čistota vzorku byla posuzována dle intenzity pozadí v levé oblasti grafu s energiemi od 0 eV do 500 eV) a bylo pořízeno spektrum pro helium (graf v obrázku 38) a neon s totožnými energiemi jako při odprašování. Referenční výška platinového signálu pro helium je 27608 cnts/nC a výška platinového signálu z galiové oblasti je 27391 cnts/nC. Tyto hodnoty jsou prakticky identické. Jediný rozdíl ve spektrech spočívá v přítomnosti galiového píku, což poskytuje kvalitativní důkaz, že galium je přítomno na povrchu. Bohužel při těchto koncentracích galia a bez série podrobných referenčních analýz není možné kvantifikovat jeho

množství na povrchu. Při srovnání distribuce intenzity signálu ze skenovaného okna (obrázek 38a) a snímku pro tuto oblast pořízenou v mikroskopu Versa 3D po dokončení posledního experimentu bez následného proudového čištění (obrázek 38b), je možné pozorovat výraznou kongruenci mezi těmito obrázky. To naznačuje, že oblast odprašovaná pomocí galiových iontů byla po přenesení do spektrometru mnohem čistější než oblasti bez odprašování galiovými ionty. Tento rozdílný výsledek by mohl poskytnout další argument pro vznik kontaminací nejen samotnou reakcí nebo skenováním, ale také i adsorpcí nečistot z komory. Tato problematika kontaminací bude podrobněji rozebrána v následující části.



Obrázek 38 Analýza vzorku pomocí nízkoenergetické iontové rozptylové spektroskopie za použití heliových iontů o energii 3 keV. Zobrazeno pomocí závislosti výtěžnosti na energii s malým posunem celého spektra směrem vlevo vzhledem k tabulkovým hodnotám zobrazeným v tomto grafu. Uhlík a kyslík na povrchu pravděpodobně pochází z atmosféry během přenosu a křemík je častý kontaminant rozpuštěný v platině. Snímek a) znázorňuje distribuci intenzity signálu ze skenovaného okna. Snímek b) pak tuto oblast před zmíněnou analýzou v mikroskopu Versa 3D (detektor ETD). Měření pomocí nízkoenergetické iontové rozptylové spektroskopie a příslušná analýza byla provedena společně s doc. Ing. Stanislavem Průšou, Ph.D.

### 4.2.3 MODIFIKACE POMOCÍ HROTU

Další způsob úpravy povrchu bude modifikace povrchu pomocí AFM hrotu. Pro tato měření bude použita mikroskopická sestava s implementovaným modulem Litescope v komoře mikroskopu. Dále byl do této sestavy přidán termočlánek měřící teplotu na skeneru AFM modulu, který umožnil předcházet fatálnímu poškození tohoto modulu vyššími teplotami vzniklými během ohřevu. Dle vyjádření servisních techniků pro modul Litescope je teplota na skeneru mikroskopu do 40 °C bezpečná. Při teplotách mezi 40 až 50 °C by teoreticky mohlo dojít k jeho poškození nebo k degradaci a při teplotách nad 50 °C je toto riziko poškození vysoké. Tato skutečnost vedla k provedení kalibračních analýz, ve kterých byla teplota měřena mezi držákem na vzorky a stolcem v základní sestavě mikroskopu. Tato kalibrační měření



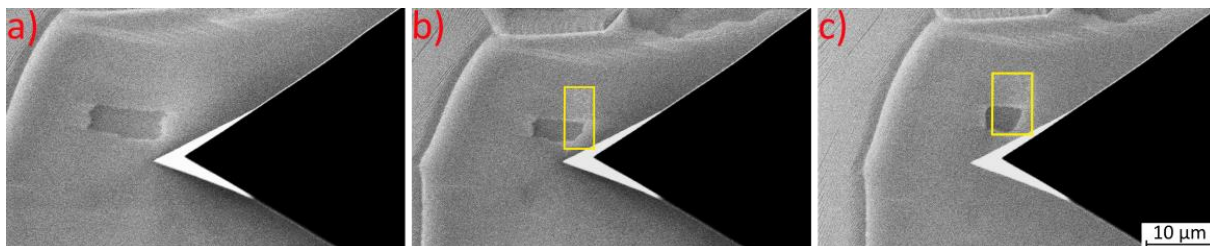
probíhala následovně. Byla nastavena hodnota ohřevného proudu, počkalo se 5 minut na ustálení teploty, která byla zapsána, a poté byl tento proud zvýšen. Do hodnoty proudu 0,8 A nedošlo k výraznému zahřátí. Hodnota 40 °C byla dosažena při proudu 1,2 A (hranice reakčního intervalu) a teplota 50 °C už při 1,6 A. Tato teplota byla dle předchozích analýz příliš nízká na prvotní ohřev vzorku, proto byla tato kalibrační měření provedena až do hodnoty 2,5 A. Odpovídající teplota pro tento proud byla 80 °C. To je výrazně více než umožňuje konstrukce AFM modulu. Po 5 minutách při proudu 2,5 A byl ohřev vypnut a byl sledován pokles teploty při nulovém ohřevu ve vakuu. Za 10 minut teplota klesla pouze o 7 stupňů. To vedlo k nutnosti navrhnout vhodný způsob ohřevu a sledování reakce, během které by nedošlo k poškození modulu.

Na základě této kalibrační analýzy byl navržen následující způsob čištění pro sestavu s modulem Litescope. Zahřátí vzorku na krátkou dobu (10–60 s) na vysokou teplotu (2–3 A), během které dojde k rychlé desorpci reaktantů z povrchu. Poté snížení tohoto ohřevu na reakční interval pro provedení snahy o pozorování heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého na platině. Toto měření za přítomnosti modulu Litescope připevněného ke stolku mikroskopu se ukázalo i přes vyšší desítky hodin pokusů jako neproveditelné. Při napuštění reakční plynu do komory a nastavení reakčních podmínek zjištěných z předchozích experimentů nebylo možné pozorovat totožné chování jako v předchozích experimentech. Dalším zásadním rozdílem byla opakovaná desorpce nečistot z povrchu vzorku, která v předchozích experimentech nebyla pozorována. To nasvědčuje tomu, že na vzniklou desorpci nečistot na povrchu platiny má vliv přítomnost AFM modulu v komoře.

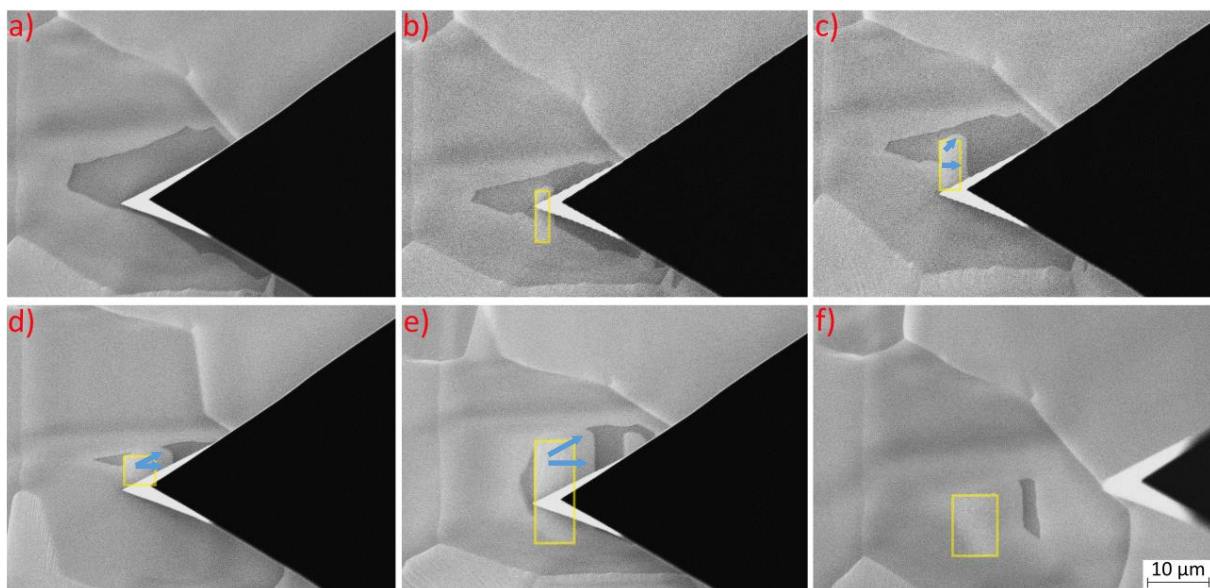
Pro zjištění původu této desorpce a navržení jejího omezení bylo navrženo několik experimentů. V prvním experimentu byl AFM modul umístěn mimo stolek mikroskopu a byl testována možnost pozorování katalytické reakce při totožném postupu jako s AFM modulem. Reakce byla úspěšně pozorována. Tímto byl částečně vyloučen vznik kontaminantů z AFM modulu ve vakuu za přítomnosti oxidu uhelnatého a kyslíku. Ve druhém experimentu (realizován převážně Ing. Karlem Vařekou) byla snaha izolovat pomocí kaptonové pásky držák na vzorky od AFM modulu a v případě neúspěchu zvětšit toto izolování na celý skener mikroskopu. Ani v jednom případě nebyla tato snaha úspěšná a nebylo možné katalytickou oxidaci pozorovat. Posledním zamýšleným experimentem bylo odprašení povrchu pomocí FIB a následné pozorování katalytické reakce pomocí primárních elektronů. Realizace tohoto experimentu probíhala následovně. Vzorek byl vyčištěn výše popsáním způsobem, dále byly nastaveny parametry pro pozorování katalytické reakce (bez vizuální změny povrchu) a na závěr bylo pozorované místo odprašeno galiiovými ionty. Při přepnutí do režimu SEM bylo možné katalytickou reakci pozorovat. Bylo tomu bohužel pouze na krátkou dobu (1–4 minuty) než reakce z důvodu adsorpce kontaminantů vyhasla. Takto krátká doba byla nedostatečná pro přiblížení hrotu k povrchu vzorku a provedení analýzy. Možnost pozorování reakce pomocí FIB (viz 4.2.2) byla zamítnuta z důvodu možných destruktivních modifikací hrotu se sondou a zásadnímu ovlivňování povrchu během měření skrz odprašování galiiovými ionty. Z těchto důvodů budou v další části práce podrobeny analýze a diskutovány převážně desorpční vlny, jejich původ byl přiblížen v části 4.1.2.

Jak byl již popsán vliv měření pomocí primárního elektronového svazku na povrch vzorku v bakalářských pracích [6] a [41], tak i AFM hrot může modifikovat povrch prostřednictvím její analýzy. Pro kontaktní mód by to nebylo nic překvapujícího, ale použitá sonda umožňuje provádět pouze měření v poklepovém AFM módu. Během skenování v tomto poklepovém módu docházelo při skenování oblastí s probíhající desorpční vlnou k modifikaci povrchu. Příklad jedné z těchto modifikací je zobrazen na obrázku 39, kde je modifikovaná oblast zvýrazněna žlutou barvou. Jako vysvětlení vzniku těchto fragmentů při reakčních teplotách a za přítomnosti oxidu uhelnatého a kyslíku se nabízí vysoká amplituda poklepového

pohybu hrotu, lokální náhodné abraze povrchu nebo vzájemné působení sil mezi povrchem a hrotem mění lokální vlastnosti povrchu. Poslední hypotézu z těchto tří lze nejlépe sledovat na obrázku 40, kde při dynamickém pohybu reakční vlny v kombinaci s rychlým rastrováním vzniká v místě skenování nová desorpční vlna, která míří směrem od modifikované oblasti. Tomuto druhému způsobu modifikace povrchu bude nutné předcházet pomocí pomalejšího skenování nebo zpomalením rychlosti desorpce pro získání mapy povrchu diskutované v části 4.3.2.



Obrázek 39 Modifikace povrchu platiny (ohraničena žlutě) během skenování místa s desorpční vlnou při rychlosti skenování  $5 \mu\text{m/s}$  a parametrech měření:  $p_{\text{CO}} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{CO}+\text{O}_2} = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  a  $I = 1,25 \text{ A}$ . Obrázek a) znázorňuje analyzované místo před měřením, b) během měření a c) po provedené analýze. Snímky byly zaznamenány pomocí detektoru ICE.



Obrázek 40 Inicializace nové desorpční vlny pomocí AFM hrotu při rychlosti skenování  $10 \mu\text{m/s}$  a parametrech měření:  $p_{\text{CO}} = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{CO}+\text{O}_2} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  a  $I = 1,29 \text{ A}$ . Snímek a) je před začátkem měření, snímky b) až e) byly pořízeny během měření (deformace obrazu je způsobena pohybem vzorku při měření AFM a nízkou rychlostí skenování elektronovým svazkem) a snímek f) je oblast po provedeném měření. Skenovaná oblast pomocí hrotu je zvýrazněna žlutě a směr šíření desorpční vlny je zvýrazněno pomocí modrých šipek. Snímky byly pořízeny pomocí detektoru ICE.

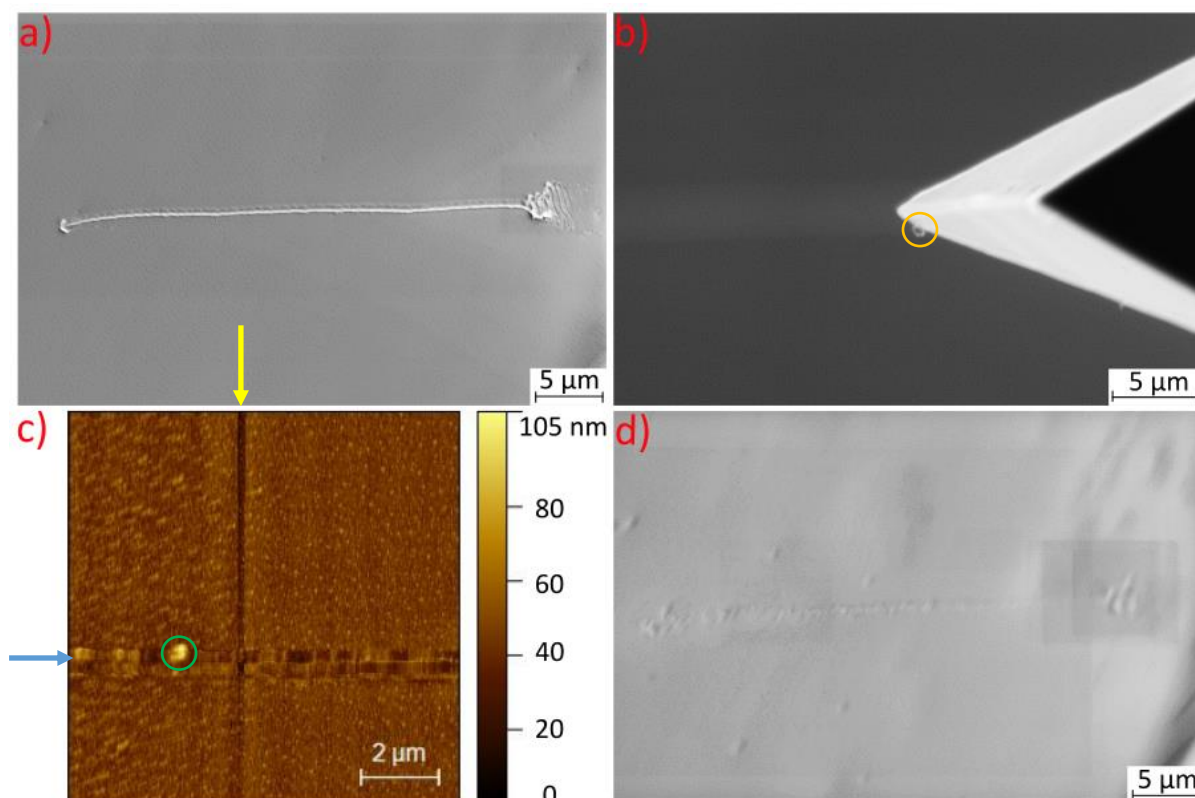
Na tomto místě je nutné zmínit, že reálná možná doba analýzy povrchu platiny a jejích desorpčních vln byla časově ohraničena. Během skokového ohřevu vzorku na vyšší teploty při procesu čištění se často stalo, že nedostatečně studený vzorek dosáhl hraniční teploty  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  a bylo nutné počkat na vychladnutí skeneru. V případě krátkého skokového ohřevu dostatečně chladného vzorku byla dosahována teplota skeneru přibližně  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po napuštění reakčních plynů do komory a zahřátí vzorku na reakční teplotu bylo možné provádět analýzy povrchu

pouze ve vyšším řádu desítek minut. Během tohoto času pozvolna rostla teplota skeneru až do hodnot, kdy bylo nutné analýzu ukončit a vypnout ohřev. Poté následovala doba chladnutí vzorku. Když byl vzorek zchlazen přibližně na pokojovou teplotu, analyzační cyklus byl opakován.

Posledním způsobem úpravy povrchu je modifikace pomocí přímého kontaktu hrotu s povrchem vzorku. Pro tyto experimenty bylo původně zamýšleno využít vodivé diamantové hroty, které by svou tuhostí umožnily hlubší rytí do povrchu platiny. Bohužel jejich konstrukce nekorespondovala s výškovými vlastnostmi použité sestavy. V případě jejich aplikace by bylo nutné vzorek umístit mimo držák na vzorky prostřednictvím modifikace sestavy, provést rytí hrotem do platiny, upravit sestavu mikroskopu Versa 3D do stavu pro měření bez AFM modulu a pokusit se o pozorování heterogenní katalytické reakce. Tento postup byl zamítnut vzhledem k časové náročnosti (modifikace sestavy + dosažené dostatečně nízkého vakua) a nutnosti vystavit platinový vzorek atmosféře během modifikace sestavy.

Jako jednodušší postup úpravy povrchu se zdálo být využití měkčích křemíkových hrotů Akiyama. Pro tyto experimenty odpadla nutnost čištění vzorku po vložení do komory a přibyla možnost zmapovat vytvořenou modifikaci povrchu. Na druhou stranu měl tento hrot i své stinné stránky. Z důvodu konstrukce sondy bylo možné rytí pouze v jedné ose směrem od vzorku a přítlačná síla mezi hrotem a vzorek nesměla být vzhledem k měkkosti hrotu příliš vysoká. Úspěšný příklad vytvoření rýhy tímto hrotem je zobrazen na obrázku 41a. Tato zobrazená rýha vznikla následujícím způsobem. Nejdříve byla zjištěna a nastavena rezonanční frekvence hrotu. Poté došlo k přiblížení k povrchu jako pro běžné měření v poklepovém módu. Následně došlo k vypnutí kmitání hrotu a jeho přiblížení směrem do vzorku s krokem 1  $\mu\text{m}$ . Při zaznamenání přímého kontaktu mezi hrotem a vzorkem pomocí SEM bylo provedeno rytí po povrchu rovněž s velikostí kroku 1  $\mu\text{m}$ . Vzhled hrotu po provedeném rytí je zobrazen na obrázku 41b, kde v oranžovém kruhu lze pozorovat rovněž modifikaci hrotu vzniklou během procesu rytí. V posledním kroku byla tato vytvořená rýha pomocí stejného hrotu analyzována a zobrazena na obrázku 41c. Dle naměřených dat měla rýha v oblasti začátku snímání (horní část obrázku 41c) hloubku přibližně 40 nm, která postupně klesala až do hloubky 10 nm ve spodní části obrázku 41c. V posledním bodě byl vzorek zahříván po dobu 30 s proudem 2,8 A. Tím došlo k postupnému zarovnání povrchu vzhledem k vytvořené rýze (obrázek 41d). Při následné desorpční reakci pak neměla vytvořená rýha výrazný vliv na její průběh.

Tento druh modifikace byl uživatelsky velmi náročný a značně omezující v jeho využití. Jak bylo zmíněno výše, během rytí do povrchu docházelo k modifikaci hrotu a jeho následné degradaci pro pořizování snímků s kvalitním rozlišením. Dále bylo nutné vhodně odhadnout vzdálenost mezi hrotem a vzorkem, aby nedošlo k jeho zlomení. Z uživatelského hlediska je silně limitujícím faktorem využití této metody modifikace pouze na okrajích vzorku. Pro případ, kdy byla snaha tímto způsobem modifikovat katalyticky aktivní zrna dále od okraje vzorku, došlo kvůli nedokonalé rovnosti vzorku k srážce křemenné ladičky se vzorkem a následnému fatálnímu poškození celé sondy. K zabránění těmto incidentům by bylo nutné dosáhnout perfektní rovnosti vzorku (výška hrotu vzhledem ke křemenné ladičce je 28  $\mu\text{m}$  [21]), což je uživatelsky silně limitujícím faktorem. Vzhledem k tomuto výraznému ohraničení a destruktivnímu vlivu na použité sondy, nebylo dále pokračováno v bádání po vlivu této rýhy na chemickou reakci.



Obrázek 41 Modifikace povrchu platiny pomocí rytí hrotem do platiny ve vakuu a při pokojové teplotě: a) vytvořená rýha pomocí hrotu při pohybu v jednom směru; b) hrot po rytí do platiny, kde v oranžovém kruhu je zvýrazněna modifikace hrotu vzniklá během rytí; c) AFM mapa povrchu (otočena o 90 stupňů) s vytvořenou rýhou (ve směru žluté šipky) pořízená totožným hrotem, pomocí kterého byla rýha vytvořena. Modrou šipkou je zvýrazněna oblast modifikace hrotu vzniklá srážkou s povrchovým objektem zvýrazněným v zeleném kruhu. Hloubka vytvořené prohlubně postupně klesá z počáteční hloubky 40 nm na koncových 10 nm. d) rozpad rýhy po krátkém zahřátí vzorku na teplotu čištění. Kontrastně tmavé čtverce jsou způsobeny elektronovým svazkem během zaostřování. Snímky a), b) a d) byly pořízeny pomocí detektoru ETD.

### 4.3 DETEKCE ODEZVY

Poslední oblastí zájmu experimentální části diplomové práce bude pozorování a detekce odezvy hrotu při průchodu chemické vlny pod hrotem. Chemická vlna obvykle dosahuje výšky jedné až dvou monovrstev, což vede k prvnímu úkolu v této podkapitole, a to optimalizaci měření pro minimalizaci detekovaného šumu z okolí a maximalizaci rozlišení sestavy. Na této optimalizaci se z nemalé části podílel Ing. Karel Vařeka svými experimenty na Tačroscopu (AFM modul předcházející modulu Litescope) a následné komparaci výsledků s modulem Litescope. Nejdříve budou přiblíženy výsledky získané pomocí Tačroscopu pořízené Ing. Karlem Vařekou. Hlavní přínosem tohoto modulu je, že je kompatibilní s UHV a zároveň bylo možné pozorovat heterogenní katalytickou reakci za přítomnosti tohoto modulu v komoře mikroskopu. Nicméně při pokusech o jejich změření se vyskytl zásadní problém. Detekovaný šum (náhodné fluktuace signálu) se pohyboval v rozmezí od 9 nm a více, což neumožnilo provést analýzu povrchu pomocí AFM a detekovat rozdílnou výšku mezi reaktanty. Při hledání příčiny tohoto šumu byly provedeny následující experimenty. Nejdříve na vzduchu mimo komoru byl detekován šum pouze v rozsahu od 0,9 nm. Jakmile byl Tačroscope vložen do komory mikroskopu Versa 3D, šum vzrostl. Po vyloučení elektronového svazku a změně teploty jako možné příčiny byl změřen šum pro tento modul v komoře mikroskopu Versa 3D za atmosférických podmínek. Ani tato změna nepomohla snížení šumu,

ale ukázala na pravděpodobné viníky. Těmito viníky se jeví mechanické vibrace (např. vakuové pumpy) a elektromagnetické rušení (elektronika) v mikroskopu Versa 3D. To vedlo i kvůli jednodušší instalaci a možnosti aktualizací softwarového rozhraní k náhradě modulu Tačroscopu za novější modul nazvaný Litescope 1, pomocí kterého byla provedena měření v této diplomové práci.

Při implementaci modulu Litescope 1 do komory mikroskopu a provedení měření za atmosférického tlaku byl detekován výrazně nižší šum než pro modul Tačroscopu. Tento šum byl v rozsahu od 2 nm. Po změně z atmosférických podmínek na vakuum ( $\sim 10^{-4}$  Pa) byl tento šum v jednu chvíli dokonce minimalizován na velikost 1 nm. Za reakčních podmínek ( $p_{CO+O_2} = 1 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1,2$  A) bylo dosaženo nejnižšího šumu o velikosti 1,5 nm. To je výrazně méně než pro předchozí diskutovaný modul, ale stále více, než by bylo potřeba pro atomární rozlišení. Zatím zamýšleného atomárního rozlišení dle řešerše nikdo pomocí verze Litescope 1 nedosáhl. Pomocí nové, v nedávné době (březen 2023) vydané verze Litescope 2.5, by tomu mohlo být jinak. Dle [51] by mohlo být pro novou verzi modulu teoreticky možné dosáhnout dostatečně dobrého rozlišení pro identifikaci výšky atomární hrany o velikosti ( $314 \pm 40$  pm). Uvedený nový modul nám z důvodu jeho možného poškození a nedostatečného počtu vyrobených kusů nebyl zapůjčen. Na tomto místě je též nutné zmínit, že výše uvedené hodnoty jsou nejlepší získané hodnoty šumu pro sérii mnoha měření a v reálných experimentech můžou být tyto hodnoty nežádoucího šumu mnohem vyšší.

Mohlo by se zdát, že výměnou modulu se snížil problém nežádoucího šumu a bude možné detekovat nějakou odezvu během analýzy heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého na platině. Nicméně, jak již bylo zmíněno v části 4.2.3, nastal nový zásadní problém. I přes sérii mnoha různorodých experimentů a modifikací modulu nebylo možné pozorovat zmíněnou heterogenní katalytickou oxidaci. Z tohoto důvodu budou podrobeny analýze chemické desorpční vlny, jejíž analýza by mohla v budoucnosti přispět při řešení způsobu analýzy heterogenní katalytické reakce.

### 4.3.1 ČASOVÁ SPEKTROSKOPIE

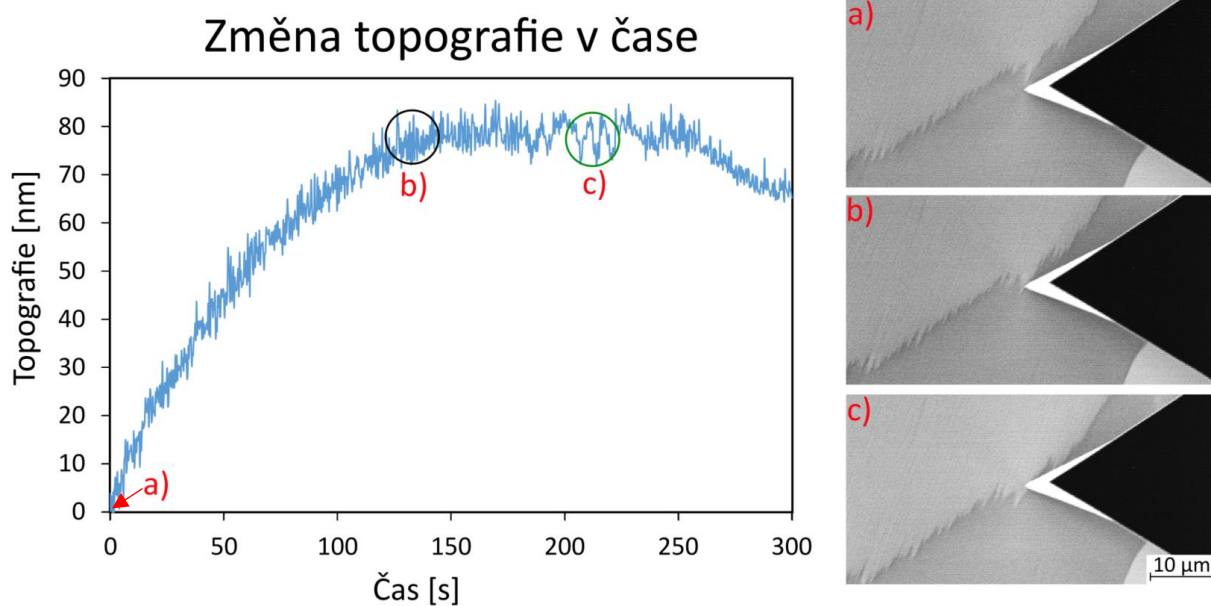
První popisovaným typem analýzy desorpční reakce pomocí metody AFM bude časová spektroskopie. Tato metoda slouží k analýze dynamických vlastností vzorků a umožňuje získat informace o časové evoluci fyzikálních vlastností vzorku, jako je například změna povrchové topografie, mechanických vlastností nebo interakcí mezi vzorkem a hrotem mikroskopu. Měření změn interakcí mezi vzorkem a hrotem mikroskopu v čase bude také hlavním tématem této části diplomové práce.

Aby bylo možné k této analýze přejít, bylo nutné vyřešit zpomalení desorpční vlny natolik, aby bylo možné přiblížení hrotem mikroskopu před zvolenou vlnou a následná detekce pomalu se pohybující desorpční vlny. Jako řešení se nabízelo použít postup popsany již v mé bakalářské práci [6]. Tento postup spočíval ve snižování parciálních tlaků kyslíku a oxidu uhelnatého s udržení jejich poměru, což bylo efektivně použito ke zpomalení heterogenní katalytické reakce. Tyto malé změny parciálních tlaků pro sledovanou desorpční vlnu měly v mikroskopu Versa 3D zanedbatelný vliv. To vedlo k myšlence použít pro zpomalení této vlny malé změny proudu. Tyto nepatrné změny velikosti proudového ohřevu s krokem 0,01 A byly účinné a umožnily zpomalit desorpční vlnu až k téměř úplnému zastavení (dolní hranice proudu byla stanovena na základě úspěšných pozorování katalytické reakce, viz tabulka 1). Pro zachování kontinuity mezi desorpční vlnou a heterogenní katalytickou reakcí byly pro všechny prováděné experimenty nastaveny parciální tlaky odpovídající rozsahu pozorování katalytické reakce.

Časová spektroskopie desorpční vlny přinesla překvapivé výsledky. V 80 % případů, kdy vlna procházela pod hrotem, došlo k úplnému oddálení hrotu od povrchu. Toto oddálení hrotu od povrchu je v běžných případech způsobeno různými faktory, například náhlým nárůstem vzdálenosti mezi povrchem a hrotem nebo zvýšením síly indukující možnost kontaktu s překážkou. To by mohlo indikovat, že průchod desorpční vlny pod hrotem dokáže modifikovat vlastnosti povrchu a aktivovat ochranný mechanismus bránící srážce hrotu s povrchem.

V případech, kdy nedošlo k oddálení hrotu od povrchu, byl přítomný šum řádově jednotek nanometrů a nebylo možné pozorovat interakci mezi hrotem a povrchem vzorku, s výjimkou jednoho případu (viz obrázek 42). Další navržené experimenty měly za cíl potvrdit, že oddálení hrotu od vzorku aktivované ochranným mechanismem mikroskopu je způsobeno průchodem desorpční vlny. Pro zachování co nejvíce podobných vnějších parametrů byla pozorování, bez průchodu desorpční vlny pod hrotem, pořízena ve větší počáteční vzdálenosti od příchozí vlny. Ve 14 % případů došlo k oddálení hrotu od povrchu vzorku zapříčiněným ochranným mechanismem mikroskopu bez vizuálního průchodu vlny pod hrotem. Při provedení většího počtu těchto experimentů by pravděpodobně procentuální zastoupení bylo nižší, protože do statistického souboru pro vyhodnocení byla zahrnuta i měření, která byla jen kousek od desorpční vlny (od vzdálenosti 1  $\mu\text{m}$  mezi špičkou hrotu a desorpční vlnou dle SEM).

Na základě této analýzy lze konstatovat, že průchod desorpční vlny pod hrotem může modifikovat povrch a aktivovat ochranný mechanismus mikroskopu.



Obrázek 42 Časová spektroskopie pro případ průchodu vlny pod hrotem bez aktivace ochranného mechanismu za podmínek:  $p_{CO} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  a  $I = 1,20 \text{ A}$ . Pořízené spektrum bylo upraveno umístěním počáteční hodnoty topografie na hodnotu 0 nm. Detekovaný růst hodnot pro topografii je způsobem artefakty snímání. Snímek a) byl pořízen v čase 0 s. Snímek b) odpovídá černé kružnici v grafu, kde byl dle SEM pozorován první kontakt průchodu desorpční vlny pod hrotem. Snímek c) odpovídá místu pozorované lokální změny topografie zvýrazněné pomocí zelené kružnice v grafu. Obrázky byly pořízeny pomocí ICE detektoru se shodným zvětšením.

Jak je patrné z obrázku výše, snímání šum se pohybuje v řádu jednotek nanometrů. Odhadovaný průchod vlny v místě s černým kruhem nezpůsobil očekávané oddálení hrotu od povrchu pomocí ochranného mechanismu, ale ani žádnou dobře identifikovatelnou změnu vychýlení. Nicméně, dobře identifikovaná změna byla detekována až v oblasti vyznačené zeleným kruhem ve shodném obrázku, kde lokální změna dosahovala hodnot až 5 nm. Tato změna mohla být zapříčiněna průchodem vlny, avšak není to jediná možnost. Mezi další potenciální zdroje této změny lze zařadit mechanické vibrace přenesené z budovy (zavření dveří, posun hmotného objektu ve vyšších patrech apod.). Náchylnost na tyto vibrace byla pozorována například při zapnutí a vypnutí elektronového svazku (lokální změna v rozsahu 25 nm až 105 nm v topografickém obraze).

Většina (80 % případů) průchodů vln pod hrotem vedla k jeho oddálení, zatímco ve zbývajících případech (20 %) byla tato změna pozorována pouze v jenom případě na obrázku 42 (zelený kruh). Na základě této analýzy lze konstatovat, že průchod vlny pod hrotem pravděpodobně vyvolá aktivaci ochranného mechanismu AFM způsobující oddálení hrotu od povrchu. V případech, kdy k této aktivaci nedošlo, nebylo možné detekovat změnu kvůli přítomnosti šumu v lokální topografii, nebo ji oddělit od možných mechanických vnějších vlivů nebo jiných nestabilit systému.

### 4.3.2 MAPOVÁNÍ POVRCHU

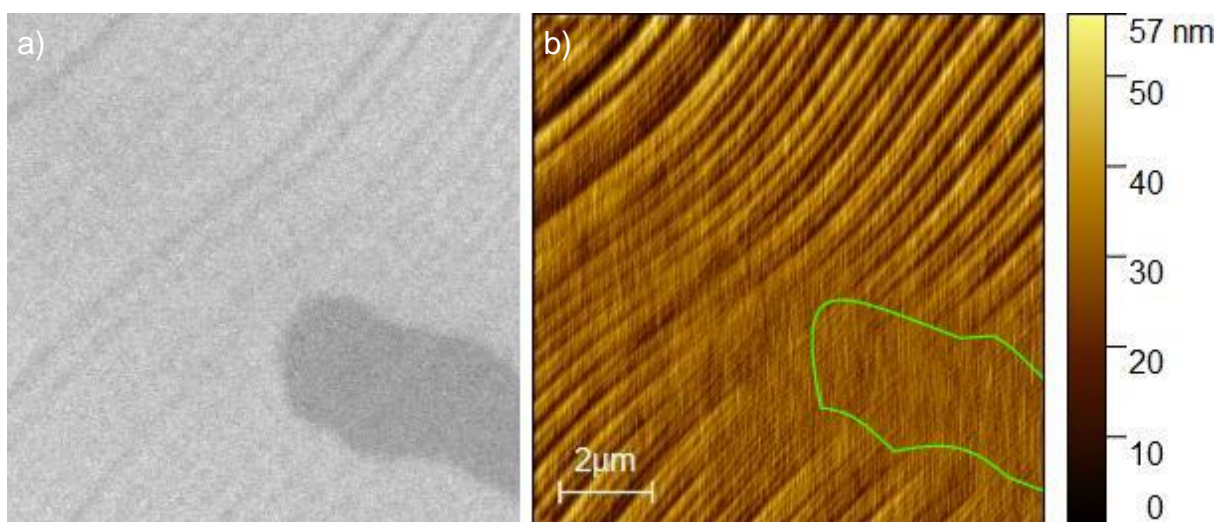
Druhým způsobem analýzy desorpční reakce pomocí metody AFM je mapování povrchu. Toto mapování nejčastěji probíhalo následujícím způsobem. Nejprve se vzorek a hrot s odpovídající sestavou připraví a provede se kalibrace AFM dle zvolené oblasti pozorování. Tato kalibrace zahrnuje optimalizaci parametrů měření, jako je například síla zpětné vazby, frekvence poklepů a velikost skenovacího pole. Po dokončení kalibrace začne AFM skenovat vzorek. V tomto skenovacím režimu se raménko s hrotem periodicky pohybuje nahoru a dolů (viz obrázek 7). Během tohoto pohybu je detekována interakce mezi hrotem a povrchem vzorku, přičemž síla mezi hrotem a povrchem se udržuje konstantní pomocí zpětnovazební smyčky, která upravuje vzdálenost mezi hrotem a povrchem. Výstupem tohoto měření jsou informace o pohybu raménka s hrotem v jednotlivých oblastech zkoumaného povrchu.

Jak už bylo popsáno ve druhém odstavci podkapitoly 4.3, bylo nutné pro tyto analýzy desorpční vlnu zpomalit. Dalším řešeným problémem byla doba kalibrace (5 až 30 minut, v závislosti na předchozích kalibracích a místě kalibrace) a doba samotného měření. Kvůli pravidelnému automatickému spínání kompresoru v intervalu každých 45 minut bylo nutné synchronizovat zapnutí samotného měření s dobou nečinnosti kompresoru. Tento faktor často omezoval nastavení doby pořizování snímku, protože při sepnutí kompresoru v místnosti s mikroskopem došlo k aktivaci ochranného mechanismu, který oddálil hrot od povrchu. Pro minimalizaci tohoto vlivu byl postup měření rozdělen do dvou časových intervalů. V prvním intervalu byly vytvořeny desorpční vlny, které byly následně zpomaleny změnou ohřevného proudu, a byla provedena kalibrace AFM pro zvolené místo pozorování. Poté bylo vyčkáno na automatické sepnutí kompresoru. Po tomto procesu následoval druhý časový interval, ve kterém byla pořizována výsledná AFM mapa povrchu. Tímto způsobem byl minimalizován vliv kompresoru na výslednou AFM mapu.

Po minimalizaci vlivu kompresoru na snímání bylo nutné řešit další problém. Tím problémem byl detekovaný šum (viz diskutováno ve druhém odstavci podkapitoly 4.3). Ačkoliv byl detekovaný šum minimalizován na úroveň jednotek nanometrů pomocí kalibrace a optimalizace sestavy, stále byl příliš významný na identifikaci molekulárního schodu desorpční vlny. Další komplikací pro úspěšnou identifikaci desorpční vlny byla její dynamika

během procesu snímání. Při porovnání snímků před a po provedeném mapování byly pozorovány diametrálně odlišené plochy pokrytí desorpční vlnou. Příklad srovnání lze pozorovat například na obrázcích 39 a 40). Tento fakt, spolu se stále přítomným šumem, byl jedním z důvodů, proč se zatím nepodařilo úspěšně pořídít žádnou mapu povrchu s jasnou identifikací mezi desorpční vlnou a zbytkem povrchu při podmínkách pro heterogenní katalytickou reakci.

Jako řešení výše popsaných problémů se nabízí úplné zastavení desorpční vlny, jak je zobrazeno například na obrázku 25, pomocí zchlazení vzorku na pokojovou teplotu ( $I = 0$  A) při zachování parciálních tlaků kyslíku a oxidu uhelnatého. Tento přístup umožnil dosáhnout lepšího srovnání pokrytí povrchu mezi AFM mapou a snímkem pořízeným pomocí SEM. Nicméně toto řešení nevedlo k výrazným vylepšením s výjimkou jednoho specifického případu. V tomto případě se jednalo o pozorování desorpční vlny na zrně s terasovitým povrchovým charakterem, který umožnil díky amortizaci jeho povrchu pomocí oxidu rozlišit pravděpodobná místa pokrytá desorpční vlnou a místa bez jejího pokrytí, jak je zobrazeno na obrázku 43.



Obrázek 43 Mapování povrchu pro případ zastavené desorpční vlny na zrně s terasovitým povrchovým charakterem za podmínek:  $p_{CO} = 1,98 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,07 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 0$  A. (vlevo) SEM snímek ze skenovaného místa před zahájením analýzy povrchu. (vpravo) AFM mapa ze zeleně zvýrazněnou oblastí pro oblast hranice mezi desorpční vlnou a čistou platinou. Obrázek a) byl pořízen pomocí ICE detektoru a oba obrázky mají jednotné měřítko.



## 5 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce se zabývá studiem oxidace oxidu uhelnatého na platině pomocí korelativního pozorování pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil a byla rozdělena na čtyři kapitoly. První dvě kapitoly kvalitativně analyzují měřicí metody, které byly v této práci použity. Třetí kapitola se věnuje heterogenní katalytické oxidaci a umožňuje také náhled do současných problematik v této oblasti. Poslední kapitola představuje provedené měření a analýzy pomocí elektronové a atomární silové mikroskopie. Hlavním cílem práce bylo sledování vlivu vytvořených povrchových modifikací na chování zkoumané reakce a vyšetření vlivu průchodu chemické vlny pod hrotem mikroskopu atomárních sil.

Prvním úkolem této práce bylo přenesení experimentu s reakčními vlnami z mikroskopu UHV-SEM do mikroskopu Versa 3D. V této části byly srovnány technické limity těchto dvou mikroskopů a mikroskopu, na kterém jsem zpracovával svou bakalářskou práci. Bohužel, jiné vlastnosti těchto mikroskopů nedovolily přenos experimentu při zachování stejných experimentálních podmínek. Po diskuzi a vyřešení problému s čištěním vzorku byly tyto experimentální podmínky úspěšně upraveny pro mikroskop Versa 3D a určeny reakční intervaly odpovídající parciálním tlakům kyslíku a oxidu uhelnatého. Po úspěšném pozorování časoprostorových oscilací přišlo na řadu pozorování vlivu modifikací vytvořených pomocí fokusovaného iontového svazku. Po optimalizaci hloubky se podařilo pozorovat zpomalení reakce pomocí vytvoření prohlubní pro oba směry šíření a zároveň prodloužit časový interval pozorování katalytické reakce až na šestnásobek pomocí pravidelného odprašování povrchu. V další části byl optimalizován postup pro sledování reakce pomocí sekundárních elektronů vytvořených dopadem galiových iontů. Tento způsob pozorování jsem v literatuře i přes podrobnou rešerši nenašel. Pro reakční interval odpovídající časoprostorových oscilacím bylo možné sledovat vytváření vln nejen z hranic zrn, ale i z vytvořených modifikací povrchu. To umožnilo následné zkoumání vlivu srážek dvou reakčních vliv a pozorovat zvláštní změny kontrastu hranic vln v místě srážky. Jako vysvětlení těchto změn byla navržena přítomnost podpovrchových forem oxidů. V další části byla úspěšně zkoumána možnost rozdělení zkoumaného zrna na dvě vzájemně neinteragující části pomocí bariéry směřující skrz celé zrno. Jako poslední možností modifikace povrchu pomocí fokusovaného iontového svazku bylo pozorování pohybu reakční vlny v a podél vytvořené bariéry a rozdělení této vlny na dvě části pomocí vytvořené bariéry.

Ve druhé polovině experimentální části byly nejdříve objasněny řešené problémy pro úspěšné provedení korelativního pozorování pomocí AFM/SEM. Vzhledem k popsáním limitujícím technickým parametrům použitého mikroskopu atomárních sil a jeho negativního vlivu na katalytickou reakci byla pozorovaná desorpční vlna za reakčních podmínek pro katalytickou vlnu. Nejdříve byl objasněn vliv mapování povrchu a možnost modifikace desorpční vlny skenujícím hrotem. Poté byla úspěšně představena modifikace povrchu pomocí rytí hrotem po povrchu a její limitující faktory pro další experimentální použití. Posun k přímému korelativnímu pozorování nejdříve provázelo mnoho úskalí a obtíží. Po provedení několika desítek přípravných experimentů a optimalizací se nakonec podařilo pozorovat vliv průchodu desorpční vlny pod hrotem. V 80 % případů průchodu této vlny došlo k aktivaci ochranného mechanismu mikroskopu a oddálení hrotu od vzorku. Ve zbylých případech bylo obtížné rozlišit šum od změny zapříčiněné průchodem vlny. V případě mapování povrchu bylo nutné minimalizovat také vliv dynamiky desorpční reakce. Po zastavení desorpční vlny bylo možné pozorovat rozdílné pokrytí pouze pro zrno terasovitého charakteru.

Za první krok vstříc lepší kontrole procesu oxidace oxidu uhelnatého na platině lze považovat vytvořený „chemický vlnovod“ a modifikaci zrna pomocí vytvoření prohlubně skrz celé zrno. To umožnilo přenos reakční vlny podél bariéry a omezit reakční oblast na dvě vzájemně neinteragující oblasti. Lze se domnívat, že tento směr by mohl vést k lepšímu pochopení zkoumaných jevů a procesů díky jejich lepší kontrole.

## LITERATURA

- [1] EGERTON, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy*. New York: Springer, 2005. ISBN 978-0-387-26016-7. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/b136495>
- [2] HALLIDAY, D. et al. *Fyzika 2.*, přepracované vydání. Brno: VUTIUM, 2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [3] REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Druhé vydání. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1998. ISBN 978-3-540-38967-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5>
- [4] ZHOU, W. et al. *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. První vydání. New York: Springer, 2006, s. 1-40. ISBN 978-0-387-39620-0. Dostupné z: [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1)
- [5] VICKERMAN, J. C. a I. S. GILMORE, ed. *Surface Analysis – The Principal Techniques*. Druhé vydání. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-01763-0.
- [6] HRŮZA, D. *Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině Augerovou spektroskopií*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 48 s. Vedoucí Ing. Petr Bátor, Ph.D.
- [7] *Versa 3D DualBeam* [online]. Brno: FEI, 2011, [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: <https://www.microscop.ru/uploads/VERSA3D.pdf>
- [8] VŮJTEK, M. et al. *Nanoskopie*. První vydání. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [9] Binnig, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* [online]. 1982, **49**(1), 57–61. ISSN 0031-9007. Dostupné z: [doi:10.1103/physrevlett.49.57](https://doi.org/10.1103/physrevlett.49.57)
- [10] Binnig, G. et al. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* [online]. 1986, **56**(9), 930–933, ISSN 0031-9007, Dostupné z: [doi:10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930)
- [11] EGHIAIAN, F. et al. High-speed atomic force microscopy: Imaging and force spectroscopy. *FEBS Letters* [online]. 2014, **588**(19), 3631–3638. ISSN 00145793. Dostupné z: [doi:10.1016/j.febslet.2014.06.028](https://doi.org/10.1016/j.febslet.2014.06.028)
- [12] GALVANETTO, N. Single-cell unroofing: probing topology and nanomechanics of native membranes. *Biochimica et Biophysica Acta – Biomembranes* [online]. 2018, **1860**(12), 2532–2538. ISSN 00052736. Dostupné z: [doi:10.1016/j.bbamem.2018.09.019](https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2018.09.019)
- [13] IWATA, K. et al. Chemical structure imaging of a single molecule by atomic force microscopy at room temperature. *Nature Communications* [online]. 2015, **6**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z: [doi:10.1038/ncomms8766](https://doi.org/10.1038/ncomms8766)
- [14] GROSS, L. et al. The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science* [online]. 2009, **325**(5944), s. 1100. Dostupné z: [doi:10.1126/science.1176210](https://doi.org/10.1126/science.1176210)
- [15] PARKINSON, G. S. *Scanning Tunneling Microscopy/Atomic Force Microscopy*. Vídeň, SFB TACO, 11. 3. 2022.

- [16] VOIGTLÄNDER, B. *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy* [online]. První vydání. Berlin: Springer Berlin, Heidelberg, 2015. NanoScience and Technology. ISBN 978-3-662-45239-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-45240-0
- [17] EATON, P. J. a P. WEST. *Atomic force microscopy* [online]. První vydání. New York: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19-957045-4. Dostupné z: doi:10.1557/mrs.2014.72
- [18] HRŮZA, D. *Optimization of an X-ray photoelectron spectroscopy setup and zirconia growth on a rhodium (111) single crystal*. Technische Universität Wien, Institute of applied physics, 2022. 68 s. Vedoucí Dipl.-Ing. Johanna Hütner a Ing. Jan Balajka Ph.D.
- [19] *Akiama-Probe (A-Probe) guide*. Nanosensors [online]. Neuchatel Switzerland [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: www.akiyaprobe.com/AKIYAMA-PROBE\_Guide\_v2p1.pdf
- [20] *LiteScope: AFM-in-SEM for In-Situ Correlative Microscopy*. NenoVision [online]. Brno [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: https://webadmin.nenovision.com/media/documents/pdf/litescope-2-5-brochure.pdf
- [21] *Akiyama-Probe*. Nanosensors [online]. [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: www.nanosensors.com/self-sensing-self-actuating-afm-tip-Akiyama-Probe
- [22] ERTL G. Reactions at Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2008, **47**(19), 3524–3535. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200800480
- [23] VAN SPRONSEN, M. A. et al. Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts. *Chemical Society Reviews* [online]. 2017, **46**(14), 4347–4374. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C7CS00045F
- [24] LINDSTRÖM, B. a L. J. PETTERSSON. A brief history of catalysis. *CATTECH* [online]. 2003, **7**(4), 130–138. ISSN 13846566. Dostupné z: doi:10.1023/A:1025001809516
- [25] ACRES, G. J. K. Platinum group metal catalysis at the end of this century. *Materials & Design* [online]. 1987, **8**(5), 258–262. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/0261-3069(87)90002-1
- [26] ANDERSON R. J. a M. Boudard, ed. *Catalysis: Science and Technology* [online]. První vydání. Berlin: Springer-Verlag, 1983. ISBN 978-3-642-93229-8. Dostupné z: https://www.springer.com/gp/book/9783642932311
- [27] IMBIHL, R. a G. ERTL. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* [online]. 1995, **95**(3), 697–733. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00035a012
- [28] NEUMANN, S. et al. Insights into the reaction mechanism and particle size effects of CO oxidation over supported Pt nanoparticle catalysts. *Journal of Catalysis* [online]. 2019, **377**, 662–672. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2019.07.049
- [29] ERTL, G. a R. IMBIHL. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* [online]. 1995, **95**(3), 697–733. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00035a012

- [30] BURNETT, D. J. et al. In-situ soft X-ray studies of CO oxidation on the Pt(111) surface. *Surface Science* [online]. 2004, **564**(1-3), 29–37. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/j.susc.2004.07.001
- [31] FREYER, N. et al. Oxygen adsorption on Pt(110)-(1 × 2) and Pt(110)-(1 × 1). *Surface Science* [online]. 1986, **166**(1), 206–220. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(86)90541-8
- [32] ERTL, G. *Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces*. *Science* [online]. 1991, **254**(5039), 1750–1755. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.254.5039.1750
- [33] DICKE, J. et al. Formation of surface oxides on Pt(100) during CO oxidation in the millibar pressure range. *Surface Science* [online]. Elsevier, 2000, 352–357. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/S0039-6028(00)00189-8
- [34] ROTERMUND, H. H. et al. The formation of subsurface oxygen on Pt(100). *Applied Physics A Solids and Surfaces* [online]. 1993, **57**(6), 507–511. ISSN 0721-7250. Dostupné z: doi:10.1007/BF00331749
- [35] MCMILLAN, N. et al. Subsurface oxygen formation on Pt(100): Experiments and modeling. *Catalysis Today* [online]. 2005, **105**(2), 244–253. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2005.02.042
- [36] BAROODY, H. A. et al. Modelling oxide formation and growth on platinum. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2017, **146**(14). ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.4979121
- [37] HOLBY, E. F. et al. Thermodynamics and Hysteresis of Oxide Formation and Removal on Platinum (111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2012, **116**(18), 9942–9946. ISSN 1932-7447 Dostupné z: doi:10.1021/jp210805z
- [38] WROBEL, R. J. et al. Influence of Subsurface Oxygen in the Catalytic CO Oxidation on Pd(111). *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, **119**(10), 5386–5394. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp508952f
- [39] ZHANG, C. et al. Steps and catalytic reactions: CO oxidation with preadsorbed O on Rh(553). *Surface Science* [online]. 2022, **715**, 1–18. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/j.susc.2021.121928
- [40] GHOSH, T. et al. Periodic structural changes in Pd nanoparticles during oscillatory CO oxidation reaction. *Nature Communications* [online]. 2022, **13**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-022-33304-x
- [41] JAROŠ, A. *Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině pomocí UHV-SEM*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 63 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.
- [42] JANÁK, M. *Semiconductor Diagnostics and Monitoring of Chemical Reactions by SIMS Method*. Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2021. 83 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.
- [43] GAZDÍK, R. *Real-time study of reaction waves*. Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2022. 36 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.

- [44] LAUTERBACH, J. et al. Subsurface oxygen on Pt(100): kinetics of the transition from chemisorbed to subsurface state and its reaction with CO, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Surface Science* [online]. 1994, **313**(1-2), 52–63. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(94)91156-8
- [45] VON OERTZEN, A. et al. Subsurface Oxygen in the CO Oxidation Reaction on Pt(110): Experiments and Modeling of Pattern Formation. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1998, **102**(25), 4966–4981. ISSN 1520-6106 Dostupné z: doi:10.1021/jp981285t
- [46] CHEN, J. K. et al. Directional etch of magnetic and noble metals. I. Role of surface oxidation states. *Journal of Vacuum Science & Technology* [online]. 2017, **35**(5), 304–309. ISSN 0734-2101. Dostupné z: doi:10.1116/1.4983829
- [47] MILLER, D. et al. Different Reactivity of the Various Platinum Oxides and Chemisorbed Oxygen in CO Oxidation on Pt(111). *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, **136**(17), 6340–6347. ISSN 0002-7863 Dostupné z: doi:10.1021/ja413125q
- [48] HAORAN, Y. et al. Ultra-Low Pt Loading Catalyst Layers for PEMFC Using Reactive Spray Deposition Technology. *ECS Transactions* [online]. 2015, **69**(17), 487–496. ISSN 1938-5862. Dostupné z: doi:10.1149/06917.0487ecst
- [49] SAMSONOV, G. V., ed. *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* [online]. První vydání. NY: Springer New York, 1968, s. 432. ISBN 978-1-4684-6066-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4684-6066-7
- [50] LELE, T. a J. LAUTERBACH. Spatio-temporal pattern formation during CO oxidation on Pt(100) at low and intermediate pressures: A comparative study. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* [online]. 2002, **12**(1), 161–171. ISSN 1054-1500. Dostupné z: doi:10.1063/1.1446422
- [51] *LiteScope 2.5 released* [online]. Brno: NenoVision [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://www.nenovision.com/litescope-2-5-released>

## SEZNAM ZKRATEK

ZKRATKA	VYSVĚTLIVKA
AFM	Atomic Force Microscope – Mikroskop atomárních sil
CEITEC	Central European Institute of Technology – Středoevropský technologický institut
DFT	Density Functional Theory – Teorie funkcionálu hustoty
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy – Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
ETD	Everhart-Thornley detector – Everhart-Thornley detektor
FIB	Focused Ion Beam – Fokusovaný iontový svazek
ICE	Ion Conversion and Electron Detector – Detektor iontové konverze a elektronů
SEM	Scanning Electron Microscope – Rastrovací elektronový mikroskop
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry – Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
SPM	Scanning Probe Microscopy – Skenovací sondová mikroskopie
STM	Scanning Tunneling Microscope – Rastrovací tunelový mikroskop
UHV	Ultra-High Vacuum – Ultra vysoké vakuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obrázek 1 Schematický náčrt rastrovacího elektronového mikroskopu rozdělený na 3 části: zdroj elektronů, elektronová optika a oblast detekce. Převzato a upraveno podle [4]..... 5
- Obrázek 2 Znázornění hlavní interakční oblasti primárních elektronů se vzorkem s možnými produkty srážek elektronů se vzorkem. Převzato a upraveno podle [4]. ..... 6
- Obrázek 3 Počet elektronů emitovaných ze vzorku v závislosti na jejich kinetické energii. Omezení zprava je určeno energií primárního svazku. Převzato a upraveno podle [3]..... 7
- Obrázek 4 Současný stav aparatury Versa 3D s jejím příslušenstvím: 1 - elektronový zdroj s příslušnou elektronovou optikou, 2 - analyzační komora mikroskopu, 3 - elektronika zajišťující čerpání vakua a chod mikroskopu, 4 - příslušenství k FIB, 5 - elektronika k modulu Litescope, 6 - V-A zdroj, 7 - plynové potrubí s příslušnými ventily a 8 - multimetr s termočlánkem ..... 8
- Obrázek 5 STM a AFM zobrazení pentacenu na krystalu Cu(111). A: Model molekuly pentacenu. B: STM snímek změřen při konstantním proudu. C a D: AFM snímky pentacenu změřeny při konstantní výšce získané pomocí modifikovaného hrotu molekulou oxidu uhelnatého. Převzato z [14]..... 9
- Obrázek 6 (vlevo) Lennard-Jonesův potenciál, který závisí na vzdálenosti hrotu od vzorku s dělením na jednotlivé AFM módy a na oblasti odpudivé a přitažlivé síly. (vpravo) Schéma měřicí sestavy AFM. Převzato a upraveno podle [16]..... 10
- Obrázek 7 Znázornění typické konfigurace sondy Akiyama: a) Pohyb hrotu směrem k povrchu měřeného vzorku; b) pohyb hrotu směrem od povrchu měřeného vzorku; c) detail můstku zobrazený v elektronovém mikroskopu. Převzato a upraveno podle [21]..... 12
- Obrázek 8 Modul Litescope: 1 - piezoelektrický skener, 2 - držák sondy, 3 - sonda, 4 - markomotory, 5 - vzorek. Převzato a upraveno podle [20]. ..... 12
- Obrázek 9 Schematický energetický diagram pro oxidaci oxidu uhelnatého na platinovém katalyzátoru (zelená oblast) a bez katalyzátoru (modrá oblast). Červená barva značí molekulu v plynné formě a černá značí adsorbovanou molekulu na povrchu katalyzátoru. Všechny energie jsou uvedeny v  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Převzato a upraveno podle [26]. ..... 14
- Obrázek 10 Schematický mechanismus oxidace oxidu uhelnatého na platině. V prvním sloupci je zobrazeno pokrytí povrchu oxidem uhelnatým, který při teplotách pod 600 K působí jako inhibitor pro adsorpci kyslíku. Ve druhém sloupci je znázorněn mechanismus vzniku oxidu uhličitého z povrchu pokrytým molekulami kyslíku, kde na obrázku d) dochází k adsorpci molekuly oxidu uhelnatého, jeho vzájemné reakci s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého. Převzato a upraveno podle [29]. ..... 15
- Obrázek 11 Snímek pořízený metodou fotoemisní elektronové mikroskopie demonstruje časový vývoj a vzájemnou interakci spirál s odlišnými periodami rotace a vlnovými délkami během oxidace oxidu uhelnatého na monokrystalu Pt (110):  $T = 448 \text{ K}$ ,  $p_{\text{CO}} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ . Tmavé oblasti na snímku odpovídají pokrytí molekulami kyslíku a světlá pokrytí odpovídají molekulám oxidu uhelnatého nebo povrchu bez adsorbátů. Převzato z [29]. ..... 16
- Obrázek 12 Simulace oscilační kinetiky oxidace oxidu uhelnatého na povrchu Pt(110) při teplotě  $T = 540 \text{ K}$ ,  $p_{\text{CO}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  a  $p_{\text{O}_2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ . Křivka s označením 1x1 značí pokrytí povrchu s povrchovou rekonstrukcí 1x1, křivka CO symbolizuje množství



adsorbovaných molekul oxidu uhelnatého a poslední křivka symbolizuje poměr pokrytí molekulami kyslíku. Převzato a upraveno podle [32].	17
Obrázek 13 (vlevo) Povrch 1x1 a odpovídající rekonstruovaný povrch pro krystaly s nízkými indexy krystalových rovin. Pro krystalové roviny (100) a (110) dochází k rekonstrukci povrchu a krystalová rovina (111) je vůči rekonstrukci inertní. (vpravo) Diagram pro výskyt oscilačních jevů na Pt(100) a Pt(110) při teplotě $T = 480$ K. Prerušovaná čára označuje minimální parciální tlak oxidu uhelnatého, který je nutný pro změnu z povrchové kvazihexagonální (= hex) do 1x1 na Pt(100). Převzato a upraveno podle [29].	17
Obrázek 14 (vlevo) Tmavé kyslíkové ostrovy se mění na oblasti s nízkou výstupní prací při zahřívání vzorku. Měřeno pomocí fotoemisní elektronové mikroskopie. (vpravo) Tepelná desorpční spektra pro kyslík z Pt(100), která ukazují rozdíl mezi desorpcí chemisorbovaného kyslíku (a) a podpovrchového kyslíku (b). Signál pro podpovrchový kyslík byl násoben koeficientem 10. Převzato a upraveno podle [34].	18
Obrázek 15 (vlevo) Přeměna chemisorbovaného kyslíku na podpovrchový kyslík na Pt(100) pozorovaná pomocí elipsomikroskopie pro zobrazování povrchu při $p_{CO} = 1,04$ Pa, $p_{O_2} = 6,93$ Pa a $T = 523$ K. (vpravo) Navrhovaný mechanismus, který ukazuje vznik podpovrchového kyslíku na rozhraní mezi povrchem 1x1 pokrytým kyslíkem a čistým kvazihexagonálním (= hex) povrchem. Výsledkem tvorby podpovrchového ostrova je kvazihexagonální povrch s podpovrchovým kyslíkem, který leží pod ním. Převzato a upraveno podle [35].	19
Obrázek 16 a) Schéma růstu oxidu platiny, kde šedá kulička značí atom platiny a červená atom kyslíku: 1) tvorba chemisorbovaného kyslíku; 2) tvorba vrstvy PtO, 3) dvouvrstva PtO (žlutá) a PtO <sub>2</sub> (bílo-modrá) se znázorněnými volnými místy kyslíkových iontů (bílé kruhy s přerušovanou čarou). Převzato a upraveno podle [36]. b) hybridní fáze s vyboulením a výměnnou místa molekuly PtO <sub>2</sub> při nejstabilnějším pokrytím jednou monovrstvou kyslíku. Převzato a upraveno podle [37].	20
Obrázek 17 Postupná změna kontrastu vln a pozadí způsobená zvýšením teploty vzorku za podmínek $p_{CO} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ Pa a $p_{CO+O_2} = 6,3 \cdot 10^{-4}$ Pa. V bodě A lze pozorovat adsorbovaný kyslík s bílým kontrastem, v bodě D již s kontrastem tmavým. Stejná změna kontrastu nastává i pro pozadí (body B, E). V bodě C splývá kontrast pozadí a vln. Převzato a upraveno podle [41].	22
Obrázek 18 Augerova mapa pro rozložení uhlíku a) a kyslíku b) na povrchu zobrazeného na snímku před mapováním c) a po mapování zkoumané oblasti d) při $p_{CO} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ Pa a $p_{O_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Snímky a) až d) mají identické měřítko. Světlejší odstíny na a) a b) značí vyšší zastoupení daného prvku a tmavší opak. Modrá čára vymezuje hranici s jiným zrnem a červená hranici mezi adsorbovaným oxidem uhelnatým a kyslíkem. Hranice jsou vytvořeny dle snímku c). Grafy e) a f) zobrazují intenzity platinových vrcholů Pt <sub>3</sub> NNN a Pt <sub>4</sub> MNN, kde pík Pt <sub>3</sub> NNN dle vytvořené metodiky nejlépe rozlišuje mezi pokrytím molekulami oxidu uhelnatého a kyslíku. Převzato a upraveno podle [6].	22
Obrázek 19 Úprava stolku s držákem na vzorky v mikroskopu Versa 3D: a) původní držák na vzorky s rozměry $x = 78,25$ mm, $y = 89,35$ mm; b) stolec po odebrání původního držáku (průměr kruhového podstavce je přibližně 46 mm); c) implementace nového uchycení (obdélníkový podstavec s rozměry $x = 13,95$ mm, $y = 30,00$ mm); d) deska pro případ umístění Litescopu do komory (detailněji diskutováno v části 4.2.1); e) instalace držáku na vzorky s rozměry $x = 25,5$ mm a $y = 30,1$ mm s příslušným elektrickým propojením; f) umístění vzorku do držáku.	24

- Obrázek 20 Použité vzorky: a) paletka se vzorkem pozorovaná pomocí elektronového mikroskopu UHV SEM; b) model používané paletky s rozměry  $x = 18,0$  mm a  $y = 31,5$  mm s platinovým vzorkem. .... 25
- Obrázek 21 Snímky pořízené mikroskopem Versa 3D pro detektor ICE (vlevo) a pro detektor ETD (vpravo): a) vliv použitého detektoru na interpretaci toho, co se zdá být vůči povrchu nahoře a co je dole; b) rozdílný detekovaný signál při měření pomocí modulu AFM. Detektor ICE má díky poloze vzhledem k AFM modulu silnější detekovaný signál. Tmavé obdélníky na obou b) snímcích je pravděpodobně kontaminace po skenování elektronovým svazkem. .... 26
- Obrázek 22 Čistění vzorku po vložení do komory s desorpcí zvýrazněnou červeně na snímku b) a za podmínek  $I_{max} = 1,4$  A,  $p_{CO} = 4,55 \cdot 10^{-3}$  Pa a  $p_{CO+O_2} = 1,10 \cdot 10^{-2}$  Pa. Mezi snímky a)–c) proud rovnoměrně roste z 1,05 A na 1,4 A. Rozdíl mezi plně pokrytým povrchem s adsorbovanými molekulami a čistým povrchem je při srovnání snímků a) a d) nepatrný. Pořízeno detektorem ETD se stejným zvětšením. .... 27
- Obrázek 23 Bílé tečky a jejich příslušná EDS analýza (nejedná se o totožný vzorek): a) bílé tečky na vzorku po čištění, červeně vyznačená oblast byla 10x zvětšena a umístěna do pravého horního rohu:  $I = 3,1$  A po dobu  $t = 15$  s,  $p_{O_2} = 5,21 \cdot 10^{-3}$  Pa; b) čistý vzorek po čištění:  $I = 3,1$  A po dobu  $t = 15$  s, vakuum; c) a d) rozložení kyslíku a platiny na povrchu vzorku e). Snímky a) a b) pořízeny detektorem ETD. Měření c) až e) byla provedena Ing. Karlem Vařekou pomocí mikroskopu Helios při zachování identického měřítka, jako je na snímku e). .... 27
- Obrázek 24 Pozorována změna kontrastu sekundárních elektronů v mikroskopu NanoSAM, kde v čase od 0 s do 90 s docházelo k postupnému poklesu teploty z důvodu předchozí změny proudu z 2,00 A na 0,45 A při počátečních podmínkách  $p_{CO} = 1,4 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  Pa. V čase mezi 40 s a 70 s došlo ke snížení parciálního tlaku kyslíku na  $p_{CO+O_2} = 9,3 \cdot 10^{-5}$  Pa. Na snímcích v časech 90 s, 110 s a 120 s lze pozorovat zvláštní světlé rozhraní. Měřítka je na všech snímcích totožné. .... 28
- Obrázek 25 Platinový vzorek se zastavenou desorpcí: (vlevo) vzorek po vystavení atmosféře po dobu 5 minut. Vyznačené oblasti značí místa, kde byla pořízena XPS spektra. Světle zelená značí čisté místo bez desorpce (pojmenovávalo jako desorpce světlá 1), růžové místo na půl pokryté desorpční vlnou a na půl bez ní (desorpce mix 1) a tmavě modrá značí místo z nedesorbované části vzorku (desorpce tmavá 1). Pořízeno pomocí detektoru ETD. (vpravo) vzorek po XPS analýze a 6 dnech v čistých prostorách v uzavřené plastové krabici. Stále jsou patrná místa rozhraní mezi desorpcí a odkrytým povrchem platiny, příklad jednoho z těchto míst je zvýrazněn žlutým oválem. Pravý snímek byl pořízen Ing. Karlem Vařekou na mikroskopu Lyra 3. .... 29
- Obrázek 26 Detailní XPS spektrum pro uhlíkový pík C 1s. Měřeno při průletové energii 40 eV pomocí hliníkové anody. a) uhlíkové spektrum pro všechny uvedené vzorky se zarovnáním na stejné pozadí v ose y. b) normované uhlíkové spektrum pro různá desorpční pokrytí platiny určených na základě kontrastu z obrázku 25a. c) normované uhlíkové spektrum pro zbývající vzorky se vzorkem desorpce tmavá 1. Všechna spektra byla vyhlazena pomocí odstranění šumu a normování bylo provedeno vynásobením intenzity v ose y a následným zarovnáním na stejné pozadí se stejnou výškou píku. Číslo u jména spektra odpovídá tomu, jestli bylo pořízeno ve stejný den za analogických vnějších podmínek (shodné číslo) nebo v jiný den. Měření a analýza byla provedena společně s doc. Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D. Zpracování dat vlastní. .... 30
- Obrázek 27 Detailní XPS spektrum pro kyslíkový pík O 1s. Měřeno při průletové energii 40 eV pomocí hliníkové anody. a) kyslíkové spektrum pro všechny uvedené vzorky se zarovnáním na stejné pozadí v ose y. b) normované kyslíkové spektrum pro různá desorpční pokrytí platiny

určených na základě kontrastu z obrázku 25a. c) normované kyslíkové spektrum k pravé kyslíkové komponentě pro zbývající vzorky se vzorkem desorpce tmavá 1. Všechna spektra byla vyhlazena pomocí odstranění šumu a normování bylo provedeno vynásobením intenzity v ose y a následným zarovnáním na stejné pozadí se stejnou výškou píku. Číslo u jména spektra odpovídá, jestli bylo pořízeno ve stejný den za analogických vnějších podmínek (shodné číslo) nebo v jiný den. Měření a analýza byla provedena společně s doc. Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D. Zpracování dat vlastní. .... 31

Obrázek 28 Detailní XPS spektrum pro platinové píky Pt 4f<sub>5/2</sub> a Pt 4f<sub>7/2</sub>. Měřeno při průletové energii 40 eV pomocí hliníkové anody. a) platinové spektrum pro všechny uvedené vzorky se zarovnáním na stejné pozadí v ose y. b) normované platinové spektrum k levé komponentě pro různá desorpční pokrytí platiny určených na základě kontrastu z obrázku 25a. c) normované platinové spektrum k levé komponentě pro zbývající vzorky se vzorkem desorpce tmavá 1. Všechna spektra byla vyhlazena pomocí odstranění šumu a normování bylo provedeno vynásobením intenzity v ose y a následným zarovnáním na stejné pozadí se stejnou výškou píku. Číslo u jména spektra odpovídá, jestli bylo pořízeno ve stejný den za analogických vnějších podmínek (shodné číslo) nebo v jiný den. Měření a analýza byla provedena společně s doc. Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D. Zpracování dat vlastní. .... 32

Obrázek 29 Pozorování oscilační reakce v mikroskopu Versa 3D za podmínek:  $p_{CO} = 2.03 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1.02 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1.03$  A. V červeně vyznačených oblastech probíhá zkoumaná reakce. Měřítka je pro všechny snímky totožné a byly pořízeny pomocí detektoru ICE. .... 35

Obrázek 30 Úprava sestavy pro Litescope a jeho integrace do mikroskopu Versa 3D: a) tovární základní sestava modulu Litescope; b) výměna kolejnic pro možnou implementaci do komory mikroskopu Versa 3D; c) odšroubování a odebrání původního krytu skeneru; d) instalace nového krytu skeneru o velikosti 39,95 x 40,20 x 1,75 mm umožňující uchycení držáku na vzorek; e) usazení držáku na vzorek ( $x = 25,5$  mm,  $y = 30,1$  mm) k nově nainstalovanému krytu; f) implementace celého modulu do komory mikroskopu, připevnění termočlánku a umístění paletky se vzorkem. .... 36

Obrázek 31 Vliv vytvořených prohlubní na zkoumanou reakci pozorovanou pomocí primárního elektronového svazku za podmínek pro a-b):  $p_{CO} = 3,20 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,10 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1,12$  A; pro c-d):  $p_{O_2} = 8,36 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{O_2+CO} = 1,10 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1,14$  A. a) Vytvořené přepážky (20 x 1 x 0,2  $\mu$ m se vzájemnou vzdáleností mezi nimi o velikosti 2  $\mu$ m) omezuje reakci v jejím směru šíření. b) Mezera o velikosti 2  $\mu$ m mezi prohlubněmi neumožňuje průchod reakční vlny. c) Vliv omezení reakce ze tří stran (dvě vytvořené prohlubně o velikostech 2 x 9 x 0,05  $\mu$ m (vyznačeno žlutě) a 2 x 9 x 0,1  $\mu$ m (vyznačeno tmavě modře) a hranice zrna). d) Chaotické chování při vytvoření prohlubní o různých hloubkách a tvarech (hloubky prohlubní ve 4 řadách o velikostech ve směru od shora dolů a zleva doprava: 1. řada: 0,15  $\mu$ m; 2. řada: 0,1  $\mu$ m, 0,1  $\mu$ m a 0,1  $\mu$ m; 3. řada: 0,1  $\mu$ m, 0,15  $\mu$ m, 0,15  $\mu$ m a 0,01  $\mu$ m; 4. řada: 0,15  $\mu$ m). Na snímcích a) až c) je směr šíření zvýrazněn modrou šipkou. Pro snímek d) nebylo možné spolehlivě určit směr šíření z důvodu pomalé rychlosti akvizice snímků a nízkého detekovaného kontrastního signálu. Snímky byly pořízeny pomocí detektoru ETD. .... 37

Obrázek 32 Srážka dvou vln pozorovaná během pozorování povrchu galiovými ionty při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Snímky byly pořízeny se stejným měřítkem pomocí detektoru ETD. .... 39

Obrázek 33 Srážka dvou vln pozorovaná během pozorování povrchu galiovými ionty při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA

a 30 kV. Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Modrý kruh na snímku b) značí místo s nižší intenzitou (tmavší) ve srovnání s intenzitou hranic vln před srážkou a zelený kruh na stejném snímku značí hranici mezi reaktanty s vyšší intenzitou ve srovnání s intenzitou hranic vln před srážkou. Snímky byly pořízeny se stejným měřítkem pomocí detektoru ETD. .... 40

Obrázek 34 Předání části reakční vlny protijdoucí vlně pozorované během pozorování povrchu galiiovými ionty při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Modrý kruh na snímku b) značí místo s nižší intenzitou (tmavší) ve srovnání s intenzitou hranic vln před srážkou. Snímky byly pořízeny se stejným měřítkem pomocí detektoru ETD. .... 41

Obrázek 35 Tvořící se spirála pozorovaná pomocí dopadu iontů na povrch platiny a vliv změny velikosti plochy pokryté kyslíkem: a) Zachycená spirála pomocí detekce generovaných sekundárních elektronů při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Na hranici ve směru šíření této spirály lze pozorovat tmavší kontrast sekundárních elektronů klesající směrem od této hranice. Snímek pořízen pomocí detektoru ETD. b) Spirála pozorována na monokrystalu Pt(110) pomocí metody SIMS za experimentálních podmínek:  $p_{CO} = 2,8 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,6 \cdot 10^{-3}$  Pa a  $T = 166$  °C. Červená oblast značí pokrytí kyslíkem a modrá oblast symbolizuje pokrytí oxidem uhelnatým. c) Vliv zmenšující se oblasti pokrytí povrchu platiny kyslíkem (vyznačen červeně) na jeho intenzitu odpovídající hustotě pokrytí při  $p_{CO} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,8 \cdot 10^{-3}$  Pa a  $T = 180$  °C. Bílé šipky značí směr změny a přerušovaná bílá čára symbolizuje hranice zrn. Obrázky b) a c) byly poskytnuty se souhlasem Bc. Antonína Jaroše. .... 41

Obrázek 36 Vzájemné neovlivnění dvou rozdělených oblastí pomocí bariéry (80 x 2,0 x 0,1 μm) skrz celé zrno pozorované během odprašování povrchu galiiovými ionty při  $p_{CO} = 3,55 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Směr postupu vln zvýrazněn pomocí modrých šipek a diskutovaná oblast pomocí žlutého oválu na snímku a). Na obrázku c) je možné pozorovat reakci dotýkající se bariéry bez vlivu na druhou stranu bariéry a na obrázku f) zvláštní kontrast na rozhraní dvou reaktantů. Snímky byly pořízeny pomocí detektoru ETD. .... 44

Obrázek 37 Pohyb vlny podél bariéry (vlnovodu) pozorované během odprašování povrchu galiiovými ionty za podmínek  $p_{CO} = 4,05 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 9,79 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $I = 1,18$  A a parametrech iontového svazku 1 nA a 30 kV. Rozměry bariér jsou 80 x 2 x 0,1 μm (horizontální) a 3 x 30 x 0,1 μm (vertikální). Směr šíření počáteční vlny z obrázku a) je zvýrazněn pomocí modrých šipek. Snímky byly zaznamenány pomocí detektoru ETD. .... 45

Obrázek 38 Analýza vzorku pomocí nízkenergetické iontové rozptylové spektroskopie za použití heliových iontů o energii 3 keV. Zobrazeno pomocí závislosti výtěžnosti na energii s malým posunem celého spektra směrem vlevo vzhledem k tabulkovým hodnotám zobrazeným v tomto grafu. Uhlík a kyslík na povrchu pravděpodobně pochází z atmosféry během přenosu a křemík je častý kontaminant rozpuštěný v platině. Snímek a) znázorňuje distribuci intenzity signálu ze skenovaného okna. Snímek b) pak tuto oblast před zmíněnou analýzou v mikroskopu Versa 3D (detektor ETD). Měření pomocí nízkenergetické iontové rozptylové spektroskopie a příslušná analýza byla provedena společně s doc. Ing. Stanislavem Průšou, Ph.D. .... 46

Obrázek 39 Modifikace povrchu platiny (ohraňována žlutě) během skenování místa s desorpční vlnou při rychlosti skenování 5 μm/s a parametrech měření:  $p_{CO} = 1,98 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $p_{CO+O_2} = 1,07 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $I = 1,25$  A. Obrázek a) znázorňuje analyzované místo před měřením,

b) během měření a c) po provedené analýze. Snímky byly zaznamenány pomocí detektoru ICE.  
..... 48

Obrázek 40 Inicializace nové desorpční vlny pomocí AFM hrotu při rychlosti skenování 10  $\mu\text{m/s}$  a parametrech měření:  $p_{\text{CO}} = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{CO}+\text{O}_2} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  a  $I = 1,29 \text{ A}$ . Snímek a) je před začátkem měření, snímky b) až e) byly pořízeny během měření (deformace obrazu je způsobena pohybem vzorku při měření AFM a nízkou rychlostí skenování elektronovým svazkem) a snímek f) je oblast po provedeném měření. Skenovaná oblast pomocí hrotu je zvýrazněná žlutě a směr šíření desorpční vlny je zvýrazněno pomocí modrých šipek. Snímky byly pořízeny pomocí detektoru ICE..... 48

Obrázek 41 Modifikace povrchu platiny pomocí rytí hrotem do platiny ve vakuu a při pokojové teplotě: a) vytvořená rýha pomocí hrotu při pohybu v jednom směru; b) hrot po rytí do platiny, kde v oranžovém kruhu je zvýrazněna modifikace hrotu vzniklá během rytí; c) AFM mapa povrchu (otočena o 90 stupňů) s vytvořenou rýhou (ve směru žluté šipky) pořízená totožným hrotem, pomocí kterého byla rýha vytvořena. Modrou šipkou je zvýrazněna oblast modifikace hrotu vzniklá srážkou s povrchovým objektem zvýrazněným v zeleném kruhu. Hloubka vytvořené prohlubně postupně klesá z počáteční hloubky 40 nm na koncových 10 nm. d) rozpad rýhy po krátkém zahřátí vzorku na teplotu čištění. Kontrastně tmavé čtverce jsou způsobeny elektronovým svazkem během zaostřování. Snímky a), b) a d) byly pořízeny pomocí detektoru ETD. .... 50

Obrázek 42 Časová spektroskopie pro případ průchodu vlny pod hrotem bez aktivace ochranného mechanismu za podmínek:  $p_{\text{CO}} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{CO}+\text{O}_2} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  a  $I = 1,20 \text{ A}$ . Pořízené spektrum bylo upraveno umístěním počáteční hodnoty topografie na hodnotu 0 nm. Detekovaný růst hodnot pro topografii je způsoben artefakty snímání. Snímek a) byl pořízen v čase 0 s. Snímek b) odpovídá černé kružnici v grafu, kde byl dle SEM pozorován první kontakt průchodu desorpční vlny pod hrotem. Snímek c) odpovídá místu pozorované lokální změny topografie zvýrazněné pomocí zelené kružnice v grafu. Obrázky byly pořízeny pomocí ICE detektoru se shodným zvětšením. .... 52

Obrázek 43 Mapování povrchu pro případ zastavené desorpční vlny na zrně s terasovitým povrchovým charakterem za podmínek:  $p_{\text{CO}} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{CO}+\text{O}_2} = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  a  $I = 0 \text{ A}$ . (vlevo) SEM snímek ze skenovaného místa před zahájením analýzy povrchu. (vpravo) AFM mapa ze zeleně zvýrazněnou oblastí pro oblast hranice mezi desorpční vlnou a čistou platinou. Obrázek a) byl pořízen pomocí ICE detektoru a oba obrázky mají jednotné měřítko. .... 54

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Srovnání parametrů odpovídající diskutovaným mikroskopům pro pozorování zkoumané reakce. Pro mikroskop NanoSAM nebylo dosahováno maximálních provozních tlaků z důvodu zachování delší životnosti hemisférického analyzátoru pro detekci Augerových elektronů.....	34
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----