



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Jan Kučera

### **Teplotně indukovaná rekonstrukce bimetalického katalyzátoru na bázi Pt-Cu pro palivové články**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2023

Rád bych poděkoval své rodině a přátelům za podporu při studiu a vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat svému vedoucímu doc. Mgr. Ivanu Khalakhanovi, Ph.D. za vstřícný přístup a trpělivost. V neposlední řadě děkuji všem pracovníkům KFPP MFF UK, kteří mi pomohli seznámit se s přístroji použitými v této práci.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 19.07.2023

.....  
Podpis autora

**Název práce:** Teplotně indukovaná rekonstrukce bimetalického katalyzátoru na bázi Pt-Cu pro palivové články

**Autor:** Jan Kučera

**Katedra:** Katedra fyziky povrchů a plazmatu

**Vedoucí bakalářské práce:** doc. Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D., KFPP

**Abstrakt:** Palivové články se jeví jako slibná technologie, umožňující nahradit spalovací motory v automobilovém průmyslu. Pro tuto aplikaci jsou především vhodné vodíkové palivové články s polymerní membránou. I přes velký pokrok, trpí tato technologie několika nedostatky, které brání jejímu širokému nasazení. Jedním z hlavních problémů je potřeba velice drahé platiny, jako katalyzátoru. Možný způsob jejího ušetření jsou bimetalické katalyzátory na bázi platiny a levných 3d přechodových kovů, jako je měď.

Pro přípravu těchto katalyzátorů lze například využít jevu teplotně indukované segregace. Bližší pochopení segregace platiny v bimetalických vrstvách PtCu by mohlo napomoci vývoji lepšího a levnějšího katalyzátoru.

V této práci byly zkoumány tenké vrstvy PtCu, připravené pomocí magnetronového naprašování. Byla určena jejich struktura, chemické složení, morfologie a pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie byla sledována segregace platiny, v závislosti na teplotě žhání vzorků.

**Klíčová slova:** Magnetronové naprašování, bimetalické katalyzátory, segregace, PtCu, PEMFC, SEM, XRD, XPS

**Title:** Temperature-induced restructuring of Pt-Cu bimetallic alloy catalyst for fuel cell applications

**Author:** Jan Kučera

**Department:** Katedra fyziky povrchů a plazmatu

**Supervisor:** doc. Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D., KFPP

**Abstract:** Fuel cells appear as a promising technology, enabling the replacement of internal combustion engines in the automotive industry. Hydrogen fuel cells with a polymer membrane are particularly suitable for this application. Despite significant progress, this technology suffers from several drawbacks that hinder its widespread adoption. One of the main issues is the need for expensive platinum as a catalyst. A possible way to save costs is by using bimetallic catalysts based on platinum and inexpensive 3d transition metals like copper.

The preparation of these catalysts can, for instance, leverage the phenomenon of thermally induced segregation. A deeper understanding of platinum segregation in bimetallic PtCu layers could contribute to the development of a better and more cost-effective catalyst.

This study examined thin PtCu layers prepared using magnetron sputtering. Their structure, chemical composition, and morphology were determined, and platinum segregation was monitored by X-ray photoelectron spectroscopy, depending on the annealing temperature of the samples.

**Keywords:** Magnetron sputtering, bimetallic catalysts, segregation, PtCu, PEMFC, SEM, XRD, XPS

# Obsah

Úvod .....	6
1. Teoretická část.....	7
1.1 Palivový článek.....	7
1.1.1 PEMFC.....	7
1.1.2 ORR na katodě PEMFC.....	10
1.2 Povrchová segregace v bimetalických slitinách.....	13
2. Experimentální metody.....	14
2.1 Magnetronové naprašování.....	14
2.2 Skenovací elektronový mikroskop.....	16
2.3 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie.....	19
2.4 Mikroskopie atomárních sil.....	20
2.5 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie.....	21
2.6 Rentgenová difrakce a reflektivita.....	24
3. Výsledky a diskuze.....	27
3.1 Příprava vzorků.....	27
3.2 Charakterizace vzorků před žíháním.....	29
3.2.1 Morfologie.....	29
3.2.2 EDX.....	31
3.2.3 Rentgenová difrakce a reflektivita.....	33
3.2.4 XPS po naprašování.....	37
3.3 In-situ XPS během žíhání.....	40
4. Závěr.....	47
Literatura.....	48

# Úvod

Palivové články mají nenahraditelné místo v energetice budoucnosti. Především pak v elektromobilním sektoru. S rostoucí snahou lidstva omezit emise skleníkových plynů nastává otázka, co nahradí fosilní paliva v automobilním průmyslu. Zde se jako ideální ukazují palivové články s polymerní membránou. Jejich palivem je pouze vodík, který je možné získat například elektrolýzou vody. Produktem je pak pouze vodní pára. To z těchto palivových článků dělá čistý způsob pohonu dopravních prostředků, který může konkurovat i moderním elektromobilům.

Přestože palivové články s polymerní membránou nabízejí mnoho benefitů, není tato technologie bez svých neduhů. Především jde o cenu materiálů potřebných pro jejich výrobu. V katalytických vrstvách se totiž používá velice drahá platina. Cena výroby palivových článků brání jejich širšímu nasazení a komercializaci. Proto je vyvíjeno značné úsilí o nalezení levnějších a výkonnějších katalyzátorů na bázi platiny.

Jedním ze slibných směrů je nahrazení čisté platiny bimetalickým katalyzátorem na bázi platiny. To vede k její úspoře a často také k vylepšení vlastností katalyzátoru. Vhodné jsou k tomu 3d přechodové kovy, jako například Co či Cu. Příprava takovýchto katalyzátorů není přímočará a využívá se různých metod pro dosažení potřebných vlastností katalyzátoru. Jednou z takovýchto metod je segregace platiny na povrch bimetalických částic. Té lze dosáhnout například pomocí tepelného žíhání slitiny. Snaha o lepší pochopení segregace v bimetalických slitinách PtCu je hlavním cílem této práce.

# 1. Teoretická část

## 1.1 Palivový článek

Palivový článek je zařízení umožňující přímou konverzi chemické energie paliva a oxidantu na energii elektrickou s vysokou účinností. Historie této technologie sahá až do poloviny 19. století, kdy William Grove poprvé sestavil funkční prototyp umožňující tvorbu elektrické energie při reakci vodíku a kyslíku. Nazval jej "plyngalvanická baterie" (gas voltaic battery). Nejednalo se však o prakticky využitelný koncept. Pojem palivový článek se začal používat až koncem 19. století.

Technologie se dočkala významnějšího využití během kosmického výzkumu, kdy byl použit alkalický palivový článek (Alkaline Fuel Cell, AFC) v programu Apollo a nově vyvinutý PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, nebo také Proton Exchange Membrane Fuel Cell) jako zdroj energie během programu Gemini. Dále se začaly palivové články uplatňovat v automobilovém průmyslu, kde se ukázaly jako vhodné vodíkové palivové články (tedy PEMFC). V současné době jsou již automobily s palivovými články sériově vyráběny. Další typy palivových článků pak našly své uplatnění ve stacionárním sektoru jako záložní, ale i hlavní, zdroje energie budov.

Většímu rozšíření vodíkových palivových článků v transportním průmyslu brání především jejich životnost a cena. Tu značně ovlivňuje použití drahé platiny v katalytické vrstvě. Současný vývoj tedy cílí k její úspoře různými způsoby, například pomocí bimetalické katalytické vrstvy na bázi platiny.

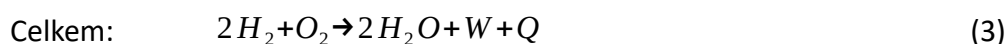
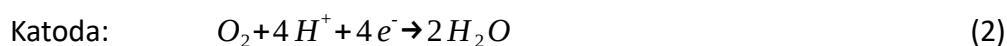
### 1.1.1 PEMFC

Pro tuto práci je především významný palivový článek s polymerní membránou, který je popsán v následující podkapitole. Základní princip palivových článků obecně je však podobný.

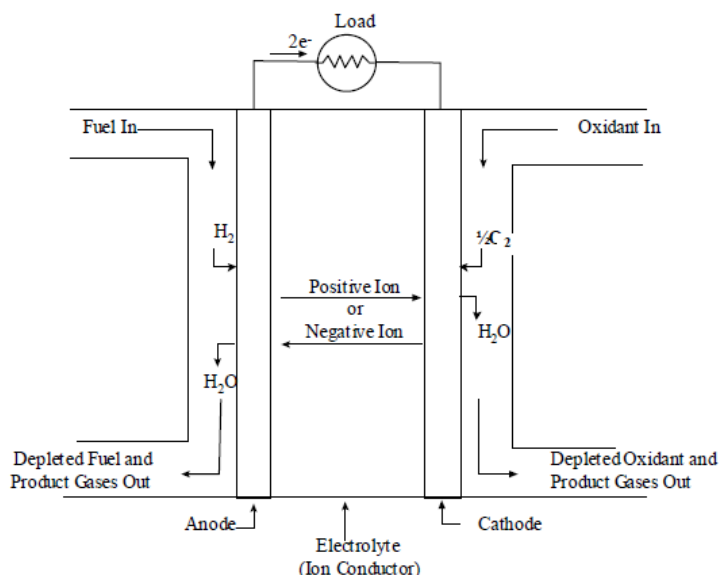
Palivový článek je tvořen polymerní membránou, která je z jedné strany obklopena anodou a z druhé katodou. Ty jsou tvořeny elektricky vodivým, porézním nosným materiálem, na němž jsou nanесeny katalytické vrstvy v kontaktu s elektrolytem (membránou). Elektrody jsou vodivě spojeny přes obvod, v němž

článek vystupuje jako zdroj napětí. K nim je napojen přívod vodíku/kyslíku a odvod produktů a nevyužitého paliva/oxidantu. Schéma palivového článku je na Obr. 1.1.

Během provozu je na anodu přiveden plynný vodík, který zde na katalytické vrstvě disociuje na protony a elektrony (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR). Polymerní membrána je dobře vodivá pro protony, ale nikoli elektrony. Zatímco protony tedy projdou skrz membránu na katodu, elektrony jsou vlivem potenciálového rozdílu hnány elektrickým obvodem, kde konají užitečnou práci. Na katodě dochází k redukci přivedeného plynného kyslíku (Oxygen Reduction Reaction, ORR). Ten reaguje s prošlými protony a elektrony za vzniku vody. Reakce je exotermní a vzniká tak při ní odpadní teplo. Celkově lze tedy proces popsat takto [1]:



Zde W značí práci vykonanou v elektrickém obvodu a Q odpadní teplo reakce. Pro optimální chod článku je nutné udržovat vhodnou teplotu a kontrolovat obsah vody v palivovém článku. Při většině reálných využití je navíc třeba vícero článků spojených v tzv. "stack", aby bylo dosaženo požadovaného napětí a výkonu.



Obr. 1.1: Schématické znázornění konstrukce palivového článku. Převzato z [1]

Polymerní membrána (resp. elektrolyt obecně) slouží v článku zároveň jako vodivá cesta pro ionty a bariéra zamezující přímému směšování paliva a oxidantu.



Jako elektrolyt v PEMFC je velmi rozšířený polymer perfluorosulfonové kyseliny, který je komerčně dostupný pod názvem Nafion. Polymer je nevodivý a přenos protonu probíhá přes iontové skupiny v polymerové struktuře. To vyžaduje, aby byl polymer hydratovaný. Stablní množství vody v článku tedy hraje velkou roli při jeho provozu. Navíc použití tohoto polymeru omezuje vhodnou teplotu pro provoz, která je obvykle v rozmezí 60°C – 80°C [1]. Nafionové membrány mají výbornou protonovou vodivost a dlouhou životnost v podmínkách běžných při provozu PEMFC.

Pro porézni nosnou vrstvu se obvykle používá zkratka GDL (Gas diffusion layer). Jak zkratka napovídá, vrstva slouží k difuzi přivedeného plynu a rovnoměrnému přívodu ke katalytické vrstvě. Navíc slouží jako mechanická podpora, vodivá cesta pro elektrony a odvádí vzniklou vodu z katody. Obvykle bývá na bázi uhlíku s povrchem z hydrofobního materiálu jako je např. teflon. Hydrofobní materiál je zakomponován, aby nedocházelo k zaplavení pórů GDL a následnému snížení prostupnosti pro reakční plyny. Navíc přispívá k odvodu vzniklé vody z katody díky jeho nesmáčivosti.

Katalytická vrstva může být nanесena na membránu či GDL. V každém případě je však nutný blízký kontakt s membránou, aby byla zajištěna co nejlepší protonová mobilita. Pro reakce jak na anodě, tak katodě je z jednoprvkových katalyzátorů nejlepší platina. Je možné ji nanášet přímo, ale častěji se používá platinových nanočástic nanесených na uhlíkový nosič pro zvýšení aktivního povrchu katalytické vrstvy. Takovým nosičem je například uhlíková čern, nebo aktivovaný uhlík. Pro maximální aktivitu se zdá být optimální velikost platinových nanočástic ~ 3,5 nm [1]. Platina je velmi drahá, proto se upouští od čisté platiny, jako katalyzátoru, ve prospěch víceprvkových katalyzátorů na bázi platiny. Ty mohou vést k úspoře jak zvýšením aktivity reakce, tak i nahrazením platiny v objemu nanočástic.

Palivové články obecně mají výhodu, oproti spalovacím motorům, v jejich vysoké účinnosti. Zatímco účinnost spalovacích motorů je omezena Carnotovým cyklem a většinou se pohybuje kolem 20% [2], účinnost ideálního palivového článku je dána jako [1]:

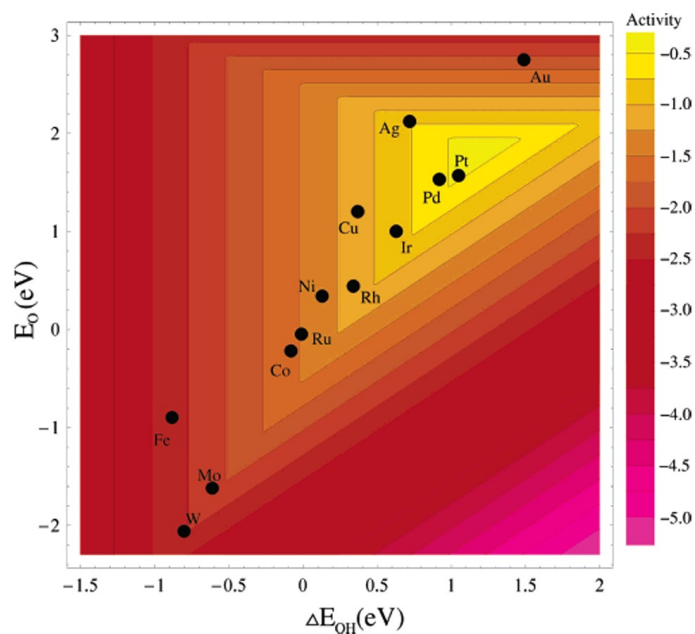
$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (4)$$

Zde  $\Delta G$  je změna Gibbsovy volné energie a  $\Delta H$  změna entalpie. To pro provoz PEMFC při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku znamená účinnost 83 % [1]. Tato ideální účinnost je v reálných palivových článcích snížena různými mechanismy, ale stále je vyšší, než účinnost spalovacích motorů. Mezi palivovými články mají pak PEMFC výhody jako rychlý start (dáno nízkou operační teplotou), absenci korozních látek, vysokou proudovou hustotu a rychlou odpověď na změnu zátěže [1]. To z nich dělá ideálního kandidáta pro mobilní sektor. Z nevýhod lze uvést nutnost dobré termální regulace a náchylnost na katalytické jedy v palivu, jako např. CO.

### 1.1.2 ORR na katodě PEMFC

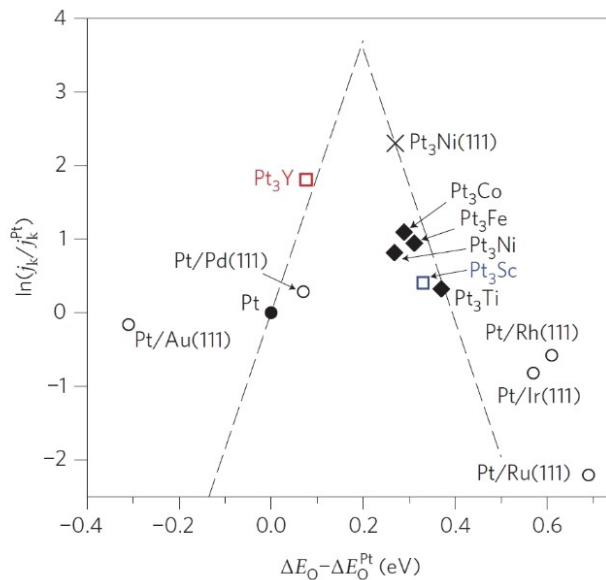
Jak již bylo řečeno, cena platiny představuje značnou část celkových výrobních nákladů palivového článku. Z toho většina platiny je spotřebována na katodě. Současné palivové články vyžadují přibližně 0,5 mg platiny na  $\text{cm}^2$  plochy elektrod. Přitom pokrytí anody jsme schopni snížit až na 0,05  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , aniž by došlo ke zhoršení kinetiky reakce. Na katodové straně však potřebujeme cca 0,4  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  pro dosažení potřebných parametrů. Je tedy zřejmé, že hlavní úspora platiny bude probíhat zde [3].

ORR je výrazně pomalejší, než HOR, neboť zahrnuje transport čtyř protonů a čtyř elektronů ke každé molekule  $\text{O}_2$  a navíc vícero mezikroků vedoucích k tvorbě finálního produktu, čili vody. Meziprodukty jsou jednoatomový kyslík, adsorbovaný na aktivních místech katalyzátoru, a adsorbované hydroxylové a superhydroxylové skupiny ( $\text{O}^*$ ,  $\text{HO}^*$  a  $\text{HO}_2^*$ ) [3]. Všechny tyto meziprodukty adsorbují, skrze vazbu kyslíku, na katalyzátor. Adsorpční energie této vazby pak hraje klíčovou roli v míře aktivity katalytické vrstvy. Ze všech prvků je platina nejbližší teoretickému vrcholu „vulkánu“, jak je vidět na Obr.1.2. Přesto však je stále místo pro zlepšení. Platina váže kyslík příliš silně a snížení vazebné energie o 0,2 eV by tak mělo vést k vyšší aktivitě [3].



Obr. 1.2: Závislost aktivity ORR na adsorpčních energiích O a OH. Převzato z [4]

Jedna z možností, jak ušetřit na drahé platině je její úplné nahrazení za nezácný kov. Tímto směrem se ubírají PGM-free ORR katalyzátory (platinum group metal free ORR catalyst). Ty jsou ale prozatím stále nepraktické pro reálné použití. Další možností je příprava specifických tvarů platinových nanočástic se stěnami, které vykazují vyšší katalytickou aktivitu. Například rovina (111) prokazuje vyšší aktivitu, než rovina (100) [3]. Zde však narážíme na problém komplexity přípravy takových nanočástic a stabilitu těchto tvarů při provozu článku. Posledním a pro tuto práci nejdůležitějším přístupem je použití slitin platiny s 3d přechodovými kovy namísto čisté platiny. To vede k úspoře platiny zaprvé díky jejímu nahrazení v jádru nanočástic levnějším kovem a zadruhé zvýšením aktivity katalyzátoru, jak je vidět na Obr. 1.3.



Obr. 1.3: Aktivita bimetalických ORR katalyzátorů na bázi platiny v závislosti na adsorpční energii kyslíku. Převzato z [5]

Bimetalické katalyzátory mají obvykle "slupkový" charakter. Tím se má na mysli rozdílná kompozice v jádře nanočástice a na jejím povrchu. Toho lze docílit například selektivním kyselinovým loužením, nebo tepelným žíháním ve vhodné atmosféře či vakuu. Při loužení se využívá rozpustnosti méně ušlechtilé příměsi v kyselině při současném zachování platiny. Výsledkem je tenká vrstva téměř čisté platiny, která brání dalšímu rozpouštění. Během žíhání je hnacím mechanismem nižší povrchová energie platiny oproti příměsi. V důsledku toho atomy platiny z podpovrchové vrstvy segregují na povrch a vzniká slupka obohacená o platinu s vyšší koncentrací příměsi těsně pod ní.

K snížení adsorpční energie kyslíku (a tedy zvýšení aktivity) dochází pomocí dvou mechanismů. Prvním je změna elektronické struktury povrchové platiny díky její vazbě na příměs v podpovrchové vrstvě. Druhým mechanismem je kompresní tlak vlivem menší mřížové konstanty atomů příměsi, vedoucí k snížení meziatomární vzdálenosti atomů platiny v povrchové vrstvě. Oba efekty vedou k snížení energetického centra d-pásu vůči Fermiho hladině, což vede k snížení adsorpční energie kyslíku [3].

## 1.2 Povrchová segregace v bimetalických slitinách

Povrchovou segregací nazýváme jev, kdy jedna ze složek slitiny spontánně migruje k povrchu vzorku. Výsledkem je obohacení její koncentrace v povrchové vrstvě. Tento jev je velmi důležitý v elektrokatalýze, neboť umožňuje nastavit požadované povrchové vlastnosti, jak bylo diskutováno výše.

Povrchová segregace je především hnána nižší volnou povrchovou energií segregované složky. Parametrů ovlivňujících tuto energii a tedy míru a charakter segregace v slitině  $A_xB_{1-x}$  je však vícero. Relativní síla A-A, B-B a A-B vazeb hraje roli, přičemž menší síla heteronukleární vazby A-B nasvědčuje vyšší míře segregace a kov se slabší homonukleární vazbou má tendenci segregovat na povrch. Rozdílný atomární poloměr vede k vyšší energii pnutí, jsou-li obě složky promíchány a tak vlivem rozdílných mřížových parametrů bývá prvek s většími atomy na povrchu. Roli také hraje přítomnost adsorbantu či složení substrátu, protože prvek, který se váže k adsorbantu/substrátu silněji je preferovaný v povrchové vrstvě. Stojí také za to uvést, že v případě nanočástic hraje jejich velikost značnou roli pro schopnost segregace. Čím je částice menší, tím spíše tvoří homogenní slitinu a odmítá segregovat [6].

Existuje vícero teorií popisujících segregaci bimetalických slitin. Dobrou shodu s experimentem nabízí například Miedamův empirický vztah [6]:

$$C_s/C_b = \exp\left[\frac{f \Delta H_{sol}(A, B) - g(J_A - J_B) V_A^{2/3}}{RT}\right] \quad (5)$$

Zde  $C_s$  značí koncentraci příměsi na povrchu,  $C_b$  koncentraci v objemu,  $\Delta H_{sol}$  směšovací teplo konstituentů,  $J_A/J_B$  povrchovou entalpii látky A (resp. B),  $V_A$  je molární objem kovu A a  $f, g$  jsou konstanty.

## 2. Experimentální metody

Experimentální metody použité v této práci jsou představeny v následující kapitole. Metoda magnetronového naprašování byla použita pro přípravu tenkých vrstev. Jejich tloušťka byla kontrolována pomocí mikroskopie atomárních sil a chemické složení bylo ověřováno energiově disperzní rentgenovou spektroskopií. Skenovací elektronový mikroskop byl použit ke zkoumání morfologie připravených vzorků. Metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie bylo studováno chemické složení a chemický stav povrchu vzorků během jejich žíhání. Informace o struktuře vzorků byly získány pomocí rentgenové difrakce a reflektivity.

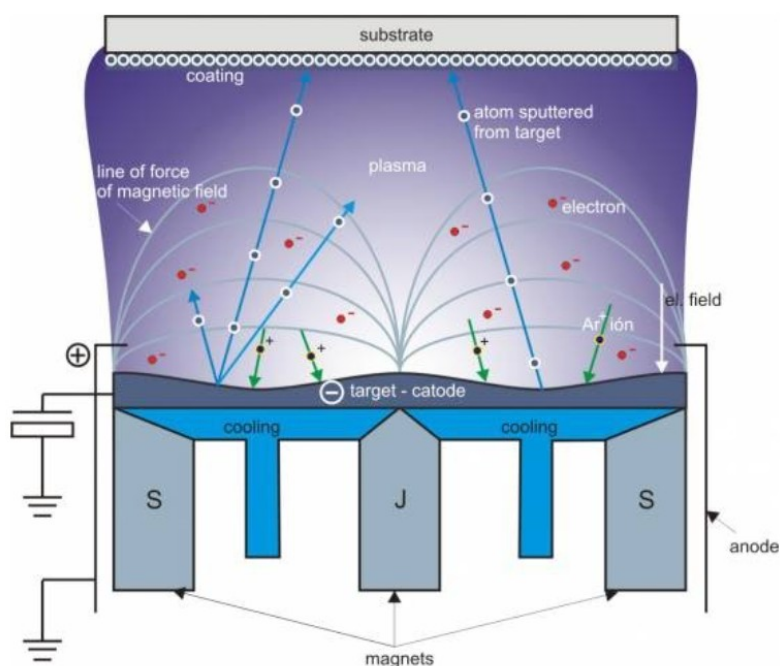
### 2.1 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je vakuová technika přípravy tenkých vrstev patřící do skupiny fyzikální depozice par (physical vapour deposition, PVD). Umožňuje připravit vrstvy o tloušťce od jednotek nanometrů po řádově mikrometry. Výhodami této techniky jsou rychlost a nízká teplota depozice, šetrné chování vůči substrátu, čistota nanosené vrstvy (díky vysokému vakuu) a velké množství materiálů, pro které lze metodu použít. Nevýhodou může být cena vakuové techniky, či omezení na geometrii naprašovaného objektu [7].

Zařízení sestává z vakuové komory s výkonnou vývěvou, díky níž je možné dosáhnout dostatečně nízkých tlaků (cca  $10^{-4}$  Pa [8]). K ní je napojen přívod inertního plynu použitého při naprašování, což obvykle bývá argon. Uvnitř se nachází samotná naprašovací aparatura. Její konstrukce je schematicky znázorněna na Obr. 2.1. Terčik s deponovaným materiálem slouží jako katoda, pod níž jsou umístěny dva soustředné kruhové magnety s opačnou orientací pólů. Anoda pak objímá tuto konstrukci a substrát je umístěn ve vhodné vzdálenosti, namířený ideálně směrem ke katodě. Magnetron musí být dostatečně chlazený, aby nedošlo k jeho poškození během provozu.

Při samotném deponování je nejprve odčerpána atmosféra na dostatečně nízkou hladinu, aby se předešlo zabudování nečistot do připravované vrstvy a poté je otevřen přívod inertního plynu. To v součinnosti s vakuovou vývěvou zajistí stabilní

pracovní tlak (obvykle desítky Pa [8]). Následně je na elektrody přivedeno napětí (řádově stovky V [8]). Důsledkem toho se začnou z katody uvolňovat elektrony. Ty jsou urychlovány elektrickým polem a následně ionizují atomy pracovního plynu. Elektrony z této srážky dále pokračují v ionizaci při své cestě k anodě, zatímco ionty pracovního plynu jsou urychleny směrem ke katodě, na které (při dostatečné energii) vyrazí deponovaný materiál. Ten je elektricky neutrální a tak se šíří prakticky volně směrem k substrátu. Na jeho povrchu pak kondenzuje a vzniká požadovaná tenká vrstva.



Obr. 2.1: Schematické znázornění provozu magnetronu. Převzato z [9]

Magnety jsou v konstrukci přítomny z toho důvodu, že výsledný pohyb elektronů v těchto polích značně prodlužuje jejich dráhu a tím zvyšuje šanci kolize s pracovním plynem. Zároveň výsledná Lorentzova síla soustředí elektrony v oblasti blízko nad katodou, kde vzniká prstenec plazmového výboje. Tyto dvě skutečnosti umožňují použití magnetronového naprašování za nižších tlaků a menších napětí, než jednodušší designy bez magnetického pole a zvyšují rychlost depozice. Ionty pracovního plynu jsou výrazně těžší, než elektrony a tudíž nejsou přítomností magnetického pole tolik ovlivněny a dopadají na katodu jako výše.

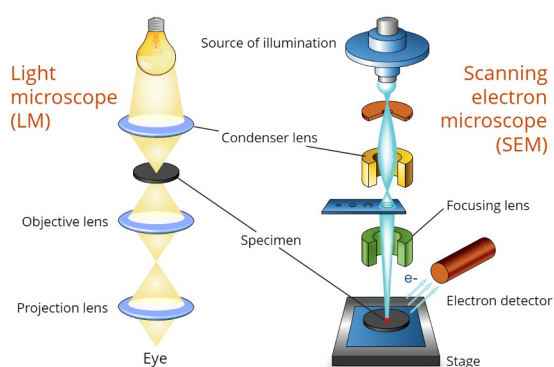
Pokud je třeba deponovat nevodivý materiál, nelze použít stejnosměrné napětí (DC), neboť by docházelo k nabití terče. Namísto něj se používá

vysokofrekvenční střídavé napětí (VF) o standardní mezinárodně používané frekvenci 13,56 MHz [8].

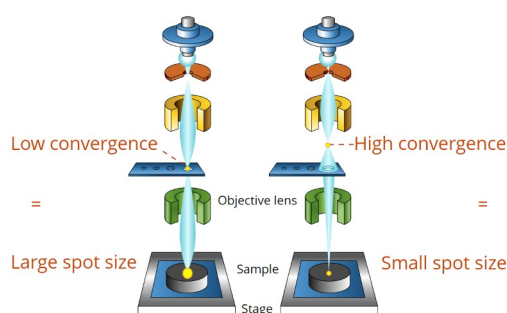
Při deponování vrstvy tvořené z více materiálů je nutné použít odpovídající počet magnetronů, které jsou rozmístěny v symetrických polohách vzhledem k substrátu, aby se zamezilo nehomogenitě výsledné vrstvy. Ty pak práší současně a poměrové zastoupení materiálů ve vrstvě lze kontrolovat změnou elektrického výkonu jednotlivých magnetronů. Tloušťku vrstvy pak kontrolujeme výkonem magnetronu a dobou naprašování. Pro růst homogenní a dobře definované vrstvy je vhodné prášit při nižších výkonech po delší dobu.

## 2.2 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy, SEM), také známá jako rastrovací či řádkovací elektronová mikroskopie, je metoda umožňující zobrazení povrchu zkoumaného vzorku s rozlišením řádově až jednotek nanometrů. V závislosti na použitém signálu dosahuje povrchové citlivosti od  $\sim 1$  nm po  $\sim 10\mu\text{m}$ . Oproti konvenční mikroskopii dosahuje SEM lepšího rozlišení při vysokém zvětšení a má výrazně větší hloubku ostrosti (depth of field). Umožňuje tak zkoumat strukturu vzorků s mnohem větší přesností. Navíc různé druhy signálu vzniklé při interakci elektronů s povrchem zpřístupňují další cenné informace o vzorku. Nevýhody této metody jsou neschopnost zobrazovat vlhké a nevodivé vzorky, potřeba vakua při zobrazování, či nespolehlivost informace o hloubkovém členění [10].



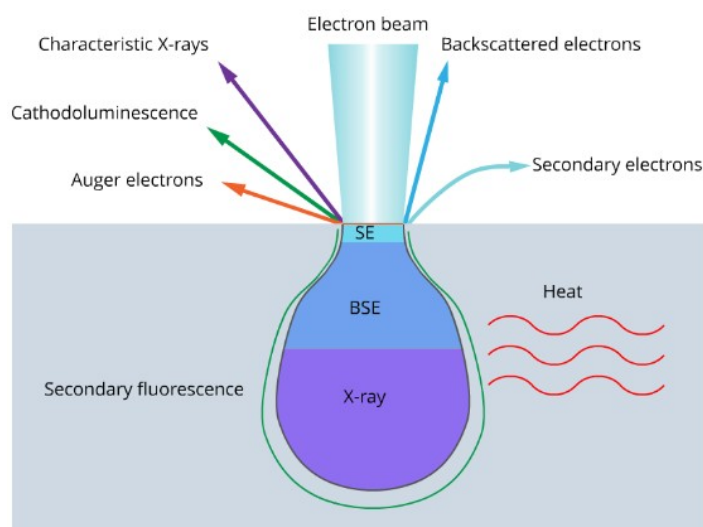
Obr. 2.2: Porovnání konstrukce SEM a světelného mikroskopu. Převzato z [10]



Obr. 2.3: Princip funkce kondenzoru v SEM. Převzato z [10]



Mnohé ze součástí elektronového mikroskopu mají svojí analogii v klasickém světelném mikroskopu, ale svým provedením se výrazně liší. Schéma základní konstrukce a porovnání s klasickým mikroskopem je na Obr. 2.2. Jak název napovídá, SEM využívá k analýze vzorku elektrony, jejichž zdrojem je elektronové dělo. To je nejčastěji tvořeno žhavenou katodou z tenkého wolframového drátku, který termoemisí produkuje volné elektrony. Ty jsou následně urychlovacím napětím (0,1 – 30 keV [10]) unášeny k anodě tvořené destičkou s otvorem uprostřed, kterým část urychlených elektronů projde. Následně vstupuje elektronový svazek do kondenzoru, což je spojná magnetická čočka následovaná clonou. Ohnisková vzdálenost této čočky společně s clonou ovlivňují intenzitu a průměr elektronového svazku (viz Obr. 2.3). Poté přichází na řadu vychylovací cívky, které umožňují skenovací pohyb svazku a nakonec magnetická čočka objektivu. Ta zaostřuje svazek na povrch vzorku. Elektronový svazek následně interaguje se vzorkem a detektor sbírá informaci obsaženou v signálu. Interakční objem závisí na materiálu a urychlovacím napětí a lze jej tedy určit jen orientačně. Typický tvar je na Obr. 2.4.



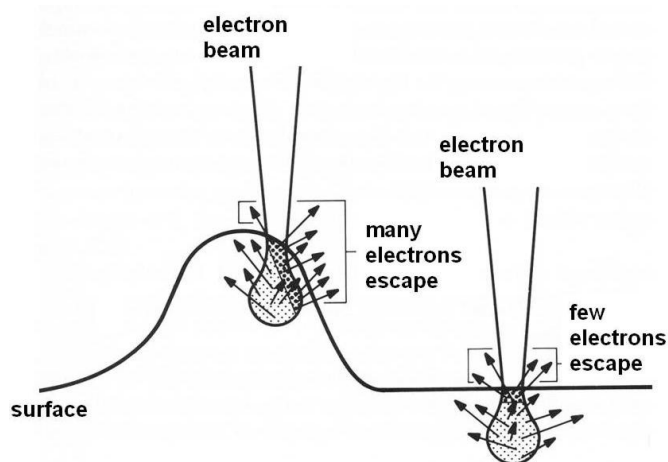
Obr. 2.4: Tvar interakčního objemu elektronového svazku SEM a druhy signálu dostupné pro studium sledovaného vzorku. Převzato z [10]

Nejčastěji využívaný typ signálu jsou sekundární elektrony (secondary electrons, SE). Jedná se o elektrony uvolněné z atomů vzorku nepružnou interakcí s primárním svazkem. Typicky mají mnohem menší energii než primární elektrony a jsou tedy schopné uniknout jen z hloubky řádově desítek nanometrů pod povrchem. Je-li navíc plocha dopadu svazku zkosená, unikne ze vzorku více SE, jak je vidět na

Obr. 2.5. Díky tomu SE zprostředkovávají topografickou informaci o povrchu vzorku. Navíc, díky umístění detektoru SE mimo osu svazku, vzniká směrová preference pro jejich detekci, což dává vznik zdánlivému nasvícení výsledných snímků ze směru detektoru a prohlubuje výsledný 3D dojem.

Po vyražení elektronu z atomového obalu dochází k přeskočení elektronu z vyšší energetické hladiny při vyzáření fotonu o energii charakteristické pro daný prvek. Tím lze určit chemické složení v interakčním objemu, jak bude diskutováno v kapitole o energiově disperzní rentgenové spektroskopii.

Alternativně může dojít k emisi Augerových elektronů. To jsou elektrony uvolněné v důsledku vnitřních přechodů v elektronovém obalu. Obecně mají ještě menší energii než sekundární elektrony a detekovatelné jsou tedy jen z hloubky přibližně 1 nm. Jedná se o velmi povrchově lokalizovaný signál, který umožňuje prvkovou analýzu materiálu.



Obr. 2.5: Vznik kontrastu při sledování vzorku pomocí SE. Převzato z [11]

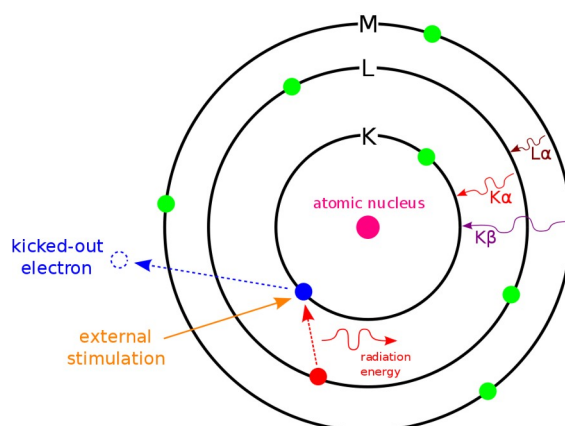
Zpětně rozptýlené elektrony (backscattered electrons, BSE) podstoupily v materiálu pružné interakce s jádry a v důsledku nich byly rozptýleny zpět nad povrch. Jsou nejenergetičtější z pozorovatelných elektronů a tak jsou detekovatelné až z  $\sim 1 \mu\text{m}$  hloubky. Jádra s vyšším protonovým číslem ptýlí elektrony více a tak je tento signál citlivý nejen na topografii povrchu, ale také na průměrné atomové číslo v intrerakční oblasti. Zároveň u krystalických materiálů ovlivňuje orientace krystalických rovin hloubku vniku elektronů a tak tento signál poskytuje i informaci o krystalografii materiálu.

## 2.3 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie

Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX/EDS) je hojně užívaná analytická metoda používaná k určení chemického složení vzorku. Často bývá součástí měřicí soustavy elektronových mikroskopů, protože využívá elektronový svazek jako zdroj excitace. Povrchová citlivost metody se pohybuje v rámci jednotek mikrometrů. Výhodami metody jsou relativně nízká cena, možnost použití v rámci SEM a poměrně nižší časová náročnost. Z nevýhod lze uvést například velké pozadí signálu, které ztěžuje analýzu.

Princip metody spočívá v excitaci atomů ve vzorku pomocí elektronového svazku. Vysokoenergetický elektron předá část své energie elektronu v nižší energetické slupce, který je z atomu vyražen. Na jeho místo následně přeskočí elektron z vyšších energetických hladin při současném vyzáření charakteristického záření v rentgenové oblasti (viz Obr. 2.6). Energie tohoto fotonu je kvantována a sada těchto energií přeskoků (a tedy spektrálních čar) je charakteristická pro každý prvek. Lze tedy analýzou pomocí energiově disperzního spektrometru určit poměrové zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku. Rentgenové záření je detekováno z celého interakčního objemu elektronového svazku.

Ve výsledném energiovém spektru pozorujeme fotony od těchto přechodů jako zřetelné píky na spojitém pozadí, které pochází od brzdného záření elektronů ve vzorku. Nutnost odečíst toto pozadí ztěžuje analýzu spektra a značně přispívá k nejistotě určení atomových koncentrací. Metoda není vhodná pro detekci zbytkových prvků v materiálu o koncentracích 0,1 – 0,5 wt% [12].

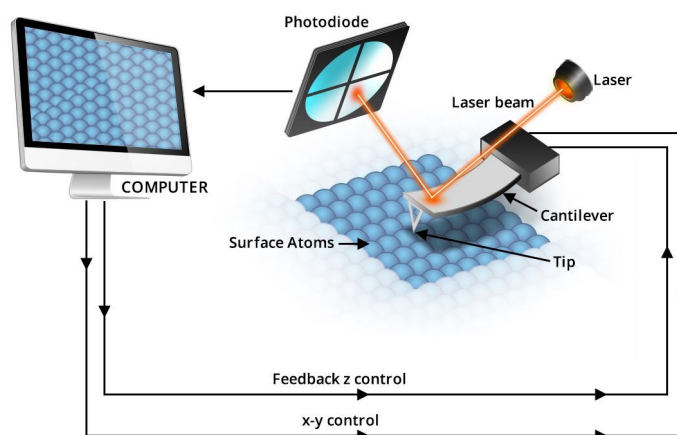


Obr. 2.6: Vznik rentgenových paprsků detekovaných při EDX. Převzato z [13]

## 2.4 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy, AFM) je metoda pro zkoumání morfologie vzorků s vysokým rozlišením v řádu až desetin nanometru. Je založena na "cítění" meziatomárních sil mezi povrchem vzorku a hrotem sondy. AFM nepotřebuje k provozu vakuum a naopak funguje i v kapalinách, nevyžaduje vodivé vzorky a je nedestruktivní. Výsledný snímek není 2D projekce povrchu, jako u SEM, ale skutečně obsahuje výškovou informaci. Nevýhodou může být limitace na maximální skenovanou plochu (cca 150x150  $\mu\text{m}$ ) a výškový rozdíl (10-20  $\mu\text{m}$ ), nebo třeba pomalá skenovací rychlost [14].

Základem metody je velmi ostrý hrot upevněný na kantilévru (ploché pružince), který je dostatečně blízko k povrchu vzorku, aby na něj působily přitažlivé, či odpuzivé, síly. Principiálně nejjednodušší mód měření je tzv. kontaktní, kdy je hrot tažen po povrchu v oblasti odpuzivých sil a buďto se měří ohyb kantilévru, nebo častěji, je hrot udržován v konstantní vzdálenosti od povrchu pomocí zpětnovazebné smyčky. Nejčastěji je k měření prohnutí kantilévru použit odraz laserového paprsku, jak je znázorněno na Obr. 2.7. Daleko častější mód měření je tzv. tapping mód, nebo semikontaktní mód, kdy je kantilévra rozkmitána v oblasti vlastní frekvence. Přiblížením k vzorku na dosah odpuzivých sil je ovlivněna amplituda kmitů (většinou dochází k jejímu snížení) a ta je při tomto módu měření udržována konstantní pomocí změny vzdálenosti povrchu od sondy. Tento mód je šetrnější k vzorku a umožňuje měřit i vlhké povrchy. Bývá tak preferován před kontaktním módem.



Obr. 2.7: Schéma měřicí soustavy AFM. Převzato z [14]

## 2.5 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), také známá pod zkratkou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), je analytická metoda založená na fotoelektrickém jevu. Umožňuje zkoumat chemické složení a chemický stav povrchu vzorku. Jedná se o povrchovou metodu s citlivostí v řádu jednotek nanometrů. Navíc míra příspěvku k signálu v závislosti na hloubce vzniku je exponenciálně tlumená, tudíž většina signálu přichází z prvních pár nanometrů od povrchu. Metodou je možné zkoumat většinu pevných vzorků, přičemž hlavním kritériem je stabilita vzorku v prostředí ultra vysokého vakua (UHV), které metoda obvykle vyžaduje (existují však komerční přístroje pracující i při near ambient pressure podmínkách – např. v této práci použitá EnviroESCA) [15].

Jak již bylo zmíněno, metoda využívá fotoelektrický jev, při němž je rentgenové záření o dostatečné energii absorbováno elektronem, který je vyražen z elektronového obalu. Je-li elektron detekován, lze z jeho kinetické energie určit vazebnou energii hladiny, z které pochází, pomocí vztahu

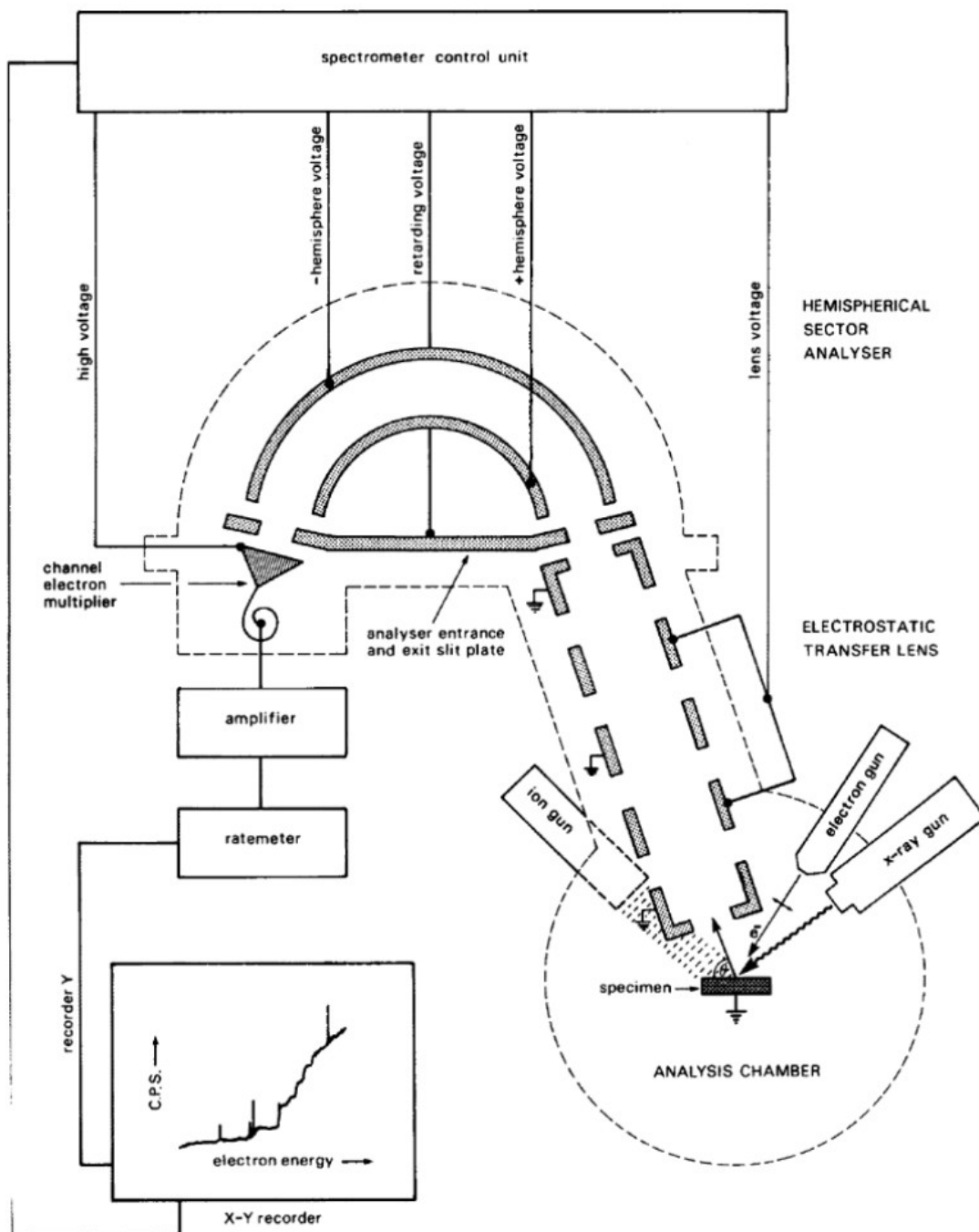
$$E_k = h\nu - E_B - \phi, \quad (6)$$

kde  $E_k$  představuje kinetickou energii elektronu,  $h\nu$  energii absorbovaného fotonu,  $E_B$  vazebnou energii vztaženou k Fermiho mezi a  $\phi$  je výstupní práce [15]. Ve vztahu byly vynechány členy se zanedbatelným příspěvkem. Při použití monochromatického zdroje rentgenového záření o známe energii lze tedy získat spektrum počtu detekovaných fotoelektronů v závislosti na vazebné energii. Z něj lze následně určit chemické složení povrchu pomocí tabelovaných poloh spektrálních píků od jednotlivých hladin, které jsou charakteristické pro každý prvek. Navíc díky posuvu vazebných energií v důsledku chemických vazeb atomu (tzv. chemical shift) je možné určit i chemický stav atomů na povrchu vzorku. Z intenzit získaných píků lze následně určit poměrové zastoupení jednotlivých složek materiálu.

Schéma typického experimentálního uspořádání metody je vidět na Obr.2.8. Zkoumaný vzorek je umístěn ve vakuové komoře a je ozařován rentgenovým zářením. Obvykle se za zdroj používá rentgenka s Al případně Mg anodou. Využívají se obvykle spektrální píky  $K\alpha$  o energiích 1486,6 eV, respektive 1253,6 eV [15].

Následuje monochromátor, který zajišťuje dobře definovanou energii výsledného záření. Fotony jsou ve vzorku absorbovány za vzniku fotoelektronů. Ty, které uniknou z povrchu vzorku, jsou následně přivedeny k analyzátoru. Ten obvykle tvoří dvě kovové hemisféry o rozdílných elektrických potenciálech. Výsledné elektrické pole zakřivuje trajektorii elektronů v závislosti na jejich kinetické energii. Tudiž k detektoru dospějí pouze elektrony s určitou energií. Změnou potenciálního rozdílu lze snímat celé spektrum.

Analýza spektra není jednoduchá, protože jsou v něm obsaženy různé sekundární efekty. Spektrální píky mohou občas tvořit dublet, namísto singletu. Děje se tak u materiálů, které mají nespárované elektrony ve valenčním pásu. U nich můžou po fotoemisi vzniknout stavy lišící se spinovou distribucí a tedy i konečnou energií. V důsledku toho má i fotoelektron rozdílnou energii a vzniká dublet [15]. Poměr intenzit v tomto dubletu je pevně daný v závislosti na energetické hladině. Pro p hladiny je to 1:2, pro d 2:3 a f 3:4 [16]. Dále může fotoelektron při opouštění atomu zainteragovat s elektronem ve valenční vrstvě. Ten je vyexcitován na vyšší hladinu a fotoelektron ztratí odpovídající množství energie. Ve spektru se to projeví jako menší pík o vyšší vazebné energii, kterému se říká shake-up satelit. Je-li elektron vyražen z atomu, vzniká tzv. shake-off satelit, který ale nemá charakteristický tvar. Pozadí ve spektru tvoří fotoelektrony, které při cestě k povrchu podstoupily neelastický rozptyl a přišly tak o nedefinované množství energie. Pozadí má zřejmou schodovitou strukturu. Nakonec je také třeba uvážit rozdílný účinný průřez interakce rentgenového záření s elektrony v různých atomech a energetických hladinách. Jen při uvážení všech těchto efektů je možné správně interpretovat získané spektrum [15].

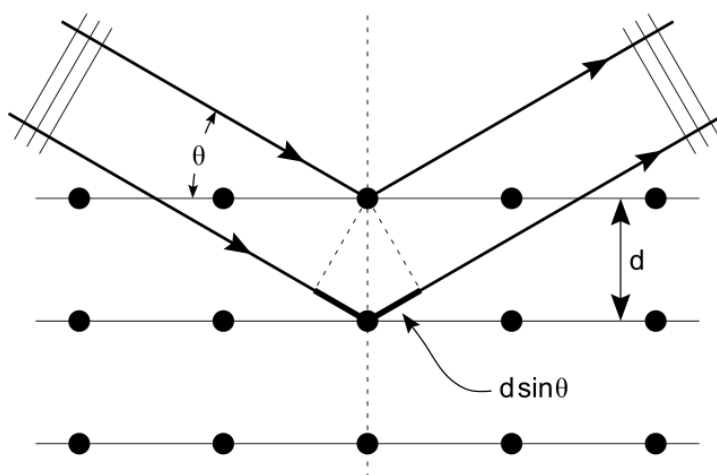


Obr. 2.8: Schéma typické XPS aparatury. Převzato z [15]

## 2.6 Rentgenová difrakce a reflektivita

Rentgenová difrakce a reflektivita (X-ray diffraction/reflectivity, XRD/XRR) jsou podkategorie rentgenové strukturní analýzy. Umožňují charakterizaci krystalických vzorků a tenkých vrstev. Pomocí XRD lze zkoumat fázové složení, určit mřížové parametry fází, velikost a preferenční orientaci krystalitů, stupeň krystalinity, krystalografické defekty a zbytkové napětí vzorku. XRR umožňuje zjistit tloušťky tenkých vrstev, hrubost rozhraní mezi nimi a jejich relativní hustotu. Aby XRD dávalo dobré výsledky, je třeba mít vzorek s dostatečným stupněm krystalinity [17].

Základem experimentu jsou zdroj monochromatického rentgenového záření, podstavec na vzorky, přesné goniometry a detektor rentgenového záření. Zdroj rentgenového záření se může lišit, ale většinou se používá buď synchrotronové záření, nebo rentgenka (např. s měděnou anodou, Cu K $\alpha$ :  $\lambda = 0,15418$  nm [17]). Vlnová délka použitého záření by měla přibližně odpovídat rozměrům atomů, tedy řádově angstromy. Rentgenové záření dopadá na vzorek pod daným úhlem, zde dochází k difrakci a detektor zaznamenává intenzitu difraktovaného záření v závislosti na úhlu natočení.



Obr. 2.9: Vznik konstruktivní interference v krystalických látkách. Převzato z [18]

U amorfních látek nejsou polohy atomů vzájemně korelované a příspěvky od jednotlivých rozptýlných center se vzájemně převážně vruší. U krystalických látek může dojít ke konstruktivní interferenci, pokud dráhový rozdíl paprsků difraktujících na různých krystalografických atomárních rovinách odpovídá celočíselnému násobku

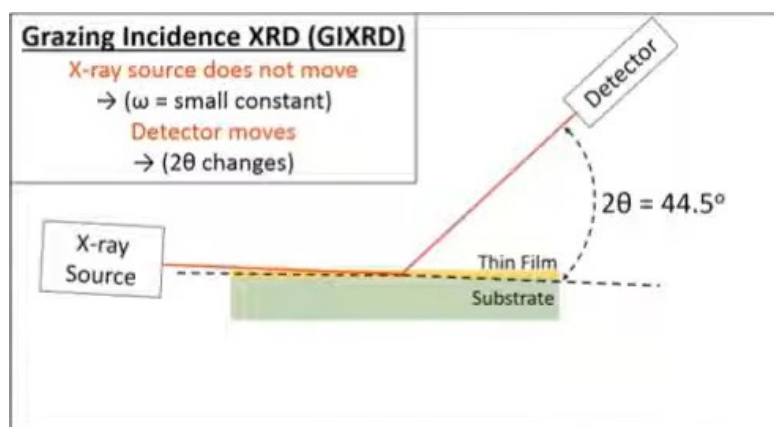


vlnové délky (viz. Obr. 2.9). Tuto skutečnost zachycuje Braggova rovnice

$$n \lambda = 2 d \sin \theta . \quad (7)$$

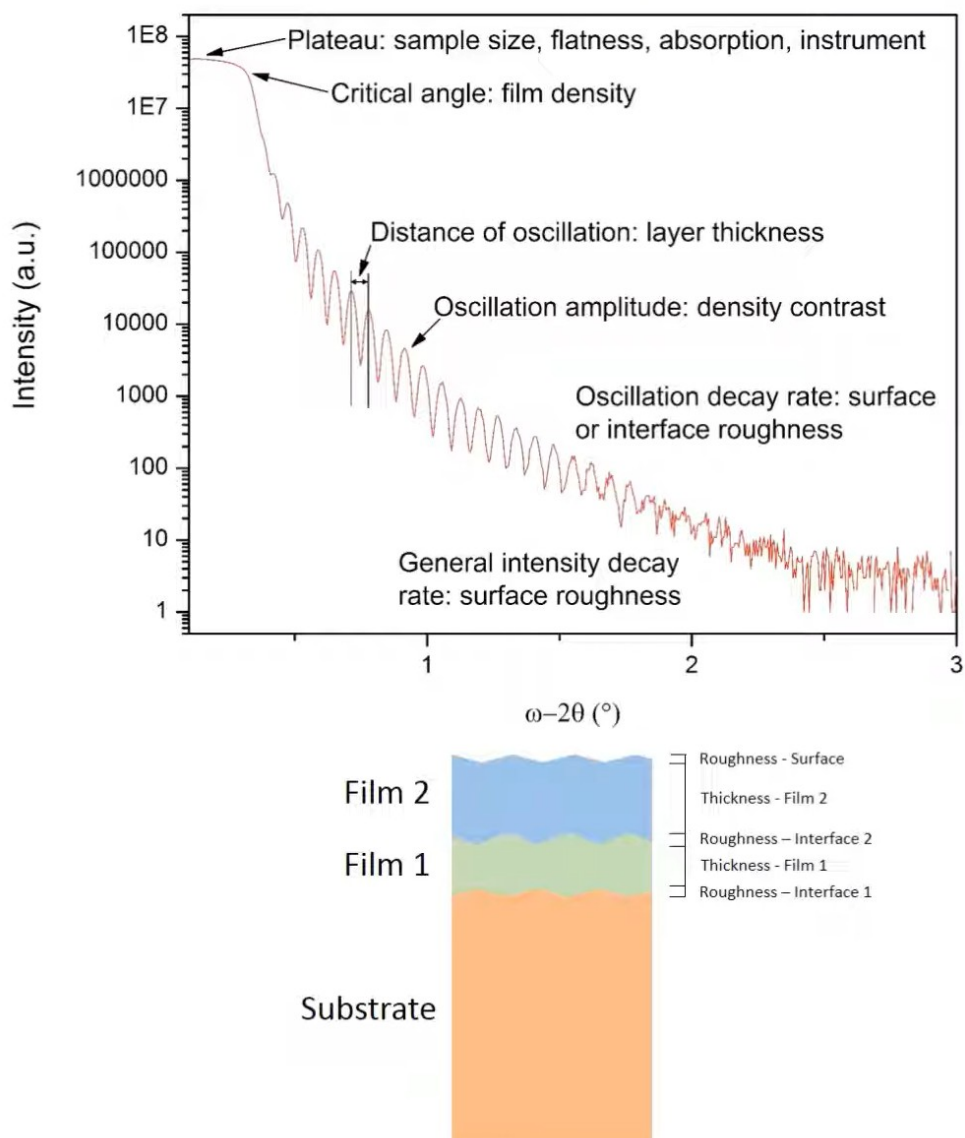
Zde  $\lambda$  značí vlnovou délku difraktovaného záření,  $d$  vzdálenost atomárních rovin,  $\theta$  difrakční úhel a  $n$  je celé číslo. Každý pík pak odpovídá sérii krystalografických rovin popsané Millerovo symbolem  $(hkl)$ . Ze zjištěných mezirovinných vzdáleností  $d_{hkl}$ , odpovídajících rovinám  $(hkl)$ , lze určit mřížové parametry dané fáze. Série vzdáleností  $d_{hkl}$  je typická pro každý materiál a porovnáním s dostupnými databázemi lze materiál měřeného vzorku identifikovat. Z průběhu difrakčního záznamu lze určit i další vlastnosti zmíněné na začátku kapitoly. Například zbytkové napětí a velikost krystalitů úzce souvisí s rozšiřováním difrakčních píků [17].

Pro měření tenkých vrstev se používá konfigurace známá jako Grazing incidence XRD. Zde je úhel dopadajícího záření volen velmi malý (jen o trochu větší než kritický úhel) a během měření se nemění. Detektor snímá difrakční záznam pro různé hodnoty  $2\theta$  (viz. Obr. 2.10). Díky této konfiguraci je snížena penetrační hloubka rentgenového záření a metoda je tedy více povrchově citlivá.



Obr. 2.10: Konfigurace použitá při měření Grazing incidence XRD. Převzato z [19]

Při měření reflektivity je úhel dopadu a detekce stejný a měří se pouze pro malé úhly (maximálně několik stupňů). Ve výsledném záznamu lze pozorovat oscilace signálu, které jsou způsobeny interferencí odrazů na jednotlivých rozhraních. Z frekvence těchto oscilací lze určit tloušťky jednotlivých vrstev, amplituda vypovídá o hustotním poměru a amplitudové tlumení umožňuje určit hrubost jednotlivých rozhraní. Typický průběh naměřených intenzit a jejich interpretace je vidět na Obr. 2.11.



Obr. 2.11: Příklad naměřeného spektra XRR a interpretace jeho částí. Převzato z [19]

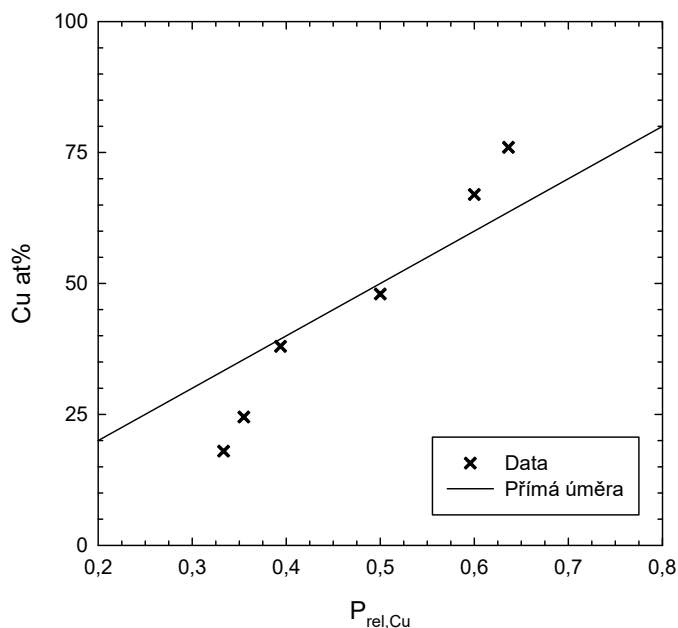
## 3. Výsledky a diskuze

### 3.1 Příprava vzorků

Cílem bylo připravit sérii tenkých vrstev  $\text{Pt}_{75}\text{Cu}_{25}$ ,  $\text{Pt}_{50}\text{Cu}_{50}$ ,  $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$  o tloušťce 50 nm vhodných k in situ měření XRD, XRR a XPS. K tomu bylo nejprve potřeba zkalibrovat použitý magnetron (tj. najít vhodnou kombinaci elektrických výkonů použitých magnetronů, aby rostla dobře definovaná vrstva požadované kompozice). Za tímto účelem bylo připraveno několik sérií vzorků, jejichž kompozice byla následně měřena pomocí EDX. Vzorky byly napařovány na silikonové destičky Si(111) v atmosféře argonu o tlaku  $5 \cdot 10^{-1}$  Pa. Výkon na platinovém magnetronu byl držen konstantní ( $P_{\text{Pt}} = 20$  W). V grafu 3.1 je vynesena atomový poměr mědi v závislosti na relativním výkonu magnetronu

$$P_{rel,Cu} = \frac{P_{Cu}}{P_{Pt} + P_{Cu}}. \quad (8)$$

Přímka pak odpovídá přímé úměře 1:1 mezi relativním výkonem a zastoupením mědi ve vzorku.



Graf 3.1: Koncentrace atomů mědi ve vzorcích v závislosti na relativním výkonu magnetronu

Tab. 3.1: Naměřené tloušťky vrstev pro dobu prašení  $t = 14$  min

Vzorek	Tloušťka [nm]
Pt <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub>	31
Pt <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	43
Pt <sub>25</sub> Cu <sub>75</sub>	78

Po zjištění vhodných výkonů bylo nutné kalibrovat rychlost růstu vrstvy. K tomu byly připraveny vzorky k měření schodu v AFM. Na substrát se naněsla kapka laku a po zatvrdnutí byla naprášena vrstva. Kapka laku byla následně stržena a to umožnilo určit tloušťku vrstev z výškového profilu vzorků v AFM. Čas růstu všech vrstev byl volen stejný ( $t = 14$  min). Změřené tloušťky těchto vrstev jsou uvedeny v Tab. 3.1. Za předpokladu rovnoměrné rychlosti růstu vrstev pak byly určeny doby naprašování pro dosažení tlouštěk 50 nm. Výsledné vrstvy byly přeměřeny stejným způsobem a jejich tloušťky se nelišily o více jak 3 nm. Finální parametry naprašování jsou shrnuty v Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Parametry naprašování při přípravě finálních vzorků

Počáteční tlak	$5 \cdot 10^{-4}$ Pa		
Pracovní tlak	$5 \cdot 10^{-1}$ Pa		
Tok argonu	7 sccm		
Vzorek	Pt <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub>	Pt <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	Pt <sub>25</sub> Cu <sub>75</sub>
P <sub>Pt</sub>	20 W	20 W	20 W
P <sub>Cu</sub>	11 W	20 W	35 W
Doba naprašování	22 min 40 s	16 min 20 s	9 min

Vzorky pro měření XRD/XRR byly připraveny na silikonové destičky Si(111), na které byla naprášena tenká vrstva uhlíku. Stejně připravené vzorky se však ukázaly jako nevhodné pro ohřívání při měření XPS. Proto byla připravena další série vzorků, kde byl jako substrát zvolen skelný uhlík (glassy carbon, GC), který je vysoce tepelně odolný.

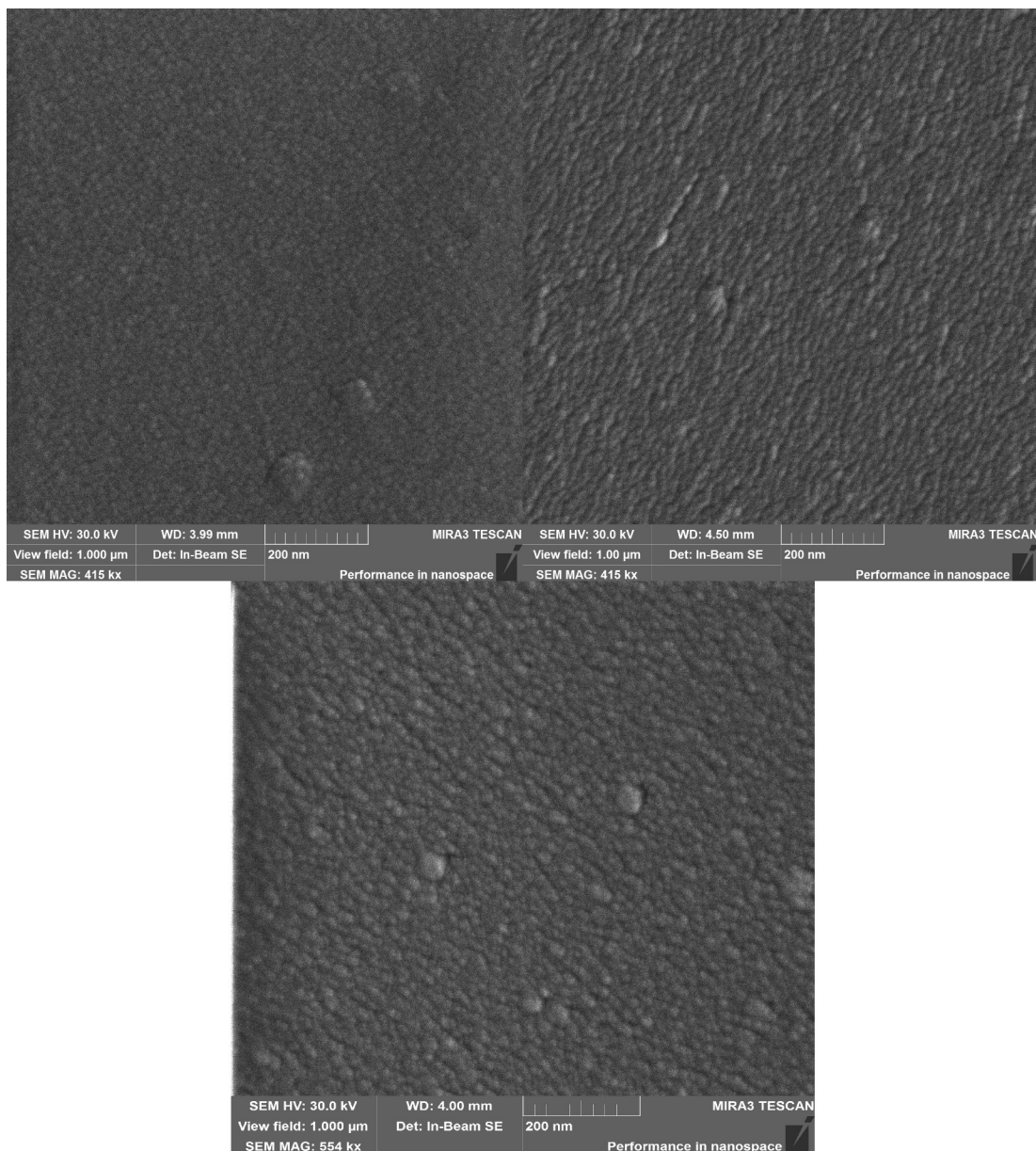
## 3.2 Charakterizace vzorků před žiháním

### 3.2.1 Morfologie

Připravené vzorky byly pozorovány v SEM, pomocí sekundárních elektronů, pro určení morfologie jejich povrchu. Vybrané snímky vzorků se silikonovým substrátem jsou k nahlédnutí v Obr. 3.1 a vzorků připravených na GC v Obr. 3.2. Jak je vidět, morfologie všech vzorků se příliš neliší a převládá zrnitý charakter, typický pro napařované vrstvy. Přesto jsou zde patrné malé rozdíly a občasné iregularity. Ty by však na výsledky dalších měření neměly mít významný vliv.



Obr. 3.1 Snímky povrchu vzorků, napařovaných na silikonový substrát. Pořízeno pomocí SEM. Vlevo nahoře:  $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ , vpravo nahoře:  $\text{Pt}_{50}\text{Cu}_{50}$ , dole:  $\text{Pt}_{75}\text{Cu}_{25}$

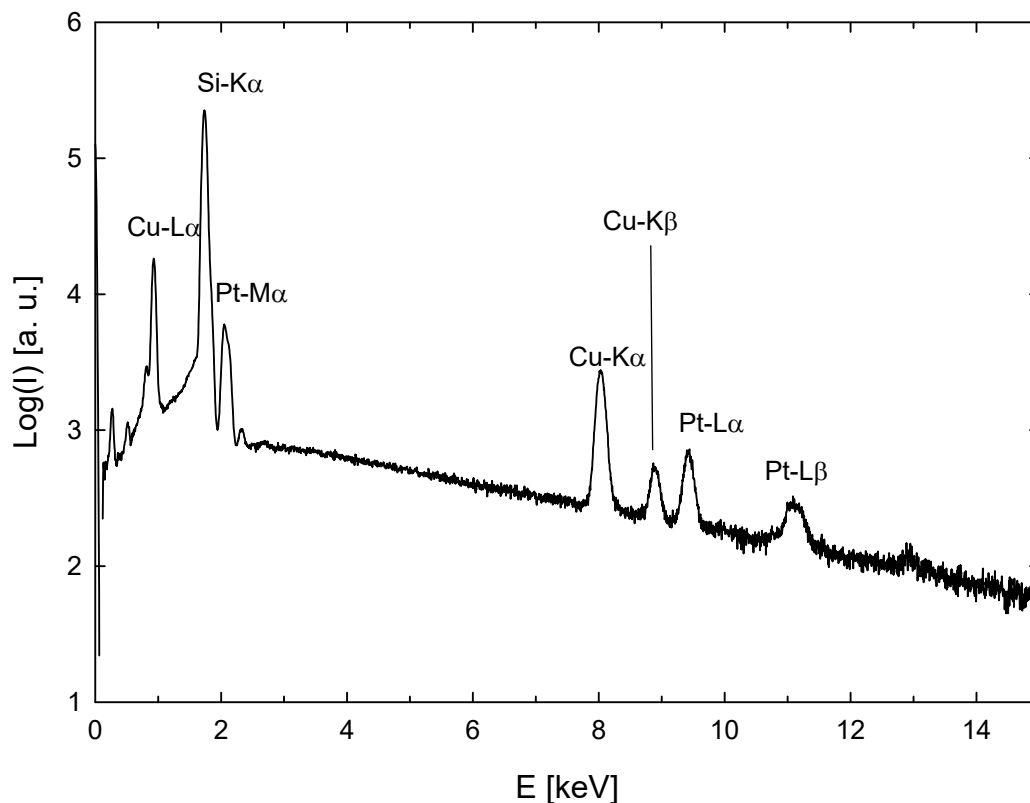


Obr. 3.2 Snímky povrchu vzorků, naprašovaných na glassy carbon. Pořízeno pomocí SEM.

Vlevo nahoře:  $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ , vpravo nahoře:  $\text{Pt}_{50}\text{Cu}_{50}$ , dole:  $\text{Pt}_{75}\text{Cu}_{25}$

### 3.2.2 EDX

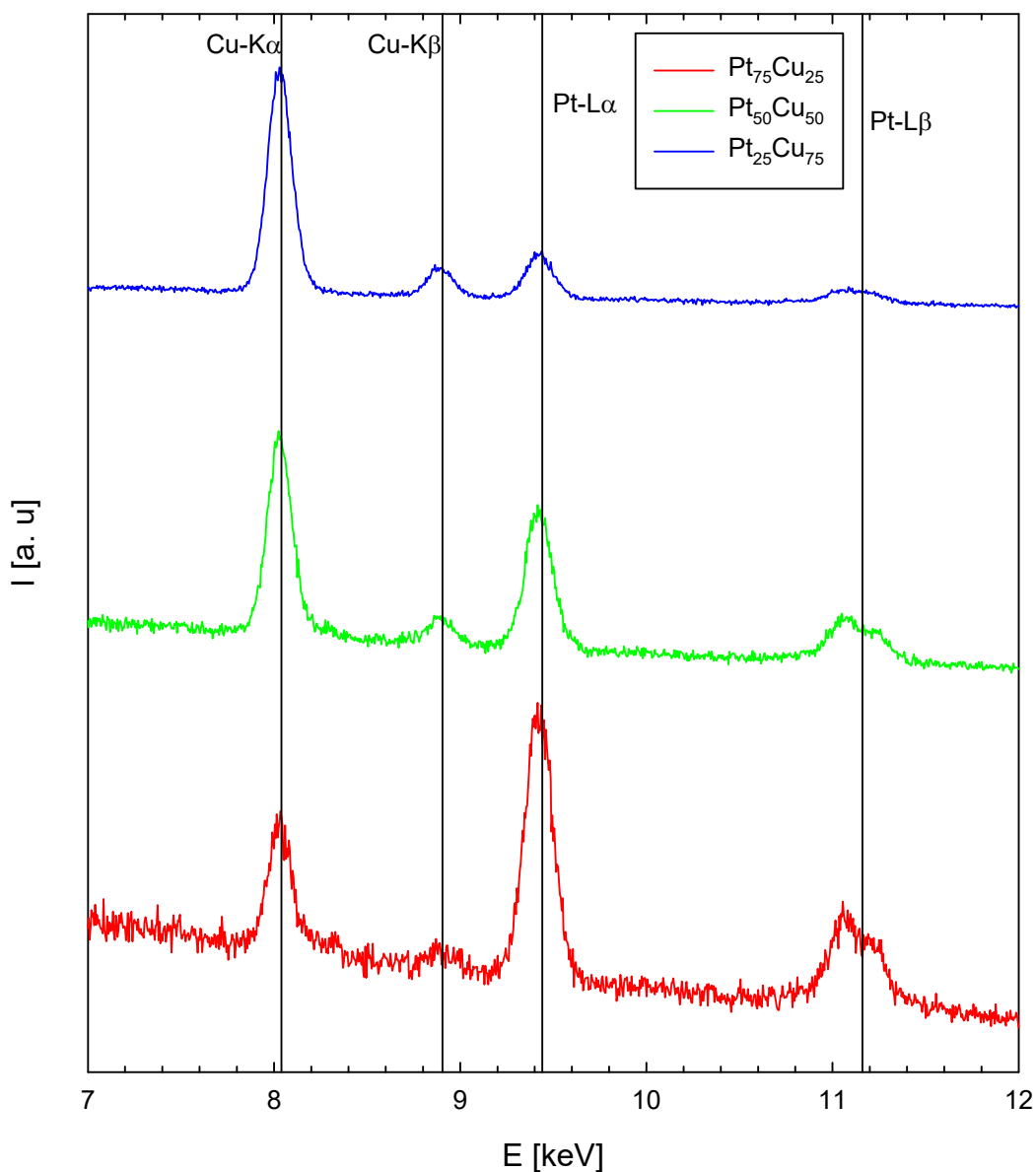
Kompozice vzorků byla ověřována pomocí EDX detektoru, který byl součástí SEM aparatury. Pro měření spektra byla vždy elektronovým mikroskopem skenovaná plocha  $100 \mu\text{m}^2$ . Energie elektronového svazku byla nastavena na 20 keV. Měření probíhalo vždy 1 hodinu. Ke sběru dat a jejich vyhodnocení byl použit program Esprit.



Graf 3.2: Naměřené EDX spektrum pro vzorek  $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$

Jako příklad naměřeného spektra je v grafu 3.2 uvedeno měření ze vzorku  $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ . Vzorek byl vybrán, protože má nejlépe viditelné všechny píky, které byly dále použity ke zjištění kompozice. Nejvýraznější je zde pík od Si-K $\alpha$  ( $E = 1,739 \text{ keV}$ ), tedy od substrátu. Jeho poloha znemožňuje použít píky Cu-L $\alpha$  ( $E = 0,930 \text{ keV}$ ) a Pt-M $\alpha$  ( $E = 2,048 \text{ keV}$ ) pro kvantitativní analýzu. Byly pro ni tedy použity píky Cu-K $\alpha$  ( $E = 8,040 \text{ keV}$ ), Cu-K $\beta$  ( $E = 8,905 \text{ keV}$ ), Pt-L $\alpha$  ( $E = 9,441 \text{ keV}$ ) a Pt-L $\beta$  ( $E = 11,160 \text{ keV}$ ) [20]. V grafu 3.3 jsou tyto píky porovnány pro všechny měřené vzorky. Spektra jsou zde normovaná na největší pík. Z naměřených spekter byly pomocí programu určeny kompozice vzorků. Ty jsou uvedeny v Tab. 3.3. Nejistota

určení koncentrací se pohybuje okolo 2 %. Značnou roli v ní hraje nejednoznačnost odečtu pozadí v EDX spektru. I malé změny vedly ke změně vypočítané koncentrace o 0,5 - 2 %.



Graf 3.3: Porovnání relevantní části EDX spekter vzorků  $Pt_xCu_{1-x}$

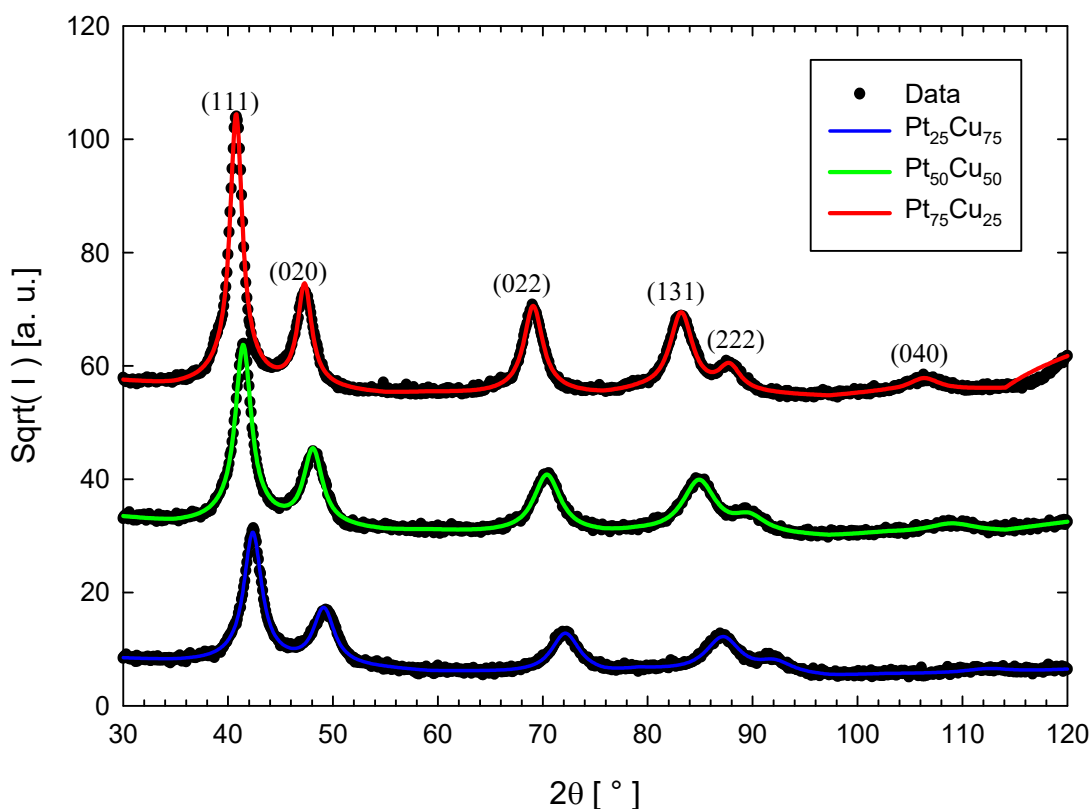
Tab. 3.3: Zjištěné kompozice připravených vzorků pomocí EDX. Zde  $C_{Pt}$  značí koncentraci platiny ve vzorku a to buď hmotnostní, nebo atomovou.

Vzorek	$C_{Pt}$ [wt. %]	$C_{Pt}$ [at. %]
$Pt_{75}Cu_{25}$	91,5	77,9
$Pt_{50}Cu_{50}$	77,4	52,7
$Pt_{25}Cu_{75}$	49,0	23,8



### 3.2.3 Rentgenová difrakce a reflektivita

Pro měření rentgenové difrakce byly použity vzorky naprášené na silikonové destičky s tenkou vrstvou naprášeného uhlíku. Měření probíhalo v konfiguraci Grazing Angle XRD, s úhlem dopadu pevně nastaveným na  $0,65^\circ$ . Naměřená data byla zpracována pomocí poskytnutého skriptu v prostředí MATLAB. Data společně s výslednými fity jsou zobrazeny v grafu 3.4. Z grafu je patrné, že měřené vzorky jsou krystalické a platina s mědí v nich tvoří jednu slitinu. Na krystalinitu vzorků lze usuzovat z jasně zřetelných difrakčních píků. Pokud by měď a platina tvořily oddělené fáze, píky by byly dvojité, což se nepozoruje.



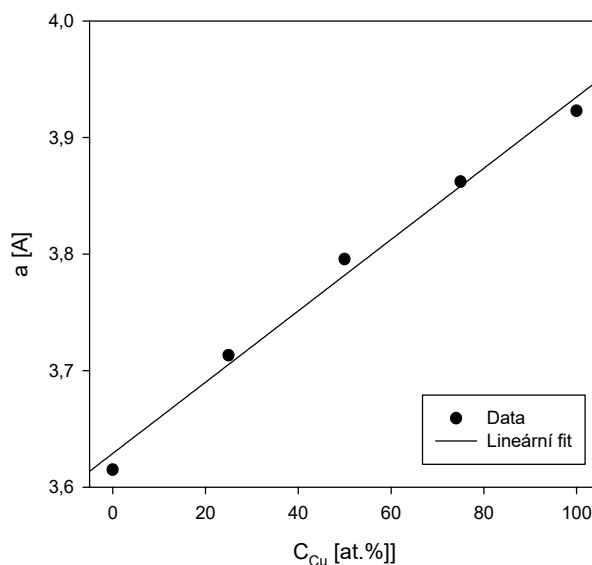
Graf 3.4: Naměřená difrakční spektra vzorků a jejich výsledné fity

Výsledkem fitování jsou určeny mřížové konstanty vzorků,  $a$ , které jsou shrnuty v Tab. 3.4. Stojí za to uvést, že mřížová konstanta čisté platiny je  $a_{\text{Pt}} = 3,923 \text{ \AA}$  a mědi  $a_{\text{Cu}} = 3,615 \text{ \AA}$  [21]. Jak je tedy vidět v grafu 3.5, závislost mřížové konstanty slitiny, na koncentraci mědi, lze v podstatě pokládat za lineární. Dále byly určovány velikosti krystalitů a procento vrstevných chyb ve vzorcích. Bohužel velikost krystalitů

se podařilo zjistit pouze u vzorku Pt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>:  $M = (20 \pm 6)$  nm. Vrstevné chyby se ve všech vzorcích pohybovaly mezi 2 – 3 %.

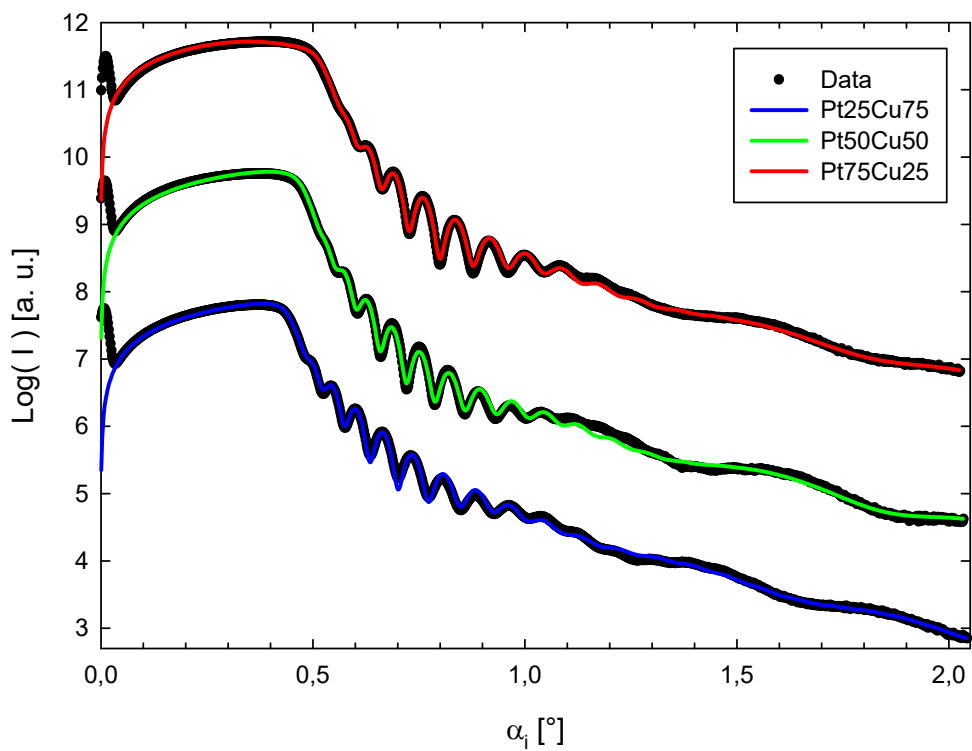
Tab. 3.4: Mřížové parametry vzorků Pt<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>

Vzorek	a [Å]
Pt <sub>25</sub> Cu <sub>75</sub>	3,7132
Pt <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	3,7957
Pt <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub>	3,8622



Graf 3.5: Závislost mřížového parametru na koncentraci mědi

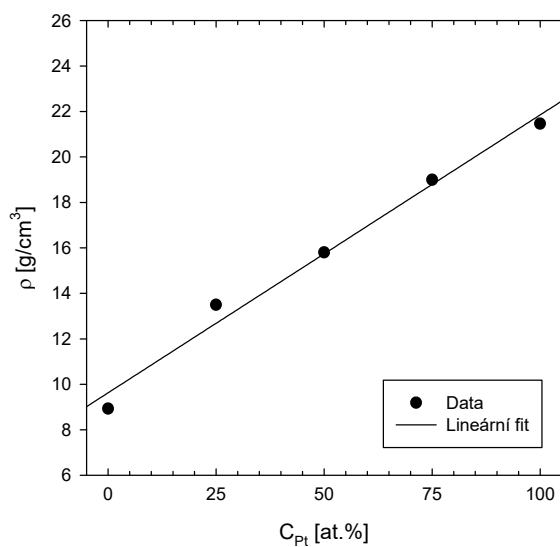
Stejně vzorky byly následně použity pro měření XRR. Data byla zpracována pomocí skriptu v MATLABu. Naměřené průběhy intenzit a výsledné fity jsou vyneseny v grafu 3.6. Z parametrů fitu byly určovány tloušťky přechodové vrstvy PtCu-vzduch –  $t_{surf}$ , čisté PtCu –  $t_{main}$ , celková tloušťka naprašované vrstvy –  $t_{PtCu}$  a tloušťka uhlíkové vrstvy –  $t_c$ . Tloušťky odpovídají měření AFM. Dále byla určena hustota tenkých vrstev  $\rho$  a hrubost rozhraní Pt-Cu vzduch. Tyto hodnoty jsou shrnuty v Tab. 3.5. Hustota čisté platiny je udávána jako  $\rho_{Pt} = 21,462$  g/cm<sup>3</sup> a mědi  $\rho_{Cu} = 8,935$  g/cm<sup>3</sup> [21]. Jak je vidět v grafu 3.7, i zde je zřejmá linearnita mezi poměrem platiny a hustotou, což je očekávatelné. V grafech 3.8 – 3.10 jsou vykresleny spočítané hustotní profily vzorků.



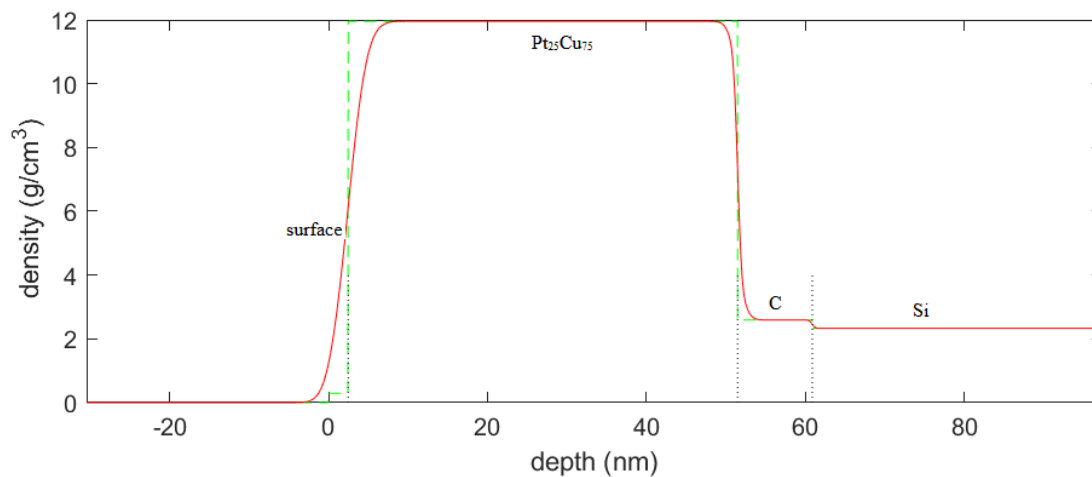
Graf 3.6: Rentgenové reflektivity pro vzorky  $Pt_xCu_{1-x}$

Tab. 3.5: Určené hodnoty tloušek vrstev, hustot a hrubostí rozhraní

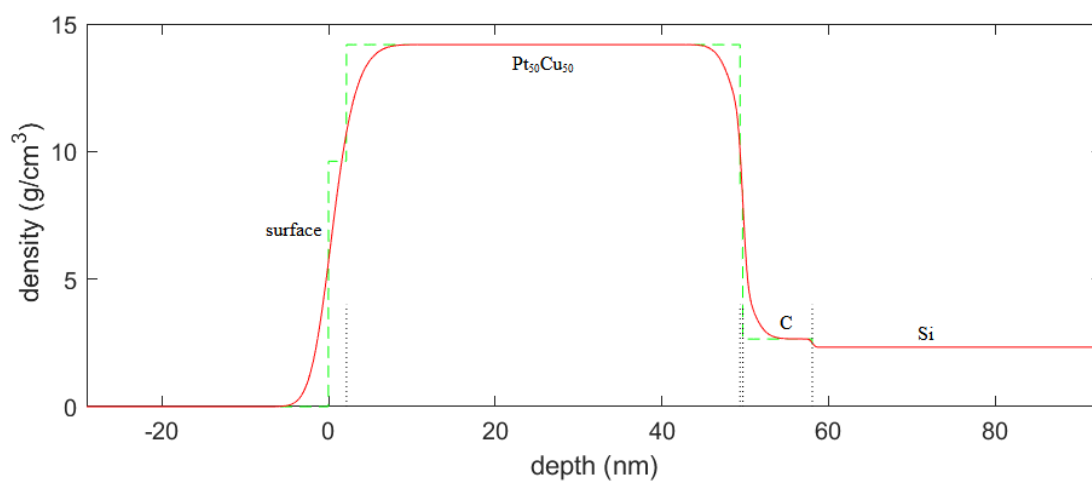
Vzorek	$t_{surf}$ [nm]	$t_{main}$ [nm]	$t_{PtCu}$ [nm]	$t_c$ [nm]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Hrúbost [nm]
Pt <sub>25</sub> Cu <sub>75</sub>	2,5	49,0	51,5	9,4	13,5	1,9
Pt <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	2,2	47,2	49,4	8,3	15,8	2,5
Pt <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub>	6,2	43,9	50,1	8,5	19,0	3,6



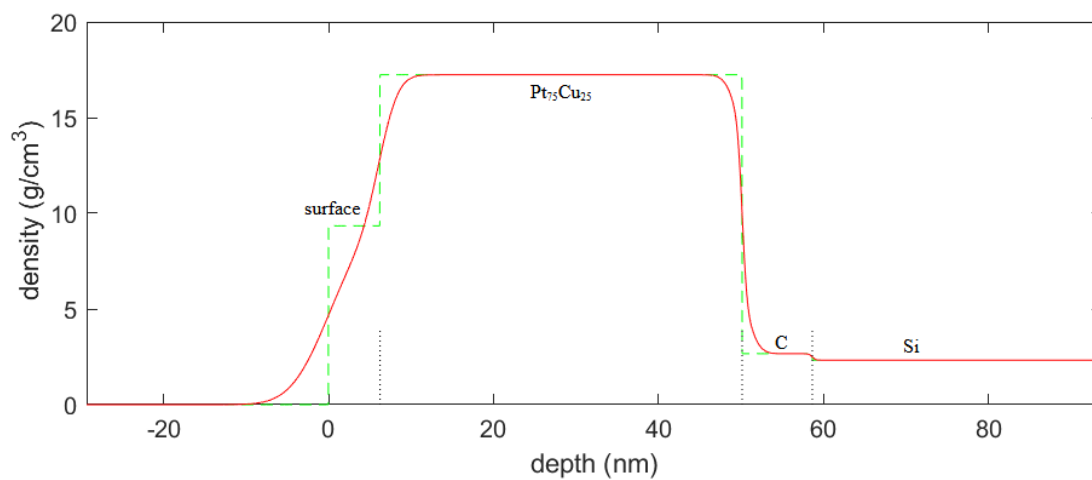
Graf 3.7: Závislost hustoty vrstev  $Pt_xCu_{1-x}$  na koncentraci platiny



Graf 3.8: Hustotní profil vzorku  $Pt_{25}Cu_{75}$



Graf 3.9: Hustotní profil vzorku  $Pt_{50}Cu_{50}$



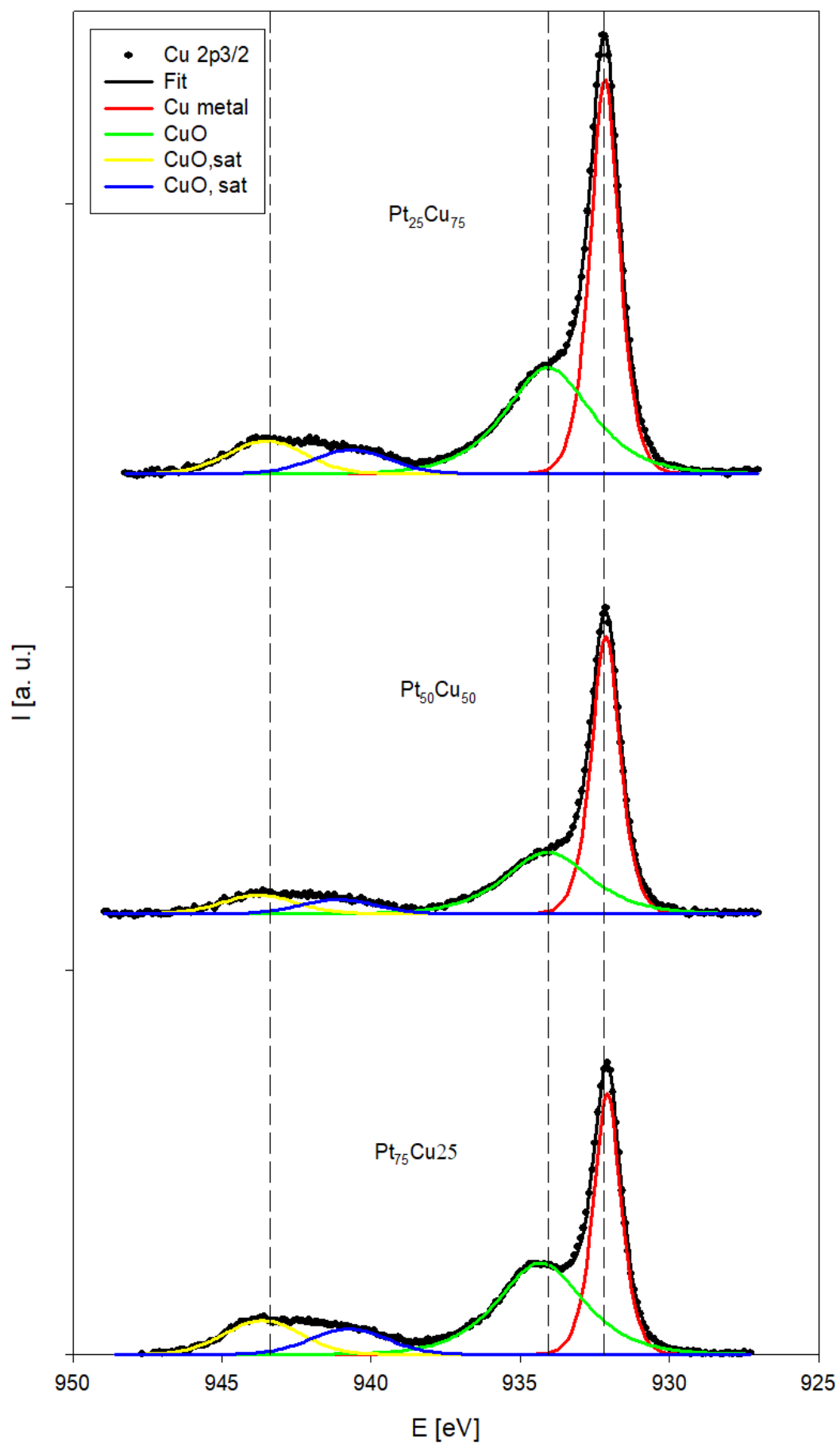
Graf 3.10: Hustotní profil vzorku  $Pt_{75}Cu_{25}$

### 3.2.4 XPS po naprášení

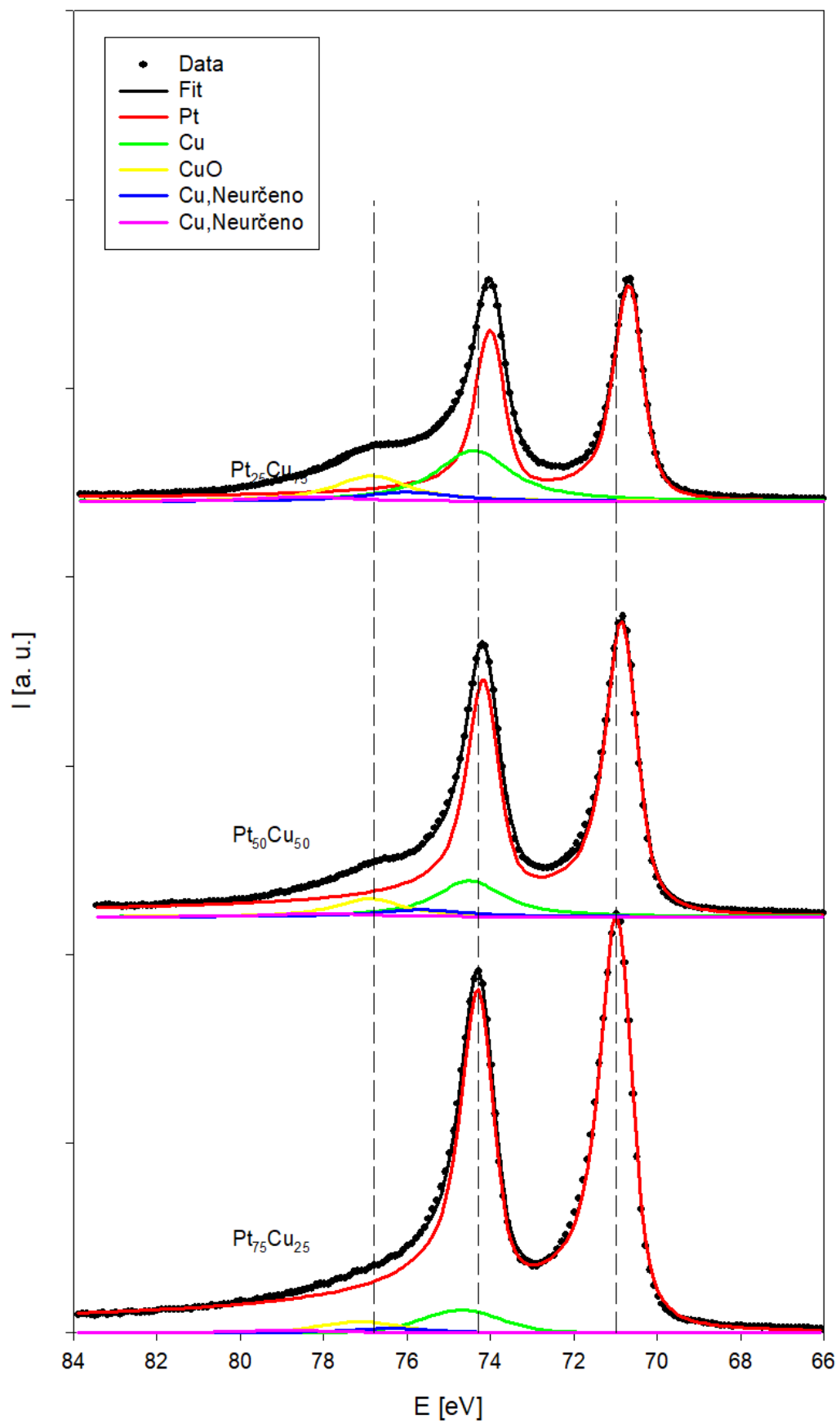
Vzorky naprášené na glassy carbon byly použity pro měření XPS. Měřeny byly energie orbitalů Cu2p, Pt4f a Cu3p. Cu2p bylo použito pro charakterizaci vzorků po naprášení, zatímco Cu3p bylo použito při určování kompozic v další kapitole. Důvodem je, že Pt4f a Cu3p mají podobné energie. To sice ztěžuje fitování spekter, ale umožňuje to sběr dat ze stejné oblasti pod povrchem vzorku. To je potřeba pro přesné určení kompozice vzorků (eliminace vlivu nehomogenity). V grafu 3.11 je změřené spektrum Cu2p a jeho dekonstrukce na přispívající píky. Jednotlivé píky byly identifikovány pomocí online databáze NIST [22]. Z nich byla ve vzorku identifikována kovová měď a oxid mědi CuO. Graf 3.12 obsahuje naměřená spektra z orbitalů Pt4f a Cu3p při pokojové teplotě. Je v něm patrný posun spekter platiny směrem k nižším energiím se vzrůstajícím poměrem mědi. To je způsobeno tvorbou slitiny s atomy mědi. Z poměrů ploch pod píky od mědi a platiny byla určena povrchová kompozice vzorků (viz. Tab. 3.6). Takto určená kompozice se neshoduje s daty z EDX. Na vině je povrchová oxidace. Měď reaguje s kyslíkem více, než platina, a je tak "vytahávána" na povrch.

Tab. 3.6: Povrchová kompozice vzorků, určená pomocí XPS

Vzorek	$C_{Pt,surf}$ [at. %]
Pt <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub>	69,97
Pt <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	45,18
Pt <sub>25</sub> Cu <sub>75</sub>	17,35



Graf 3.11: Spektra Cu2p pro vzorky Pt<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> při pokojové teplotě



Graf 3.12: Spektra orbitalů Pt4f a Cu3p vzorků  $Pt_xCu_{1-x}$  při pokojové teplotě

### 3.3 In-situ XPS během žíhání

Měření XPS probíhalo ve vakuu na přístroji EnviroESCA. Ten umožňoval zahřívání vzorků. Postup měření byl následující: Nejprve byl vzorek změřen při pokojové teplotě (viz. výsledky v minulé kapitole). Poté byl zahřán na teplotu 100 °C a při konstantní teplotě udržován po dobu 30 minut. Vzorek následně zchladl (samovolně) na pokojovou teplotu a bylo měřeno jeho XPS spektrum. Stejný postup byl opakován i pro teploty 200 °C, 300 °C, 400 °C a 500 °C.

V grafech 3.13-3.15 jsou uvedeny celkové profily spekter Pt4f+Cu3p v závislosti na teplotě. Jejich kompoziční píky jsou znázorněny v grafech 3.16 – 3.18. Z ploch pod těmito píky byly určeny kompozice vzorku během žíhání. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 3.7 a graficky zpracovány v Grafu 3.19.

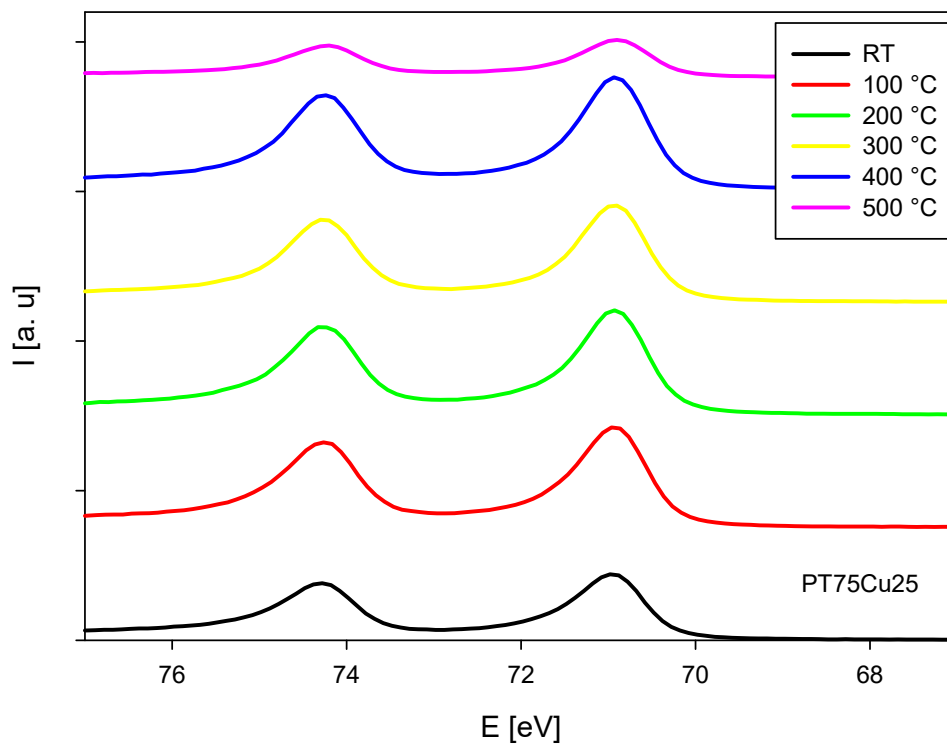
Během žíhání na teplotě 500 °C došlo ke zničení vzorků. Je to patrné i na XPS spektrech pro tuto teplotu. Bližší zkoumání pomocí SEM odhalilo, že se tenká vrstva "zpekla" do clusterů a tudíž výrazně klesla plocha pokrytá sledovanými prvky. Proto jsou také výsledné koncentrace uváděny jen po žíhání při 400 °C.

Tab. 3.7: Koncentrace platiny v povrchové vrstvě vzorků v závislosti na teplotě žíhání

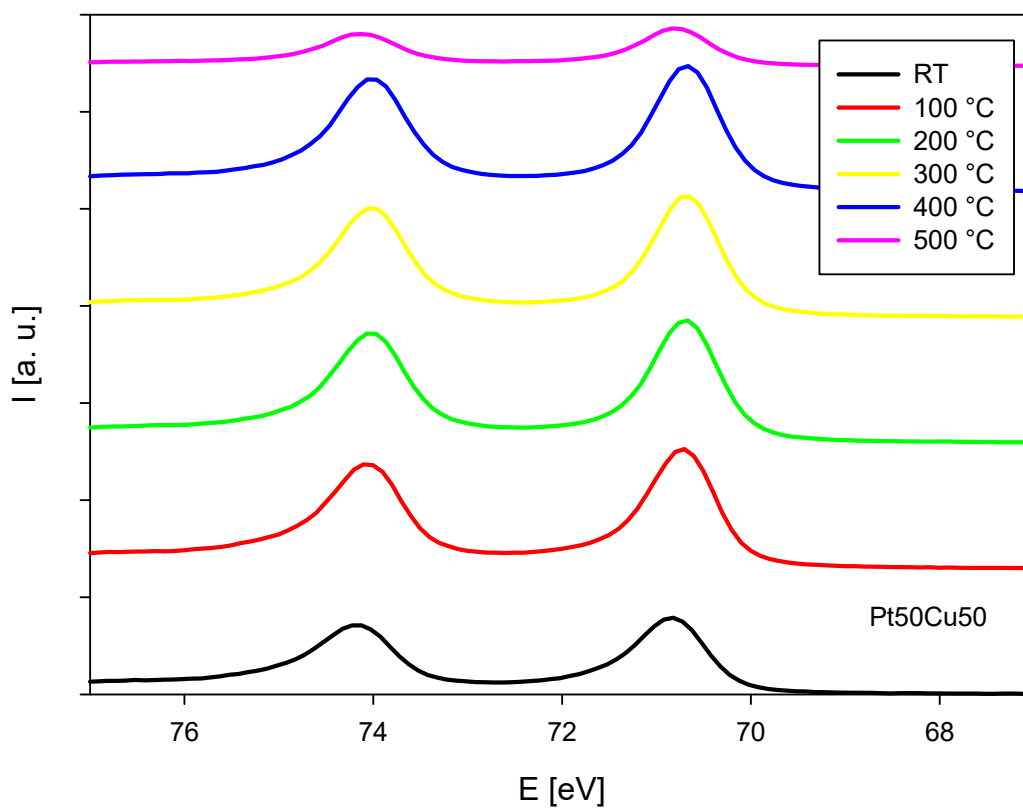
Vzorek	Teplota	C <sub>Pt</sub> [at. %]
Pt75Cu25	25 °C	69,97
	100 °C	79,71
	200 °C	82,07
	300 °C	82,53
	400 °C	85,85
Pt50Cu50	25 °C	45,18
	100 °C	44,47
	200 °C	39,34
	300 °C	37,99
	400 °C	37,96
Pt25Cu75	25 °C	17,34
	100 °C	17,94
	200 °C	17,71
	300 °C	17,44
	400 °C	17,99

Jak je vidět, chování vzorků není monotónní, ani lehce vysvětlitelné. Příčinu, proč platina segreguje pouze ve vzorku Pt<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>, se nepodařilo zjistit a je to tedy možným předmětem dalšího výzkumu.

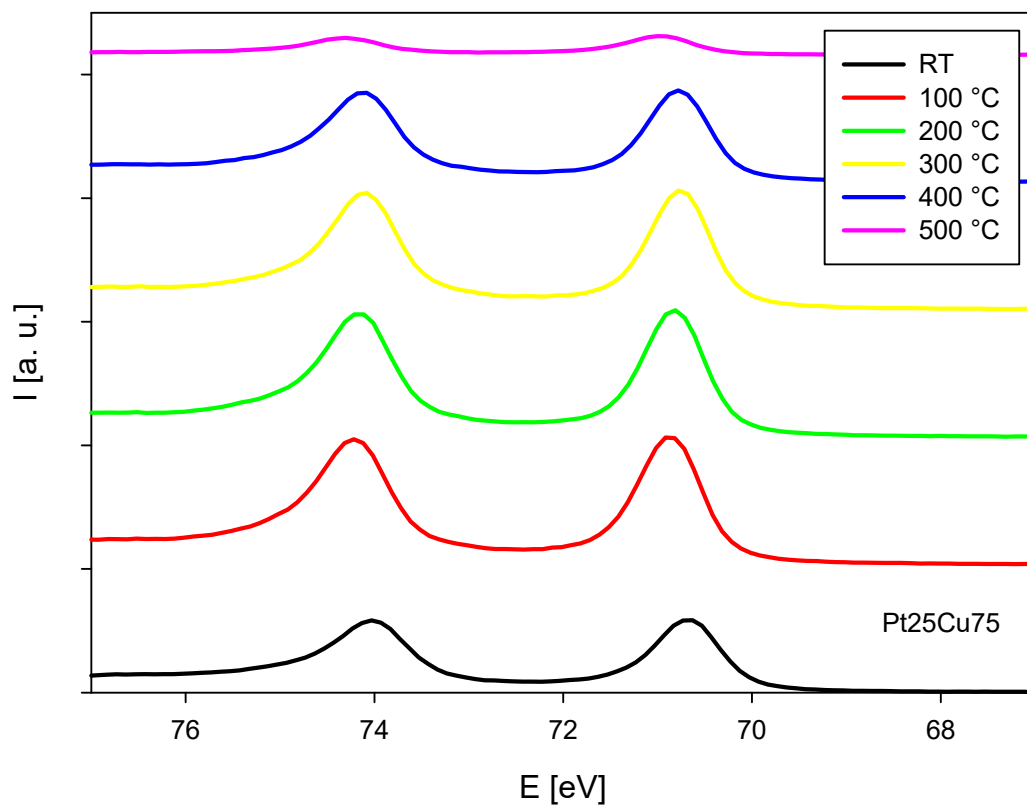




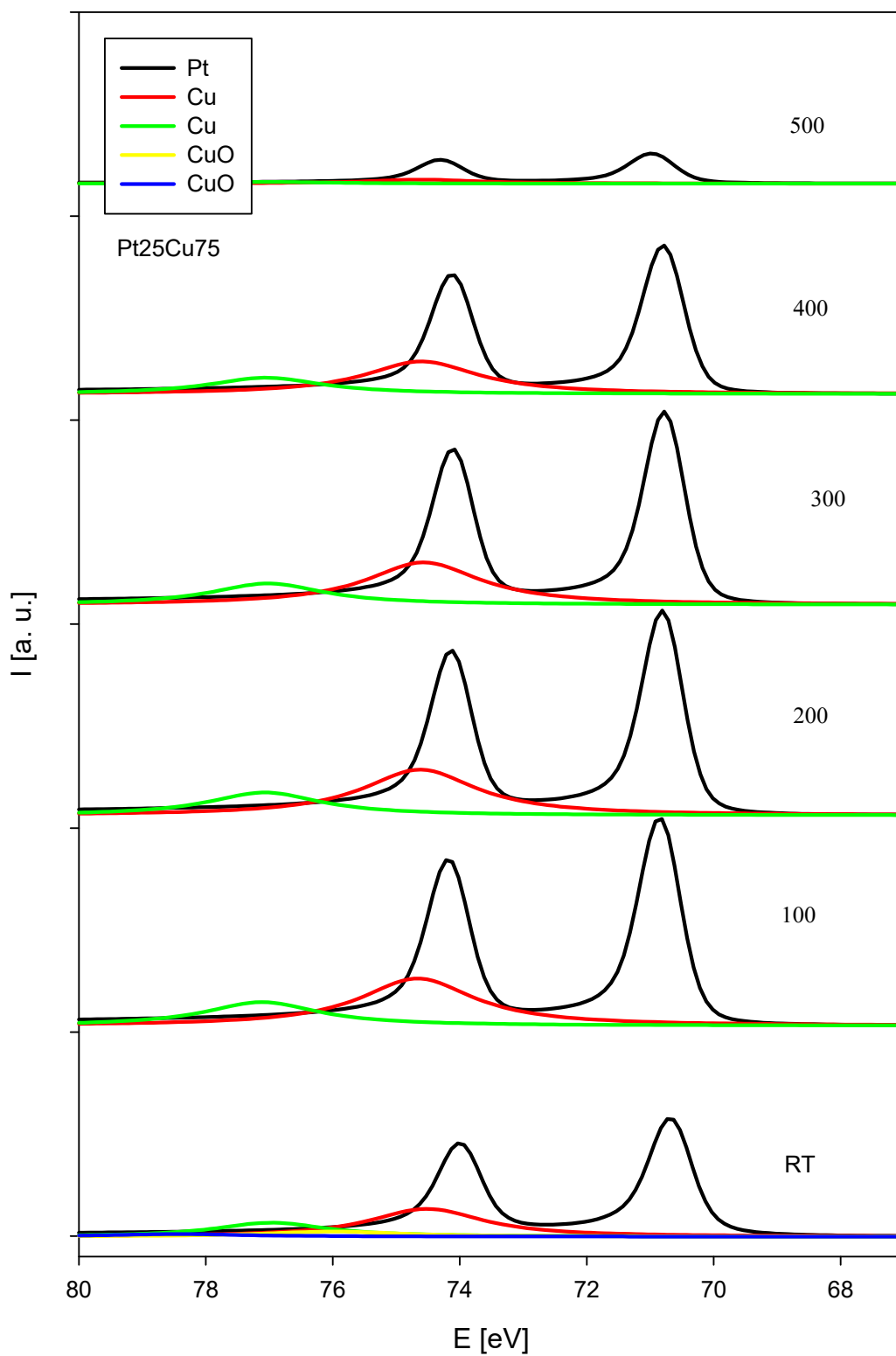
Graf 3.13: Celkové naměřené spektrum orbitalů Pt4f+Cu3p ve vzorku Pt<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>, měřeno od pokojové teploty po 500 °C



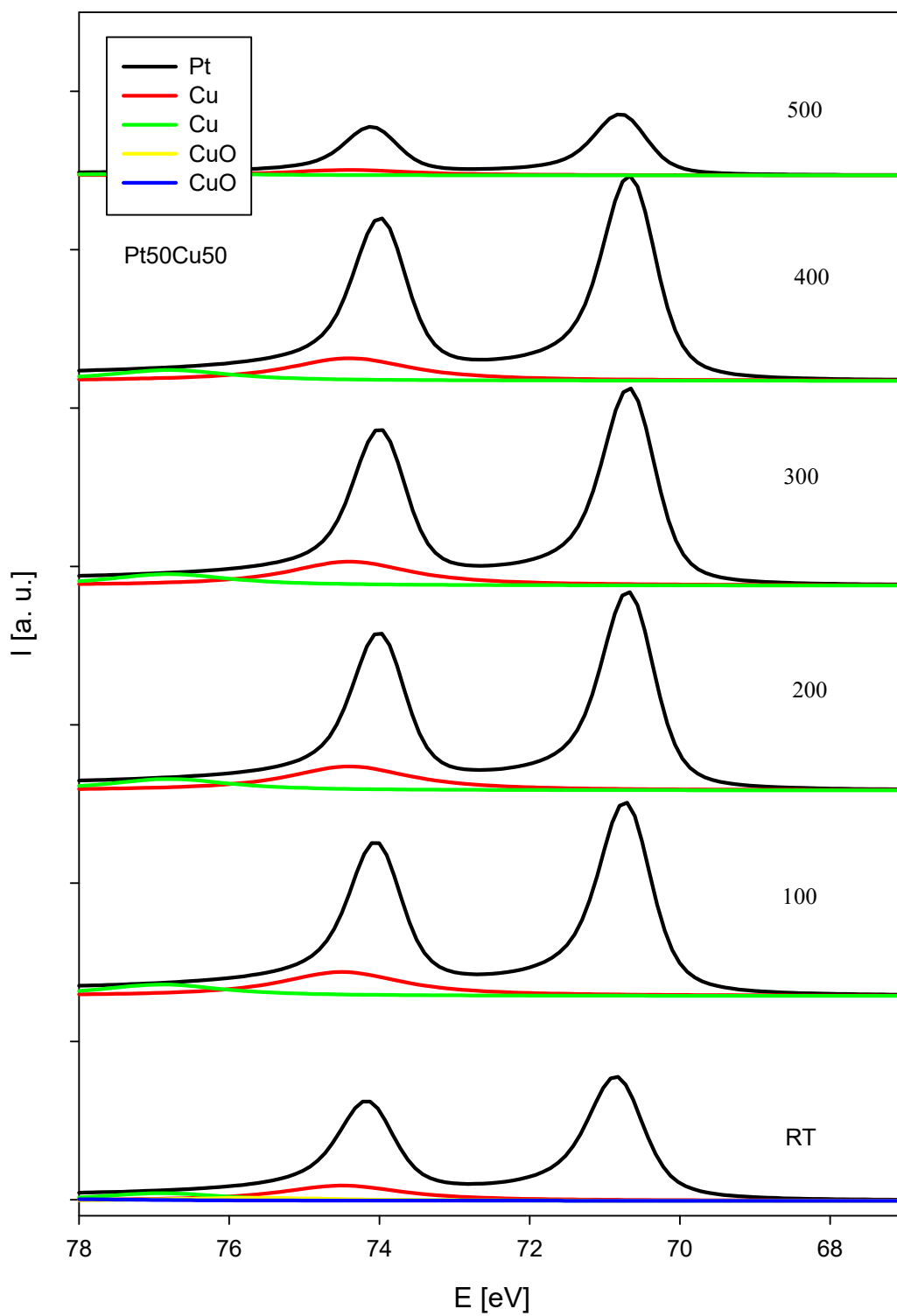
Graf 3.14: Celkové naměřené spektrum orbitalů Pt4f+Cu3p ve vzorku Pt<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>, měřeno od pokojové teploty po 500 °C



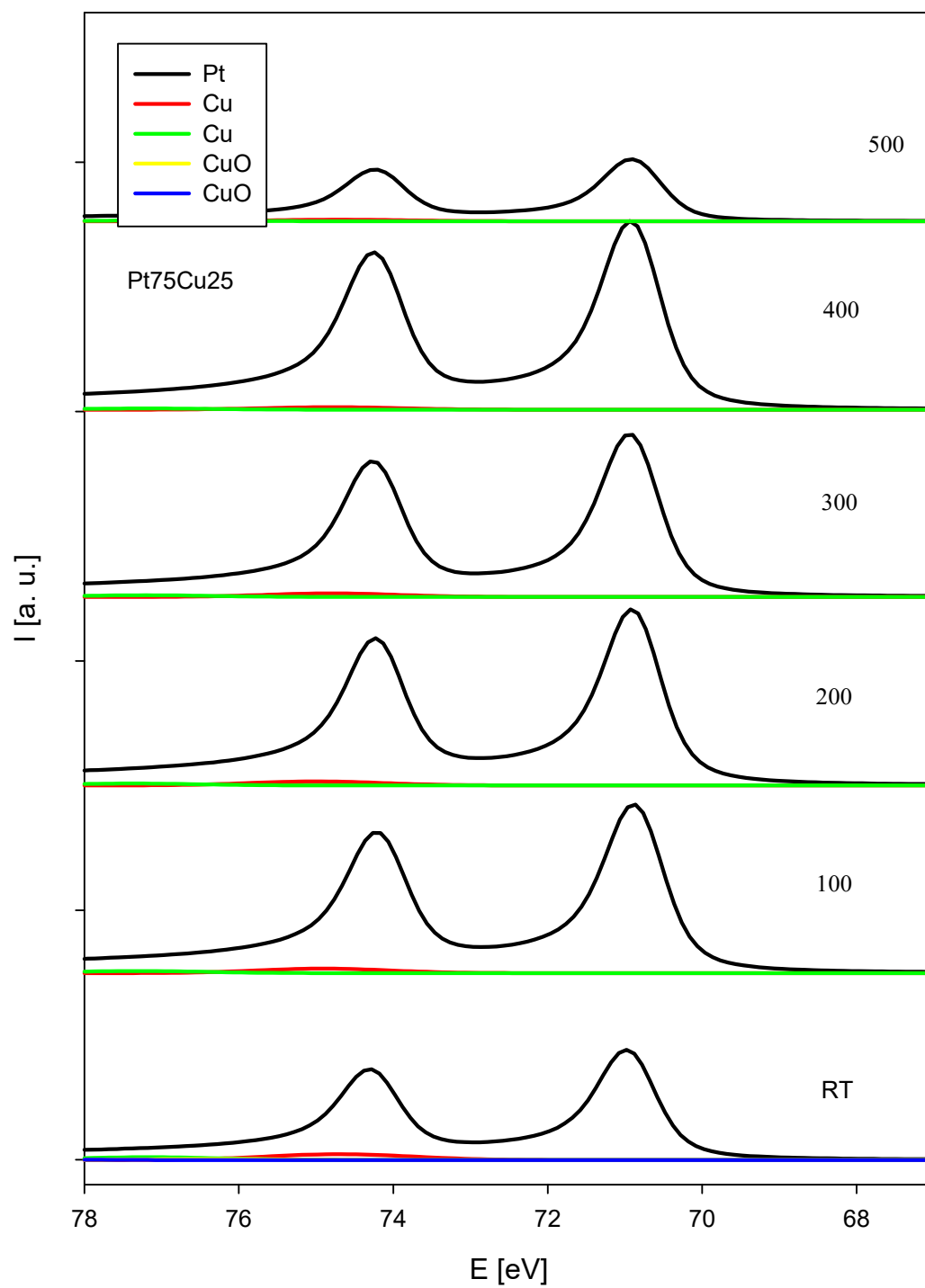
Graf 3.15: Celkové naměřené spektrum orbitalů Pt4f+Cu3p ve vzorku Pt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>, měřeno od pokojové teploty po 500 °C



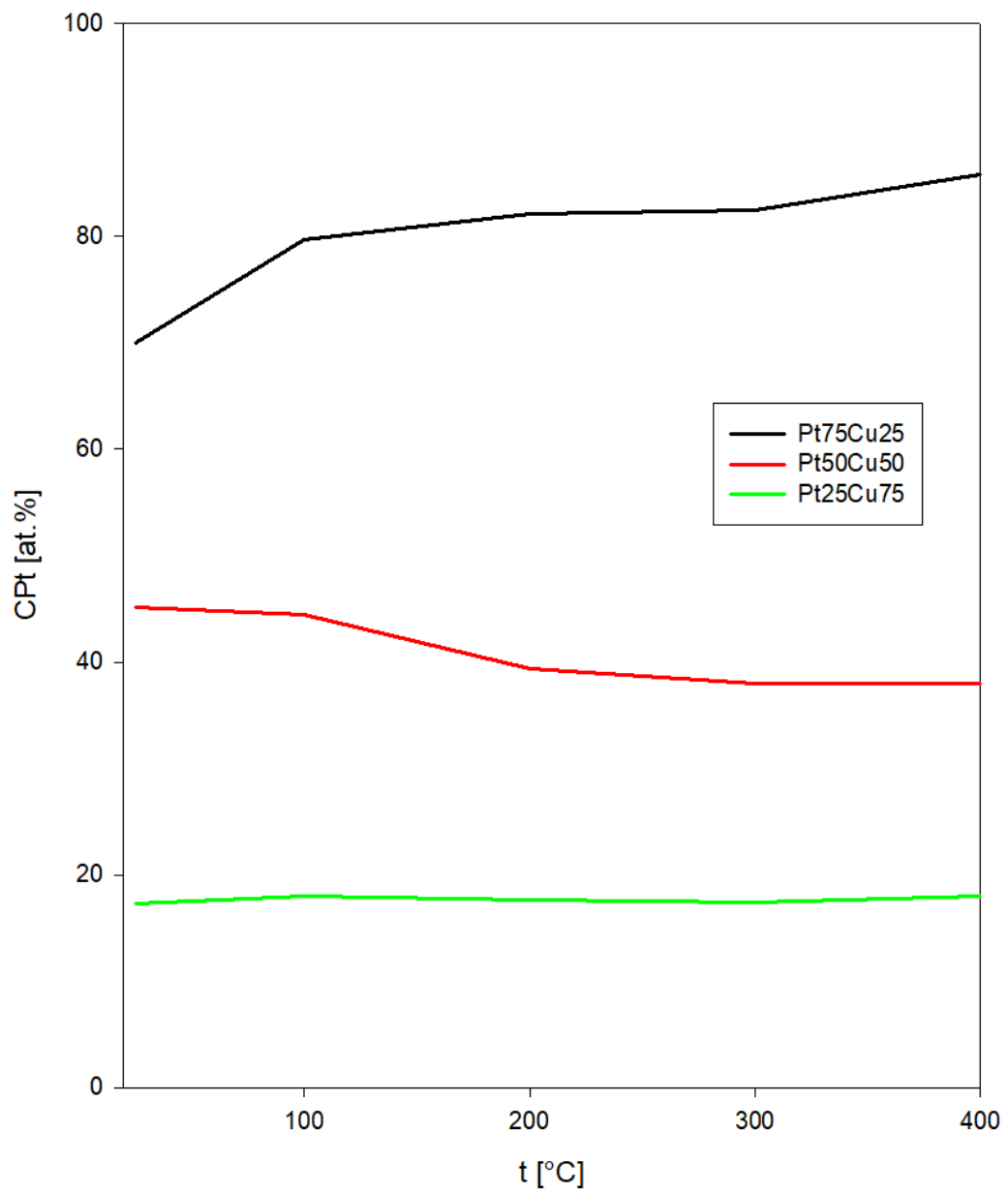
Graf 3.16: Píky mědi a platiny tvořící změřené XPS spektrum vzorku Pt25Cu75



Graf 3.17: Píky mědi a platiny tvořící změřené XPS spektrum vzorku Pt50Cu50



Graf 3.18: Píky mědi a platiny tvořící změřené XPS spektrum vzorku Pt75Cu25



Graf. 3.19: Závislost povrchové koncentrace platiny na teplotě žíhání vzorků

## 4. Závěr

Nejprve byly připraveny vzorky pro kalibraci magnetronového naprašování. S pomocí EDX a AFM byly zjištěny potřebné parametry a naprášeny finální vzorky. Výsledkem byly vzorky Pt<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>, Pt<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> a Pt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub> o tloušťkách 50 nm. Chemické složení bylo ověřeno pomocí XPS a tloušťky pomocí XRR. Morfologie vzorků byla kontrolována pomocí SEM. Pomocí XRD bylo zjištěno, že vzorky tvoří slitinu s krystalovou strukturou a určeny mřížové parametry a velikosti krystalitů. Zároveň byly znovu ověřeny poměry atomů mědi a platiny ve vzorcích.

Dále byla změřena XPS spektra vzorků, vždy po 30ti minutovém žíhání při teplotách 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C a 500 °C. Teplota 500 °C bohužel poničila připravené vzorky, a tak nemohla být provedena kontrola morfologie a další měření po žíhání. Ze změřených spekter byly určeny povrchové koncentrace platiny ve vzorcích v závislosti na teplotě žíhání a zjištěno, že skutečně dochází k segregaci. Situace však není tak jednoduchá, jak se očekávalo. Zatímco ve vzorcích Pt<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub> došlo k obohacení platiny na povrchu, v Pt<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> naopak povrchové platiny ubylo. Vzorek Pt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub> pak své povrchové složení prakticky neměnil.

Chování vzorků se mi nepodařilo uspokojivě vysvětlit a nezbývalo by, než hádat. Otázka tohoto složitého chování by stála za širší návazný výzkum.

# Literatura

[1] P. Serp a J. L. Figueredo. Fuel Cell Handbook. 7. Edition. Morgantown, West Virginia: EGG Technical Services, 2004.

[2] Internal Combustion engine. Wikipedia. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Internal\\_combustion\\_engine](https://en.wikipedia.org/wiki/Internal_combustion_engine)

[3] Stephens, I.E., Bondarenko, A.S., Grønbjerg, U., Rossmeisl, J., & Chorkendorff, I. (2012). Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. Energy and Environmental Science, 5, 6744-6762.

[4] Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode

J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson. The Journal of Physical Chemistry B 2004 108 (46), 17886-17892

DOI: 10.1021/jp047349j

[5] Greeley, J., Stephens, I., Bondarenko, A. et al. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. Nature Chem 1, 552–556 (2009). <https://doi.org/10.1038/nchem.367>

[6] Liao, H., Fisher, A.C., & Xu, Z.J. (2015). Surface Segregation in Bimetallic Nanoparticles: A Critical Issue in Electrocatalyst Engineering. Small, 11 27, 3221-46 .

[7] Advantages and Disadvantages of Magnetron Sputtering Technology. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [aemdeposition.com/blog/advantages-and-disadvantages-of-magnetron-sputtering-technology.html](http://aemdeposition.com/blog/advantages-and-disadvantages-of-magnetron-sputtering-technology.html)

[8] Magnetron sputtering principle. KFPP MFF UK. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/magsputt-principles](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/magsputt-principles)

[9] An Overview of Magnetron Sputtering. STANFORD Advanced Materials. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [sputtertargets.net/blog/an-overview-of-magnetron-sputtering.html](http://sputtertargets.net/blog/an-overview-of-magnetron-sputtering.html)

[10] Scanning Electron Microscopy. MYSCOPE Microscopy Training. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [https://myscope.training/pdf/MyScope\\_SEM.pdf](https://myscope.training/pdf/MyScope_SEM.pdf)

[11] SEM: Imaging with Secondary Electrons. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [www.microscopy.ethz.ch/se.htm](http://www.microscopy.ethz.ch/se.htm)

[12] Energy Dispersive Spectroscopy. MYSCOPE Microscopy Training. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [myscope.training/pdf/MyScope\\_EDS.pdf](http://myscope.training/pdf/MyScope_EDS.pdf)

[13] Energy Dispersive X-ray spectroscopy. Wikipedia. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive\\_X-ray\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy)

[14] Scanning Probe & Atomic Force Microscopy. MYSCOPE Microscopy Training. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [myscope.training/pdf/MyScope\\_SPM.pdf](http://myscope.training/pdf/MyScope_SPM.pdf)



- [15] J.M.Walls, R.Smith, Surface Science Techniques, Loughborough University of Technology, Leicestershire, UK. Pergamon 1994 ISBN 0 08 042148 2
- [16] Jolm F. Moulder, William F. Stickle, Peter E.'Sobol, Kennetlf D. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [17] X-ray Diffraction. MYSCOPE Microscopy Training. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [https://myscope.training/pdf/MyScope\\_XRD.pdf](https://myscope.training/pdf/MyScope_XRD.pdf)
- [18] X-Ray crystallography. Wikipedia. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_crystallography](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography)
- [19] Introduction to X-ray Diffraction. IAMM Diffraction Facility. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: <https://youtu.be/n5qZMgOnsAs>
- [20] X-Ray Data Booklet. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [https://xdb.lbl.gov/Section1/Table\\_1-2.pdf](https://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-2.pdf)
- [21] X0h Online XRD database. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: [https://x-server.gmca.aps.anl.gov/cgi/www\\_form.exe?template=x0h\\_form.htm](https://x-server.gmca.aps.anl.gov/cgi/www_form.exe?template=x0h_form.htm)
- [22] IST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. [Online, citace: 20.7.2023] Dostupné z: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>