

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: Fyzika

## Určování atomární struktury povrchů pomocí rozptylu iontů

**Matyas Výhonský**  
**Zlínský kraj**



**Zlín, 2022**

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: Fyzika

## Určování atomární struktury povrchů pomocí rozptylu iontů

## Determining the atomic structure of surfaces by ion scattering

**Autor:** Matyas Výhonský

**Škola:** Gymnázium Zlín – Lesní čtvrť, Lesní čtvrť III 1364,  
760 01 Zlín

**Kraj:** Zlínský kraj

**Konzultant:** doc. Mgr. Josef Mysliveček, Ph.D., MFF UK, Praha

Zlín, 2022

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů.

Ve Zlíně dne 28.2.2022 .....

Matyas Výhonský

## Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat panu doc. Josefu Myslivečkovi za seznámení se základy fyziky povrchů, čas věnovaný konzultacím a veškerou další pomoc. Za seznámení s metodou iontové spektroskopie, pomoc při provádění experimentu a zpracování dat patří mé poděkování také doc. Viktoru Johánkovi.

Dále bych chtěl poděkovat Katedře fyziky povrchu a plazmatu MFF UK, především vedoucímu katedry doc. RNDr. Jiřímu Pavlů, Ph.D. za zprostředkování letní stáže v laboratořích katedry.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat studentům Pankajovi Samalovi a Vitalii Uvarovovi za asistenci s přípravou vzorků a dalším lidem, kteří mě v průběhu práce podpořili.

## Anotace

V rámci této práce bylo studováno atomární uspořádání povrchů Ir a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pomocí metody ISS a jeho případná změna po expozici vodou. Pro interpretaci experimentálních dat byl vytvořen geometrický model rozptylu iontů, který umožňuje grafickou metodou určit průběh rozptylu iontů na známé atomární struktuře. Důležitou vlastností počítačového modelu je jeho univerzálnost, díky které je možné jej aplikovat na různé povrchy.

Pro určení atomárního uspořádání byl proveden improvizovaný experiment rozptylu iontů na površích Ir (110) ( $5 \times 1$ ) a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111). Čisté povrchy byly charakterizovány ve vakuu metodou rozptylu nízkoenergetických iontů, konkrétně variantou impact-collision (ICISS), a metodou nízkoenergetické elektronové difrakce (LEED). Povrch  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) byl charakterizován i po depozici molekul vody. Získaná experimentální data byla následně porovnána s výsledky modelu.

Při srovnání výsledku modelu s experimentálními daty z literatury se model chová očekávaně. Podobně je shody dosaženo v případě experimentu na povrchu Ir (110) ( $5 \times 1$ ). Pro simulaci situace po adsorpci vody na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) byly vytvořeny tři předpokládané varianty umístění molekul vody na povrchu. Ukazuje se, že výsledky modelu pro jednotlivé varianty jsou velmi podobné a pro výběr konkrétní varianty by bylo potřeba provést optimalizovaný experiment. To vyplývá převážně z odlišné geometrie experimentální iontové spektroskopie v porovnání s modelem.

## Klíčová slova

model iontové spektroskopie, oxid kobaltnato-kobaltitý, depozice vody, orientace domén, impact collision ISS.

## **Annotation**

In this work, the atomic arrangement of Ir and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  surfaces was studied using the ISS method and its possible change after water exposure. To interpret the experimental data, a geometric model of ion scattering was developed, which allows to determine the scattering pattern of ions on a known atomic structure by a graphical method. An important feature of the computer model is its versatility, which makes it possible to apply it to different surfaces.

An improvised experiment of ion scattering on Ir (110) (5x1) and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) surfaces was realized in this work for determination of atomic arrangement. The clean surfaces were characterized in vacuum by the low-energy ion scattering method, specifically the impact-collision (ICISS) variant, and the low-energy electron diffraction (LEED) method. The surface of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) was also characterized after the deposition of water molecules. The obtained experimental data were then compared with the model results.

When comparing the model result with experimental data from the literature, the model acts as expected. Similar matching is achieved in the case of the experiment on the surface of Ir (110) (5x1). To simulate the situation after the adsorption of water on the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) surface, three predicted variations of the location of water molecules on the surface were made. It turns out that the model results for each variant are very similar and an optimized experiment would be needed to select a concrete variant. This mainly comes from the different geometry of the experimental ion spectroscopy compared to the model.

## **Keywords**

Model of ion spectroscopy, cobalt (II, III) oxide, water exposure, domain orientation, impact collision ISS



## Obsah

1	Úvod.....	7
2	Povrch pevné látky.....	8
3	Experimentální zařízení a metody.....	10
3.1	ICISS (impact-collision ion scattering spectroscopy) .....	10
3.2	Nízkoenergetická elektronová difrakce LEED .....	13
4	Počítačová simulace .....	15
4.1	Stínící kužel a jeho výpočet.....	15
4.2	Atomová mříž a umístění stínících kuželů .....	17
4.3	Simulace otáčení vzorku a umístění kamery .....	19
4.4	Orientace vzorku.....	20
5	Porovnání s daty.....	21
5.1	Rozptyl iontů na povrchu Cu (110) .....	21
5.2	Rozptyl iontů na povrchu Ir (110) .....	23
6	Laboratorní experiment.....	25
6.1	Charakterizace povrchu Iridia (100) (5x1) .....	26
6.2	Příprava vzorku Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (111) na substrátu Ir (100) .....	30
6.3	Charakterizace povrchu Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (111) .....	30
7	Závěr .....	33
8	Použitá literatura .....	34
9	Seznam obrázků .....	36
10	Přílohy.....	38
10.1	Script pro vytvoření scény .....	38
10.2	Videa - simulace rozptylu iontů .....	38

# 1 ÚVOD

V rámci přechodu společnosti k obnovitelným zdrojům elektrické energie vyvstává problém se stabilitou produkce elektřiny. Jedním z diskutovaných řešení je ukládání přebytečné energie prostřednictvím elektrolýzy vody a následné spálení vzniklého vodíku při poklesu produkce z obnovitelných zdrojů. Nevýhodou je, že účinnost výroby vodíku touto metodou je přibližně 80 % [1, 2]. Takto vzniklý vodík je možné použít jako palivo formou palivových článků, jejichž účinnost dosahuje 40–60 % [1, 3]. Při započtení výroby a komprese vodíku odpovídá celková účinnost asi 25–40 %. Zvýšení účinnosti elektrolýzy vody a výroby elektřiny v palivovém článku se dá zajistit použitím vhodných katalyzátorů [4].

V současné době je nejlepším katalyzátorem elektrolýzy vody platina [1, 4], ale z důvodu její vysoké ceny se hledají alternativní katalyzátory. Pro zkoumání potenciálních katalyzátorů je nutné získat informaci o tom, jestli na povrchu dochází k chemickým reakcím, popřípadě určit k jakým. Pro pochopení povrchových chemických reakcí je důležité věnovat se struktuře a uspořádání povrchových atomů a umístění interagujících částic na povrchu. V této práci jsem se snažil určit geometrii, v jaké nasedají molekuly vody na povrch  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Oxid kobaltno-kobaltitý byl vybrán, jelikož kobalt i jeho oxidy mají pro elektrolýzu vody vhodné katalytické vlastnosti [4]. Přestože kobalt a jeho sloučeniny nejsou nejlepším katalyzátorem, na rozdíl od jiných kovů (Pt, Pd, Ir, Ag) a sloučenin (IrO/SrIrO) se jedná o materiály levné a dostupné.

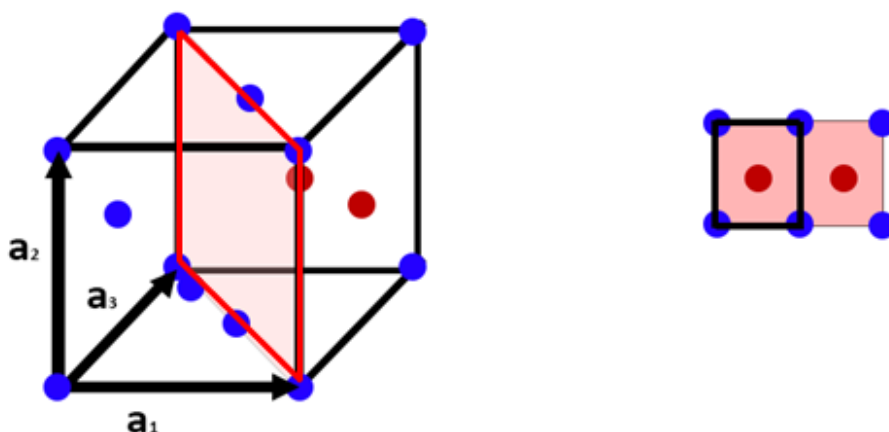
Pro určení geometrie molekul vody na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  byla použita experimentální metoda spektroskopie rozptylu iontů (ion scattering spectroscopy, ISS). Metoda neposkytuje přímo informace o rozmístění atomů na povrchu. Experimentální data o rozptylu iontů byla interpretována pomocí počítačového geometrického modelu vyvinutého v rámci práce. Počítačový model je schopný simulovat experimentální data podle předpokládaného umístění molekul vody na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Výhodou geometrického modelu je jeho univerzálnost a, oproti jiným metodám výpočtu, také poměrně nízká náročnost na hardware. Díky tomu lze model aplikovat na všechny struktury bez rozdílu, není potřeba provádět zásahy do výpočetního mechanismu a stačí pouze poskytnout předpokládané souřadnice atomů na povrchu. Proto bylo možné model ověřit nasimulováním několika situací pro data z literatury, a nakonec i vlastního experimentu.

V první části jsou popsány použité experimentální metody, část druhá se věnuje sestavení počítačového modelu, který je následně ověřován na datech z literatury. Poté jsou popsány provedené experimenty na povrchu Ir, a na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s molekulami  $\text{H}_2\text{O}$ . Následuje interpretace výsledků experimentu pomocí počítačového modelu a závěr.

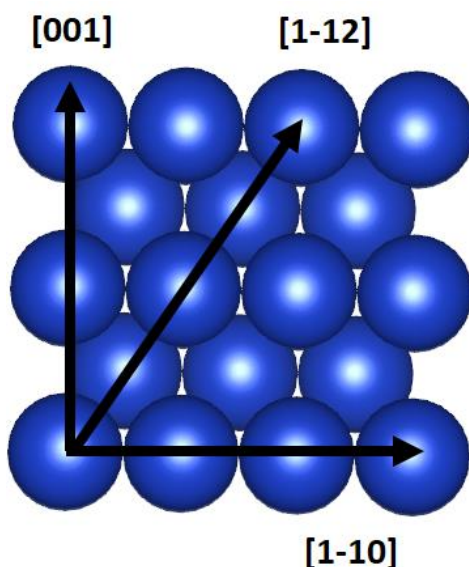


## 2 POVRCH PEVNÉ LÁTKY

Zkoumat povrch pevné látky znamená na atomární úrovni zjišťovat informace o atomárních vrstvách nejbližší povrchu. Pro popis roviny, ve které se nachází povrchové atomy, se využívají tzv. Millerovy indexy [5]. Povrchová rovina se skládá z atomů uspořádaných do povrchových elementárních buněk, což je nejmenší opakující se 2D struktura definovaná dvěma vektory. Její tvar a velikost lze odvodit z objemové elementární buňky vzorku (obr. 1). Pro orientaci na povrchové rovině se používají krystalografické směry, ty jsou znázorněny na obrázku 2. Hodnoty odpovídají složkám vektoru vedeného z bodu [000] do nejbližšího mřížkového bodu popisovaného směru.



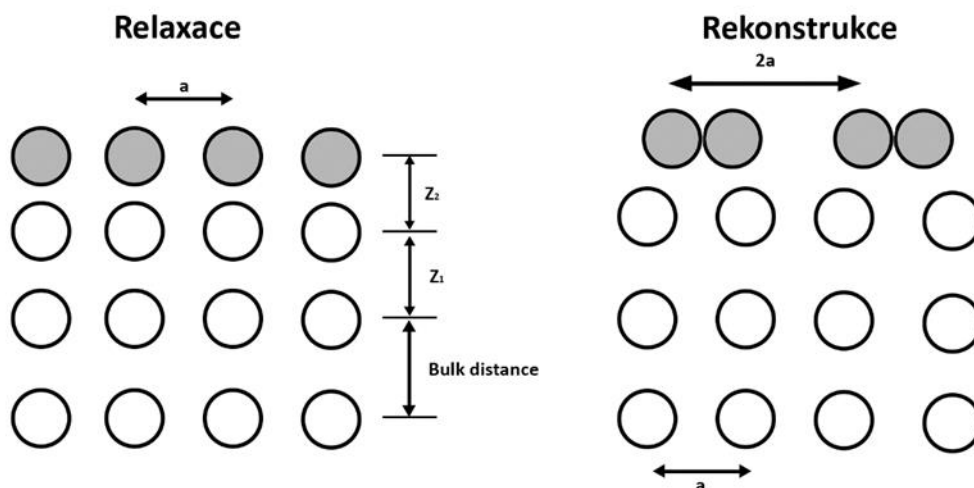
Obr. 1: Znárodnění řezu plošně centrované buňky (FCC) vlevo, vpravo pak odvozená povrchová elementární buňka FCC (110) (ohraničena černě). Pro větší přehlednost jsou atomy ve druhé vrstvě povrchu znázorněny červenou barvou.



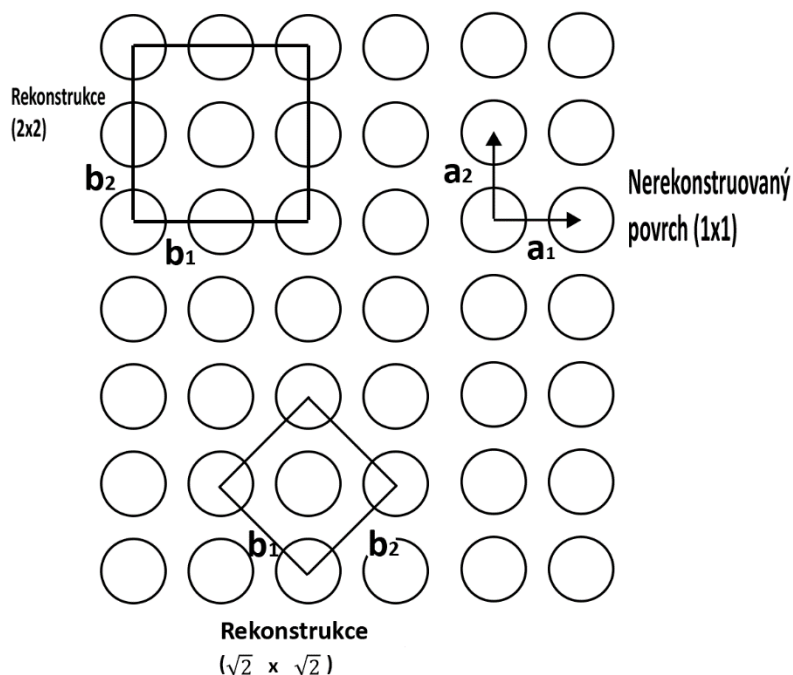
Obr. 2: Vyznačení krystalografických směrů v rovině FCC (110). Pohled shora

V některých případech se atomy na povrchu uspořádají jinak než atomy v objemu. To je způsobeno povrchovou relaxací, při které se povrchové atomy přiblíží objemovým nebo

povrchovou rekonstrukcí, kdy se atomy uspořádají zcela odlišně. Rekonstrukce je typická pro oxidy a způsobuje změnu povrchové elementární buňky. Tyto jevy jsou znázorněny na obrázku 3 a jsou způsobeny přerušением vazeb a následnou změnou energie vazebných elektronů. Woodsova notace, která se pro popis rekonstrukce používá, značí, kolikrát se změní velikost vektoru povrchové elementární buňky v porovnání se situací před rekonstrukcí (obr. 4). V našem případě platí, že při tvorbě povrchu je povrch vystaven stejným podmínkám, proto dochází ke stejné rekonstrukci. V některých případech se rekonstruovaný povrch vzorku může vyskytnout různě otočený. V takovém případě můžeme pozorovat více tzv. domén, které mají rozdílnou orientaci, přičemž zabírají přibližně stejnou část povrchu.



Obr. 3: Vlevo znázorněna relaxace povrchu, vpravo rekonstrukce. Pohled z boku.

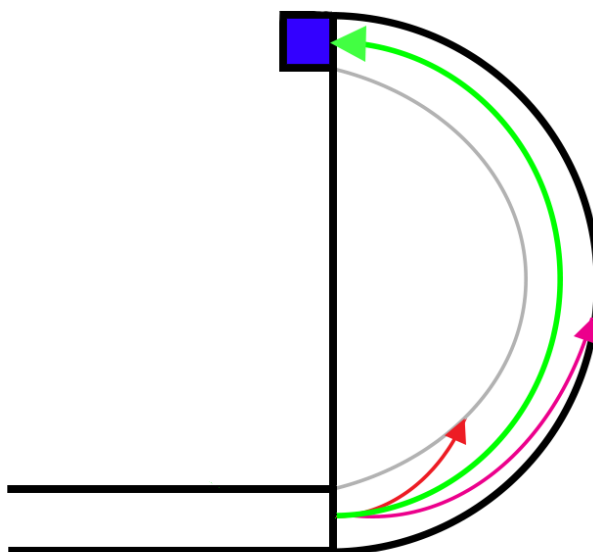


Obr. 4: Znázornění Woodsovy notace rekonstrukce povrchu. Pohled shora.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ A METODY

#### 3.1 ICISS (IMPACT-COLLISION ION SCATTERING SPECTROSCOPY)

ICISS je druh iontové spektroskopie s vysokou povrchovou citlivostí. Té je dosaženo použitím iontů s energiemi mezi 0,1 – 10 keV. Její princip spočívá v detekci iontů, které se od povrchu odrazí o úhly blízké 180°. Experimentálně byla poprvé provedena v roce 1981 [6]. Samotné experimentální zařízení se skládá z iontového děla, které produkuje ionty požadované primární energie<sup>1</sup> a z analyzátoru energie odražených iontů. Často se používá hemisférický analyzátor. Analyzátor zaznamenává počet rozptýlených iontů v závislosti na jejich energii po rozptylu. Filtrování elasticky odražených iontů probíhá v hemisférické části pomocí elektromagnetického pole, které k detektoru propouští pouze ionty konkrétní energie (obr. 5). Ostatní ionty jsou vychýleny a nedosáhnou detektoru. V průběhu měření ICISS mohou být po dobu měření detekovány pouze ionty určité energie, případně se měří celé energetické spektrum odražených iontů.



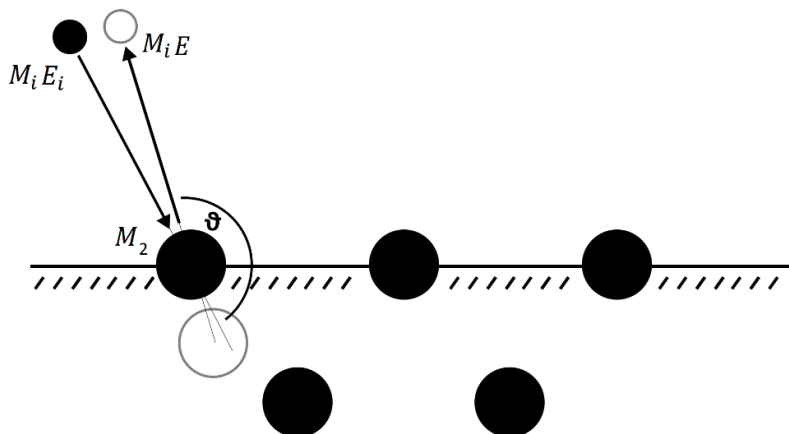
Obr. 5: Schéma hemisférického analyzátoru s vyznačenou dráhou pro ionty různých energií. Detektor je znázorněn modře.

Rozptyl iontů na povrchu lze popsat rovnicí:

$$\frac{E}{E_i} = \left( \frac{(M_2^2 - M_i^2 \sin^2 \vartheta)^{1/2} + M_i \cos \vartheta}{M + M_i} \right)^2, \quad (1)$$

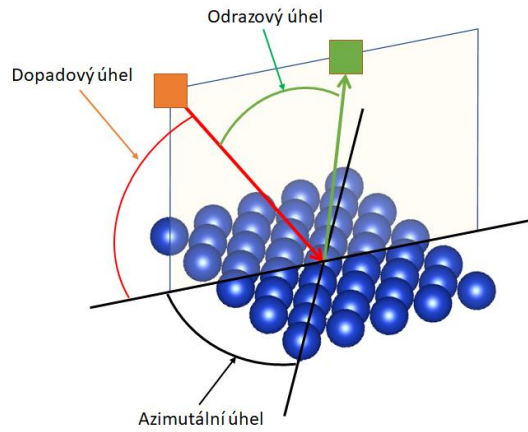
<sup>1</sup> Která je po celou dobu měření konstantní

kde  $E_i$  je původní kinetická energie iontů,  $E$  je kinetická energie odražených iontů,  $M_2$  je hmotnost povrchového atomu,  $M_i$  je hmotnost iontu a  $\vartheta$  je úhel rozptylu. Odvození rovnice (1) vychází ze zákonů zachování kinetické energie a hybnosti a je popsáno v literatuře [7, 8]. Odraz iontů, je znázorněn na obrázku 6. Z obrázku vyplývá i tzv. princip stínění. Za každým atomem ve směru šíření svazku iontů od iontového děla vzniká prostor, do kterého se ionty nedostanou. Tento prostor lze popsat tzv. stínícím kuželem. Atomy, které se ve stínu nachází, nejsou iontovou spektroskopií detekovány.

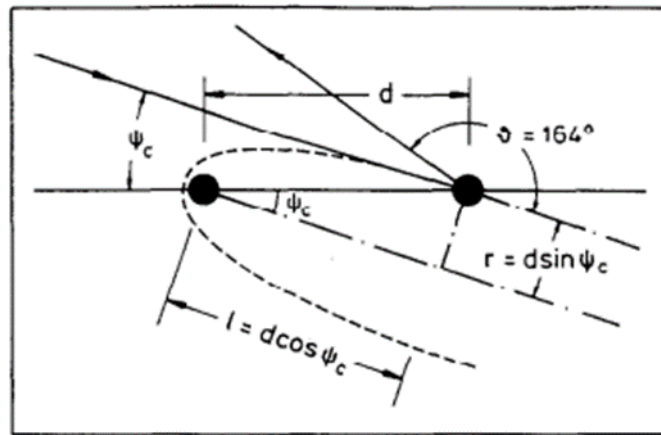


Obr. 6: Ion se odrazí od atomu z první vrstvy a nepronikne do druhé. Atomy ve druhé vrstvě jsou v tuto chvíli nedetekované.

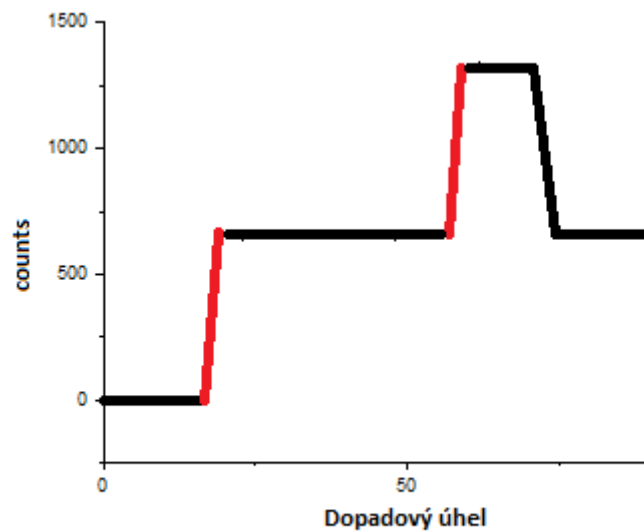
Aby bylo možné metodu ICISS použít pro zkoumání struktury vzorku, je nutné provést úhlový sken. Při úhlovém skenu je azimutální úhel a odrazový úhel konstantní, dopadový úhel se mění od  $0^\circ$  do  $60^\circ$  nebo více. Geometrie experimentu je znázorněna na obrázku 7. Při otáčení vystupují ze stínu atomy z postupně nižších vrstev, tím se stávají detekovatelnými, což se projevuje nárůstem signálu. Nárůst signálu je skokový vždy při překonání tzv. kritického úhlu (obr. 8) a projevuje se tzv. náběžnou hranou na grafu závislosti intenzity odražených iontů na úhlu dopadu (obr. 9).



Obr. 7: Geometrie experimentu iontové spektroskopie. Iontové dělo je znázorněno oranžově, analyzátor modře. Zeleně vyznačený úhel je doplněk do  $180^\circ$  odrazového úhlu. Azimutální úhel vyjadřuje rotaci vybraného krystalografického směru vůči rovině měření.



Obr. 8: Při kritickém úhlu vystupují atomy ze stínu. Pro nižší úhly dopadu není rozptyl iontů od atomů pozorovatelný. Převzato z [8].



Obr. 9: Graf modelované iontové spektroskopie. Náběžné hrany jsou vyznačeny červeně.

Pro zjištění geometrie dosedání molekul vody byla v rámci práce provedena iontová spektroskopie na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , která byla simulována modelem vytvořeným v rámci této práce.

### 3.2 NÍZKOENERGETICKÁ ELEKTRONOVÁ DIFRAKCE LEED

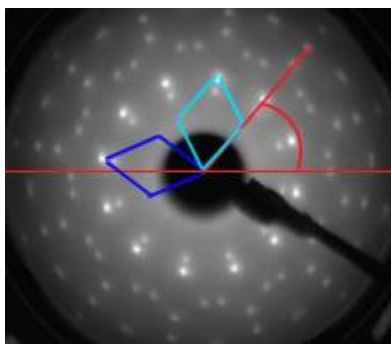
Druhou použitou experimentální metodou byla metoda difrakce nízkoenergetických elektronů (LEED, low-energy electron diffraction). Ta poskytuje informace o meziatomových vzdálenostech, uspořádání vzorku a jeho geometrii. Funguje na principu detekce difraktovaných elektronů, které prošly elastickým rozptylem, takže mají stejnou počáteční a koncovou energii. Jelikož elektrony interagují s povrchem velmi ochotně, elasticky odražené elektrony pocházejí pouze z 1.–2. monovrstvy vzorku [9, 10].

Jako zdroj elektronů se používá wolframové vlákno, které se zahřívá elektrickým proudem. Z něj vystřelené elektrony je potřeba usměrnit a akcelarovat vysokým napětím tak, aby vznikl paprsek směřující kolmo na vzorek. Elasticky odražené elektrony dopadající na fluorescenční desku způsobí její rozsvícení, které je snímáno kamerou. Výsledek měření metodou LEED je geometrický obrazec v tzv. reciprokém prostoru. Pokud definujeme elementární buňku třemi vektory, do reciprokého prostoru ji lze převést vzorcem:

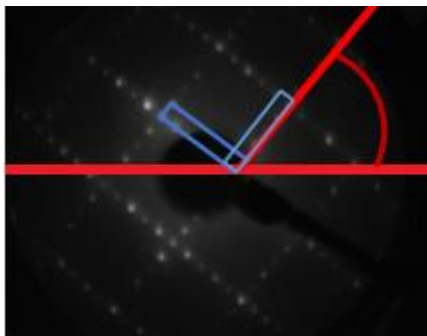
$$\vec{b}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2)$$

Pro převedení povrchové elementární buňky stačí vektor  $\vec{a}_3$  nahradit jednotkovým vektorem [9].

Na základě dat, které byly metodou LEED pozorovány, byl určen azimutální úhel vzorků v našem experimentu, který vyjadřuje rotaci význačného krystalografického směru vzorku, konkrétně [110], oproti rovině, ve které probíhá měření iontovou spektroskopií. V případě iridia je povrchová elementární buňka čtvercová, proto se v reciprokém prostoru zachovává poměr délek jednotlivých stran (obr. 10). Azimutální úhel hrany povrchové buňky iridia je v reciprokém a reálném prostoru stejně velký. V případě  $\text{Co}_3\text{O}_4$  je povrchová elementární buňka hexagonální (obr. 11). Úhel, který svírá jedna ze stran s rovinou v reciprokém prostoru se liší oproti úhlu v reálném prostoru o  $30^\circ$ .



Obr. 10: LEED snímek povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s vyznačeným azimutálním úhlem v reciprokém prostoru a dvěma na sebe kolmými doménami.



*Obr. 11: LEED snímek povrchu Ir (100) (5x1) s vyznačeným azimutálním úhlem a dvěma na sebe kolmými doménami.*

## 4 POČÍTAČOVÁ SIMULACE

Počítačový model byl sestaven s cílem porovnat výsledky měření reálné iontové spektroskopie se simulací pro předpokládané polohy atomů. Jde o jednoduchý geometrický model zaměřený na simulaci náběžných hran, které vznikají, když skupiny atomů na povrchu vystupují ze stínu a stanou se detekovatelnými. Při tom je díky periodicitě povrchu pozorován prudký nárůst signálu. Nejjednodušší variantou porovnání modelové a reálné situace je porovnat umístění náběžných hran. Klíčovým prvkem je proto modelování stínícího kužele, který je za detekovatelnost přímo odpovědný. Aby mohl být zanedbán rozptyl iontů na cestě zpět k detektoru (tzv. blokace), úhel odrazu  $\vartheta$ , se kterým model pracuje, je  $180^\circ$ . V případě, že by blokace měla být uvažována, musela by se simulace provést také z místa všech atomů přístupných iontovému svazku. Navíc by bylo nutné uvažovat změny energie iontů po násobném odrazu. V takovém případě by došlo k výraznému zkomplikování situace, hardwarových požadavků a časové náročnosti provedení simulace.

Jelikož cílem bylo vyřešit problém graficky, pro lepší pochopení procesu stínění, bylo nutné vymyslet postup pro vytvoření obrázku na základě souřadnic popisujících rozložení atomů simulované struktury v prostoru a na základě geometrie stínícího kužele. Model je rozdělen do tří částí. Vstupní data (souřadnice atomů vzorku, atomová čísla a energie iontů), podle kterých je průběh spektroskopie modelován, a všechny výpočty (velikost stínícího kužele, rotace vzorku) jsou zpracovány skriptem v jazyce Python [11], který je v příloze. Ten vytváří popis scény pomocí jazyka SDL (scene description language) a výstupem je sada souborů ve formátu .pov, které popisují scénu pro jednotlivé dopadové úhly. Tyto soubory jsou následně renderovány programem POV-Ray [12]. Základní premisa je, že při odrazovém úhlu  $\vartheta = 180^\circ$  odpovídá místo, ze kterého jsou vyrenderované obrázky pozorovány (dále jen kamera), zdroji iontů a zároveň analyzátoru. Výstupem modelu je sada obrázků, které představují situaci z pohledu iontového děla pro jednotlivé dopadové úhly  $\psi$ . Na základě rozboru barevného histogramu<sup>2</sup> těchto obrázků je vykreslena závislost množství detekovatelných atomů na  $\psi$ . Atomy různých prvků jsou odlišeny barevně za použití základních barev RGB spektra, tedy červené, modré, případně zelené.

### 4.1 STÍNÍCÍ KUŽEL A JEHO VÝPOČET

Stínící kužel vzniká za každým atomem ve směru šíření iontového svazku a jedná se o místo, které je vlivem elektrostatického působení iontům nedostupné. Šířka stínícího kužele je srovnatelná s meziatomovou vzdáleností a její odvození je poměrně komplikované. Navíc se stále jedná o empirický výpočet, vytvořený na základě pozorování. Univerzální vyjádření velikosti stínícího kužele odvodil Oen, který také poskytl obecné empirické vzorce [14]. Obecně je stínící kužel rotační těleso, které vzniká rotací křivky vycházejících z těchto výpočtů.

<sup>2</sup> Pro tento účel byla použita knihovna Python Imaging Library [13]. Histogram je pole, které vyjadřuje počet pixelů podle odstínu pro základní barvy RGB spektra. Jelikož není potřeba odlišit jednotlivé odstíny, jsou hodnoty v těchto polích pro každou barvu sečteny. To se opakuje pro každý obrázek.



Následnou úpravu, která je použita pro výpočet stínu v simulaci vyjádřil Fauster ve své práci [8] rovnicí

$$\ln \psi_c^{ZBL} = 4.7334 + \ln\left(\frac{d}{a}\right) * (-0.0250 \ln A - 0.7205) (\ln(A) * (-0.0094 \ln A + 0.3647)), \quad (4)$$

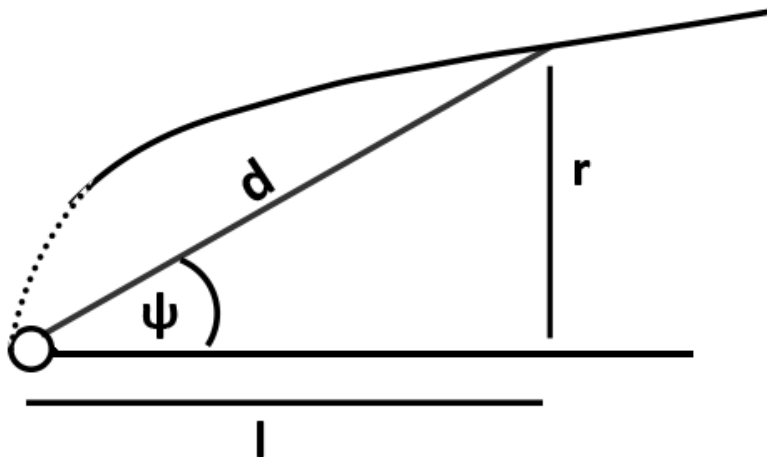
kde  $\psi_c^{ZBL}$  je kritický úhel, a je stínící délka,  $d$  tvoří přeponu pravoúhlého trojúhelníka vkresleného do stínu (obr. 12) a  $A$  vychází ze vzorce

$$A = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_0 a}. \quad (5)$$

$E_0$  je výchozí energie iontu,  $Z_1$  a  $Z_2$  jsou atomová čísla povrchového atomu a iontu. Výpočet stínící délky nabízí několik možností vyplývajících z různých postupů. V případě modelu je použita Ziegler-Biersack-Littmarkova stínící délka

$$a_{ZBL} = 0,4685\text{Å} / (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}). \quad (6)$$

Tato stínící délka je obvykle pro lepší shodu upravena koeficientem 0,8. Při aplikaci modelu v této práci ale bylo dosaženo lepší shody s daty v literatuře při použití koeficientu 0,7.



Obr. 12: Ilustrace stínícího kužele.

Pro výpočet geometrie stínícího kužele byla upravena rovnice (4), ze které byla vyjádřena hodnota  $d$ ,

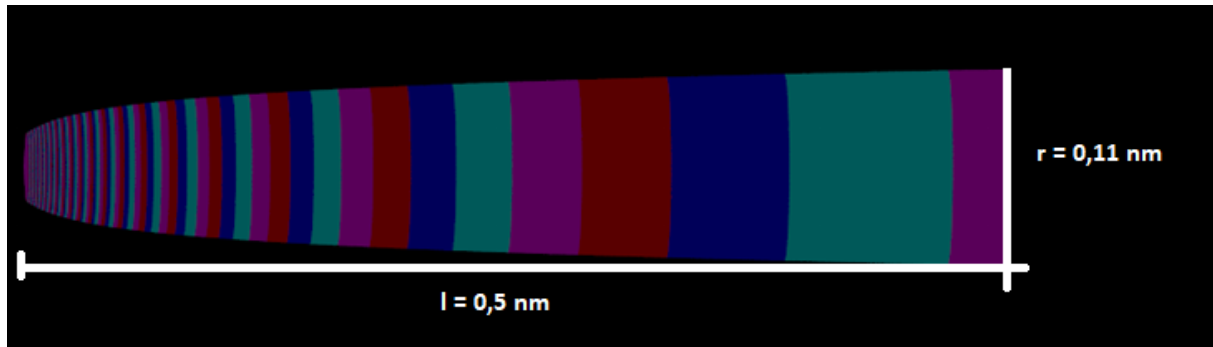
$$d = a * e^{(\ln\psi - \ln A * (-0.0094 \ln A + 0.3647) - 4.7334) / (-0.0250 \ln A - 0.7205)}. \quad (4.1)$$

Pomocí goniometrických funkcí byl následně vypočten poloměr kuželu ve vzdálenosti  $l$ .

$$l = \cos(\psi) * d, \quad r = \sin(\psi) * d \quad (7)$$

Všechny tyto výpočty jsou součástí programu, proto jako vstup pro výpočet stínícího kužele slouží pouze energie iontu a atomová čísla iontu a atomu vzorku. Jelikož je výpočet empirický a zajímá nás chování stínícího kužele až ve větších vzdálenostech, modelovaný stínící kužel je

vyjádřen přibližně pomocí soustavy komolých kuželů, které na sebe navazují (obr. 13). Rozměry jednotlivých komolých kuželů jsou získávány zvětšováním úhlu  $\psi$  v rovnici (7) (obr. 14). Protože všechny atomy stejného prvku mají stejný stínící kužel, který je orientován stejným směrem, v programu POV-Ray jsem využil funkce translate, která umožňuje přesunout definovaný objekt. Je proto definován jeden objekt (stínící kužel skládající se z komolých kuželů) tak, že začíná v bodě (000) a pokračuje v kladném směru osy X. Následně je pomocí funkce translate kužel posunut na souřadnice popisující rozmístění jednotlivých atomů vzorku v prostoru.



Obr. 13: Vyrenderovaný stínící kužel s barevně odlišenými komolými kuželky ze kterých je složen.

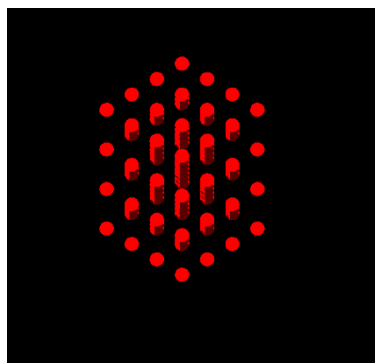
```
def cone(zmat):
    j=1
    anglecone=j*math.pi/180
    z0=2
    #začátek smyčky
    a=(0.04685e-9/(z0**0.23 + zmat**0.23))*0.8
    A=(z0*zmat*náboj**2)/(4*(math.pi)*Eps0*E0*a)
    LogA=math.log(A)
    Logj=math.log(j)
    mocnina=(Logj-LogA*(-0.0094*LogA+0.3647)-4.7334) / (-0.0250*LogA-0.7205)
    d=a*(math.exp(mocnina))
    vzdalenost=math.cos(anglecone)*d*1e9
    poloměr=(math.sin(anglecone)*d)*1e9
    f.write ("cone{<"+str(vzdalenost)+",0,0>, "+str(poloměr))
    j=j+1
    while 1<j<85.01:
        anglecone=j*math.pi/180
        Logj=math.log(j)
        mocnina=(Logj-LogA*(-0.0094*LogA+0.3647)-4.7334) / (-0.0250*LogA-0.7205)
        d=a*(math.exp(mocnina))
        vzdalenost=math.cos(anglecone)*d*1e9
        poloměr=(math.sin(anglecone)*d)*1e9
        j=j+1
        f.write ("<"+str(vzdalenost)+",0,0>,"+str(poloměr)+ " ")
        f.write("texture{ pigment{ color Black}}"'\r\n')
        f.write ("cone{<"+str(vzdalenost)+",0,0>,"+str(poloměr) )
    if 85<j<86.01:
        f.write ("< 0,0,0>,0 ")
        f.write("texture{ pigment{ color Black}}"'\r\n')
```

Obr. 14: Část kódu zodpovědná za renderování stínícího kužele napsaná v jazyce Python.

## 4.2 ATOMOVÁ MŘÍŽ A UMÍSTĚNÍ STÍNÍCÍCH KUŽELŮ

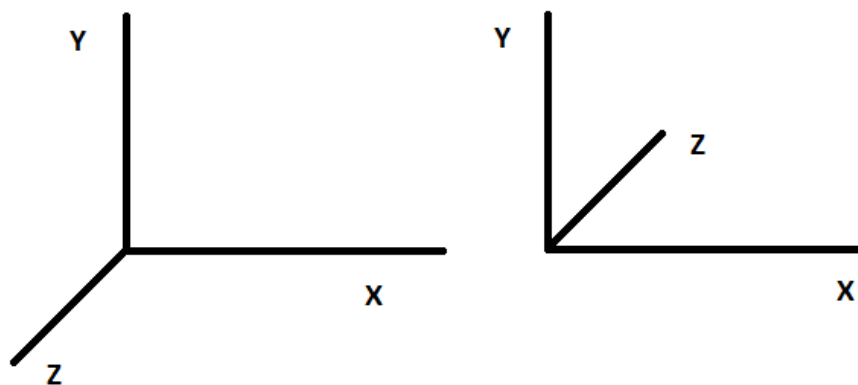
Pro realizaci modelu je nutné správně umístit atomy do prostoru tak, aby odpovídaly geometrii na vzorku. Za tímto účelem je nutné zapsat polohu jednotlivých atomů do souřadnic. Ty se

vkládají jako textové soubory ve formátu X,Y,Z. Z důvodu rozdílných stínících kuželů v závislosti na prvku a kvůli rozdělení barev pro tvorbu histogramu je nutné, aby každý prvek měl svůj vlastní souřadnicový soubor. Situace po umístění atomů je zobrazena na obrázku 15.



Obr. 15: Jednotlivé atomy umístěné do prostoru.

Velikost stínícího kužele je počítána v nanometrech, proto i vyjádření meziatomových vzdáleností v souřadnicovém souboru musí být zapsáno v těchto jednotkách. Zvláštností programu POV-Ray je, že používá levotočivé souřadnice. Pro převod z pravotočivých do levotočivých souřadnic stačí změnit hodnotu  $X$  za  $-X$ , což je patrné z obrázku 16. Poté, co je kužel na svém místě za příslušným atomem, je situace z pohledu kamery zobrazena na obrázku 17. Následně je nutné kužel otočit, aby byl ve směru osy  $Z$ , což je popsáno v následující kapitole.



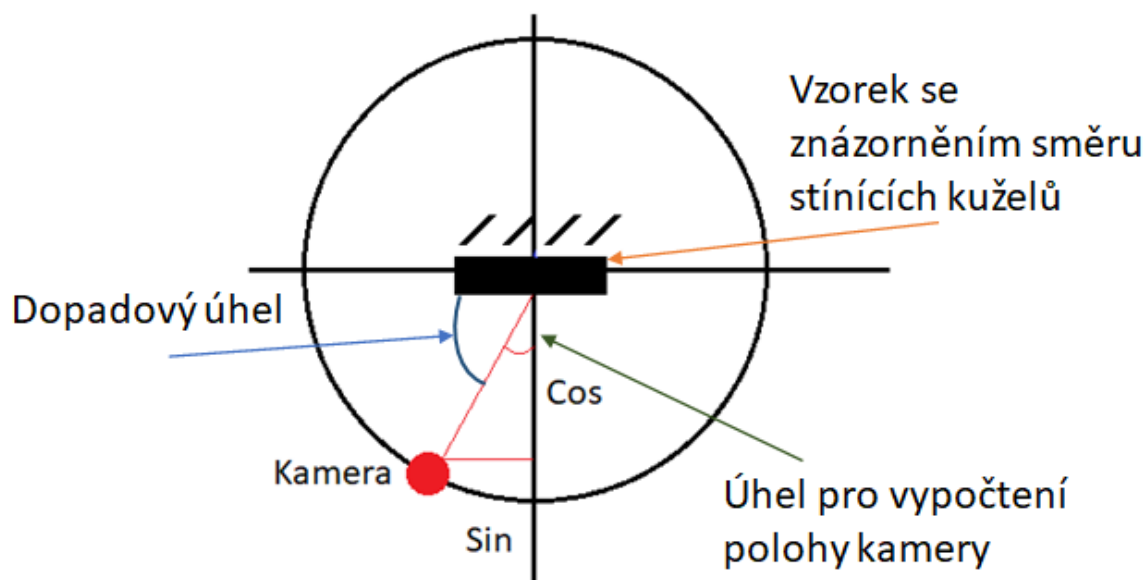
Obr. 16: Srovnání pravotočivých a levotočivých souřadnic.



Obr. 17: Stínící kužel umístěný za příslušným atomem.

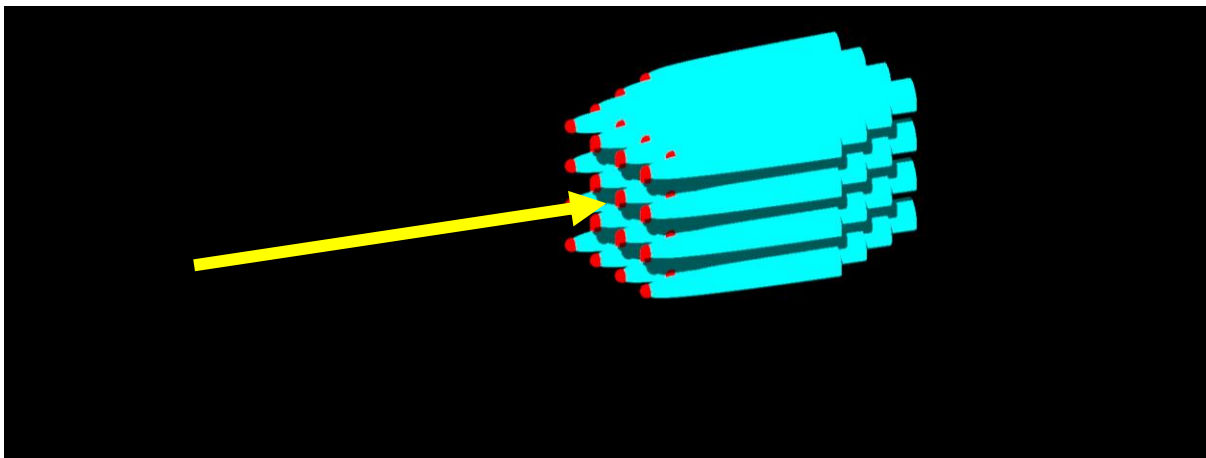
### 4.3 SIMULACE OTÁČENÍ VZORKU A UMÍSTĚNÍ KAMERY

Otáčení vzorku v průběhu úhlového skenu bylo nahrazeno otáčením kamery. Jelikož kamera představuje iontové dělo i analyzátor, jedná se o zcela ekvivalentní pohyby. Samotný pohyb kamery po kružnici je pak proveden pomocí goniometrických funkcí sinus (vzdálenost v ose X od středu vzorku) a cosinus (vzdálenost v ose Z od středu vzorku) (obr. 18). Soubory pro popis modelu jsou značeny podle velikosti dopadového úhlu. Aby nedocházelo ke zkreslení, byla použita tzv. ortografická kamera. Ta zajišťuje, že rovnoběžky na obraze zůstávají rovnoběžné a objekty se jeví vždy ve stejné velikosti [15].



Obr. 18: Umístění kamery prostřednictvím goniometrických funkcí.

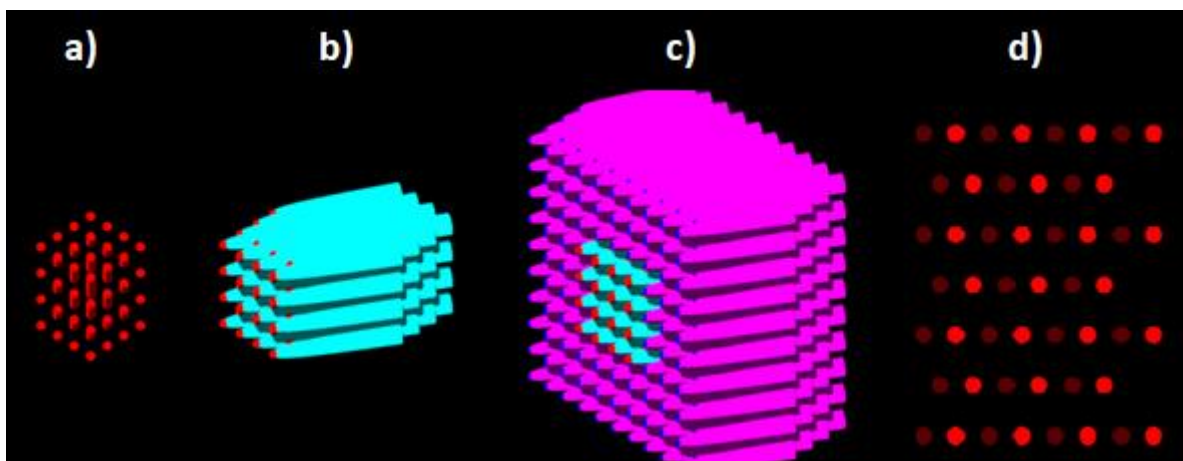
Pro zajištění správného směru stínícího kužele bylo nutné propojit jeho otáčení s otáčením kamery tak, aby stínící kužel byl vždy na ose kamery. Aplikace stínění je znázorněna na obrázku 19.



Obr. 19: Stínící kužely umístěné za atomy. Žlutá šipka představuje směr šíření iontů.

#### 4.4 ORIENTACE VZORKU

Pro model je klíčová správná implementace azimutálního úhlu, tedy otočení vzorku vůči rovině úhlového skenu (obr. 7). Z hlediska modelu je možné otočit atomovou mříž zvlášť, pomocí funkce rotate v programu POV-Ray, v takovém případě je ale obtížné přesunout stínící kužely na polohy atomů, protože pozice atomů po otočení nejsou nikde zapsány. Tento problém byl vyřešen tak, že atomy i stínící kužely jsou otáčeny zároveň, jako jeden objekt. Při tom ale dochází k vychýlení směru stínících kuželů ze směru iontového svazku. Tento problém jsem vyřešil otočením stínících kuželů proti směru otočení kolem osy Z, které se vyrovná následným otočením atomové mříže i kuželů dohromady, přičemž se kužely přesunou na novou pozici. Závěrečným krokem je zamezit získávání signálu z nepovrchových atomů, které se nacházejí na okrajích modelovaného vzorku. Ve skutečné spektroskopii na makroskopickém vzorku jsou tyto signály rovněž odstíněny. Toho bylo docíleno vytvořením periodického prodloužení, kterým je vzorek obklopen, viz obr. 20 c. Pro vyhodnocení výsledku modelu rozptylu iontů jsou nakonec atomy periodického prodloužení a všechny stínící kužely zbarveny do černé barvy, díky čemuž nejsou detekovány a začnou aktivně stínit. Viditelné tedy zůstávají pouze atomy, které jsou pro konkrétní dopadový úhel přímo osvětleny iontovým svazkem. Množství těchto atomů je vyhodnocováno ze snímků z pohledu iontového děla, a na jeho základě se vytváří křivka detekovaných atomů.



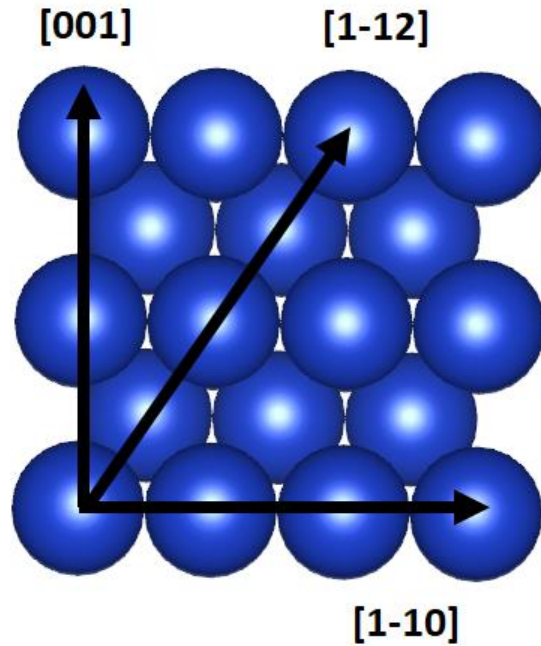
Obr. 20: a) Umístění atomů. b) Aplikace stínění. c) Obklopení vzorku pro odstínění atomů objemu. d) V konečné fázi použité pro simulaci jsou všechny stínící kužely a atomy periodického prodloužení vzorku zabarveny černě a kamera v detekuje jen nezastíněné atomy.

## 5 POROVNÁNÍ S DATY

Pro ověření správného fungování modelu bylo provedeno několik srovnání. Nejdříve s daty z literatury, následně byly provedeny experimenty s povrchem iridia a s povrchem oxidu kobaltnato-kobaltitého.

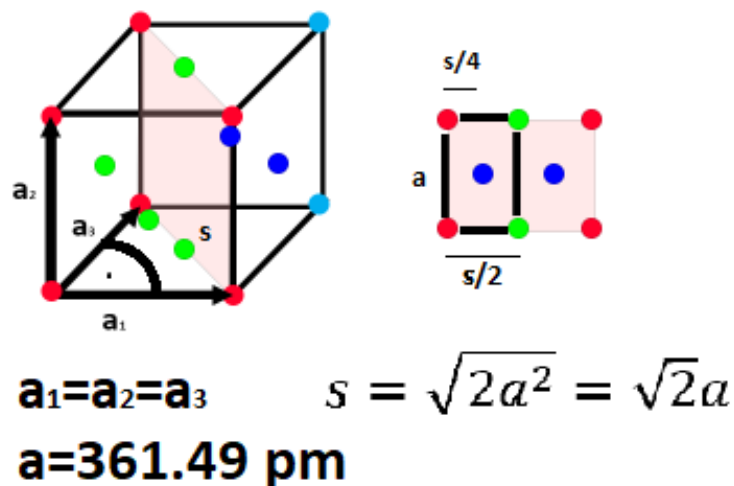
### 5.1 ROZPTYL IONTŮ NA POVRCHU CU (110)

První ověření funkčnosti modelu bylo provedeno srovnáním s experimentálními daty, které ve své práci publikoval Fauster [8]. Na jejich základě byl simulován průběh iontové spektroskopie na povrchu Cu (110) za využití neonových iontů s primární energií 5 keV. Geometrie soustavy, tedy odrazový úhel detekovaných iontů  $\theta$  činí  $164^\circ$ . Tato data byla pro replikaci vybrána, jelikož poskytují výsledek ICISS pro 3 význačné azimuty v rámci roviny (110) (obr. 21). To poskytlo příležitost otestovat správné otáčení vzorku a zachování směrování stínících kuželů ve modelu.



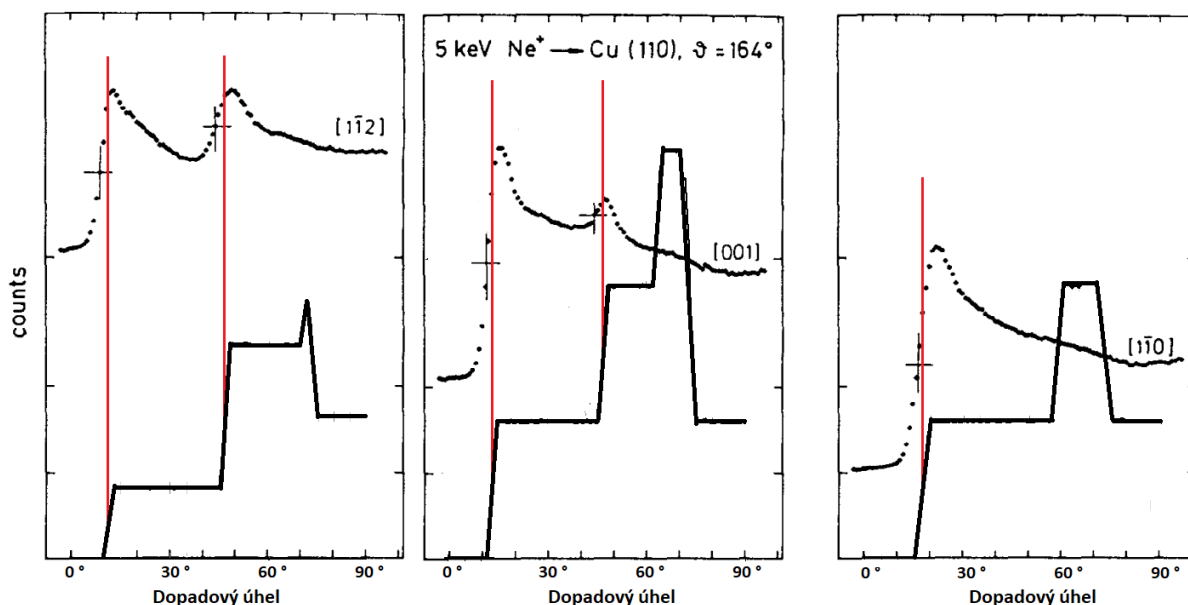
Obr. 21: Jednotlivé krystalografické směry roviny FCC (110).

Pro vytvoření souřadnic bylo nutné zjistit rozměry objemové elementární buňky Cu. Tato data jsou dostupná např. zde [16]. Měď krystaluje v soustavě kubické plošně centrované, hrany elementární buňky mají délku  $a = 361.49$  pm. Odvození povrchové elementární buňky je patrné z obrázku 22. Ve směru osy X jsou jednotlivé atomy vzdálené  $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ , ve směru osy Y o  $a$ , ve směru osy Z opět o  $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ . Řada tvořená atomy, které odpovídají plošnému centrování má stejné meziatomové vzdálenosti, místo bodu  $(0,0,0)$  je její začátek v bodě  $(\frac{\sqrt{2}a}{4}, \frac{a}{2}, 0)$ . Kromě orientace [1-10], ve které jsou zapsány souřadnice, je ve zbývajících případech nutné povrch pootočít. Pro [001] o  $90^\circ$ , pro [1-12] o  $\arctan \frac{\sqrt{2}}{2}$ , což přibližně odpovídá  $35^\circ$ .



Obr. 22: Odvození povrchové elementární buňky (černě ohraničena v části napravo).

První simulace byla provedena se stínící délkou upravenou koeficientem 0,8 (rovnice 6). V tomto případě pozice náběžných hran modelu neodpovídaly výsledkům experimentu, ale byly asi o 2–4° posunuty. Kontrola vstupních dat, matematických vyjádření a struktury programu neodhalila žádné vady nebo nedostatky, proto jsem z důvodu empirického výpočtu velikosti stínícího kužele upravil koeficient stínící délky na 0,7. Tato hodnota byla použita pro některé výpočty stínících kuželů v práci [8]. Po této korekci byla pozorována přesná shoda pro všechny tři azimutální orientace a rozdíl ve srovnání s experimentálními daty byl menší než 2°, což je patrné z výsledků znázorněných na obrázku 23. Pro všechna pozorování platí, že první peak způsobují všechny atomy povrchové vrstvy Cu (110). Druhý peak je pak způsoben odkrytím atomů vrstvy druhé. Během modelované spektroskopie je ve dvou případech pozorován ještě třetí peak, který se při experimentálním měření neukázal. Ten je způsoben částečným zobrazením atomů ze třetí vrstvy předtím, než se atomy z vrstvy druhé dostávají do stínu. Vysvětlení, proč není tento peak pozorován v experimentu popisuje ve své práci Niehus [7]. V zásadě se jedná o stav způsobený rozdílnou geometrií soustavy použité v experimentu (úhel mezi dělem a analyzátozem 164°) a v modelu (180°). Poslední pozorovatelný rozdíl je pokles signálu po detekování náběžné hrany v experimentu. Ten je kromě blokace odchozích iontů, která je při nižších odrazových úhlech větší, způsoben také fokusací svazku iontů v blízkosti stínícího kužele, která v geometrickém modelu není uvažována.



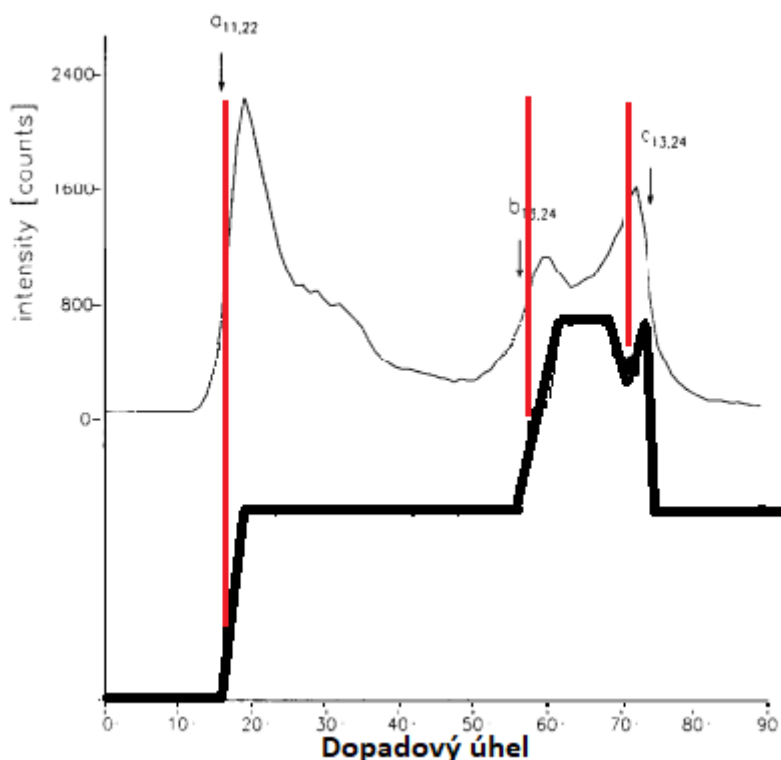
Obr. 23: Porovnání výsledků modelu (spodní křivka) s experimentálními daty. Červeně jsou vyznačeny odpovídající si náběžné hrany (v referenční křivce vyznačeny křížkem).

## 5.2 ROZPTYL IONTŮ NA POVRCHU IR (110)

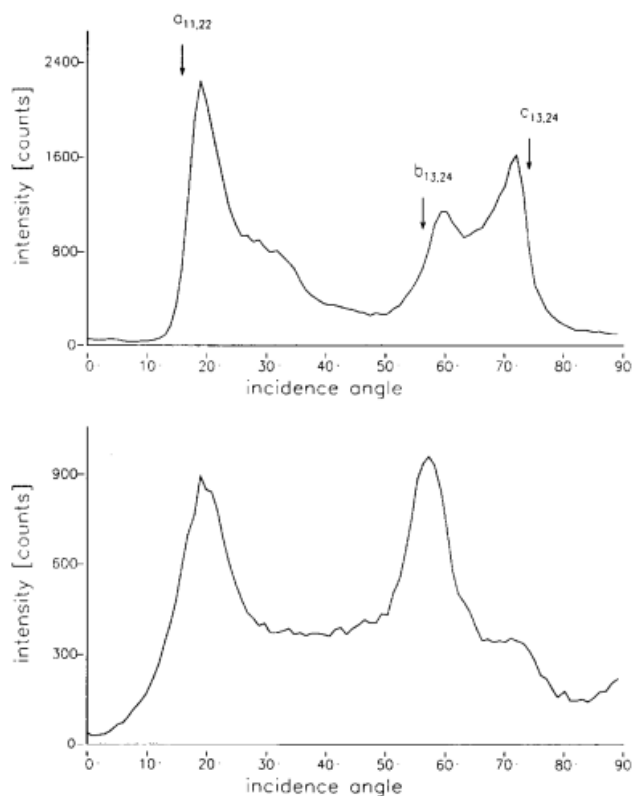
Pro druhé porovnání výsledků modelu byla využita experimentální data publikovaná v článku [7], která byla pořízena na aparatuře umožňující detekovat rozptýlené ionty s úhlem 180°. V tomto případě jde o ionty helia s energií 3 keV. Pro výpočet souřadnic atomů na povrchu Ir (100) byl využit stejný postup jako v případě povrchu Cu (110).



Při simulaci tohoto měření byla shoda s daty patrná okamžitě (obr. 24). Zobrazení třetího peaku je očekávané a způsobuje ho průnik iontů až do třetí, respektive čtvrté vrstvy. Pokles signálu po peaku je v případě tohoto měření způsoben pouze neuvažováním fokusace svazku iontů na atomech povrchu, která je v případě odrazu o  $180^\circ$  dvojitá. Jelikož stejné měření je popsáno i pro experiment s odrazovým úhlem  $165^\circ$ , byly situace pro dva různé odrazové úhly porovnány. Z výsledků vyplývá nezanedbatelné ovlivnění výsledku ISS v závislosti na geometrii experimentu. Při srovnání (obr. 25) je patrné, že umístění první náběžné hrany, tedy velikost úhlu  $\psi_c$  je v obou případech srovnatelné. Přibližně do velikosti dopadového úhlu  $\psi = \text{cca. } 60^\circ$  je průběh velmi podobný i pro experiment s menším úhlem odrazu. Nejvýraznějším rozdílem pro vyšší odrazové úhly je však nedetekování náběžné hrany pro situaci  $\psi > 60^\circ$  a z toho vyplývající zánik třetího peaku. Z tohoto důvodu jsou nadále za relevantní výsledky modelu pro porovnání s experimentem uvažovány výsledky do velikosti dopadového úhlu  $\text{cca. } \psi = 60^\circ$ . Na tomto příkladě lze posoudit množství informací, které se při měření ztrácí a také nezanedbatelný vliv velikosti dopadového úhlu, který je podrobněji popsán například zde [7, 17]



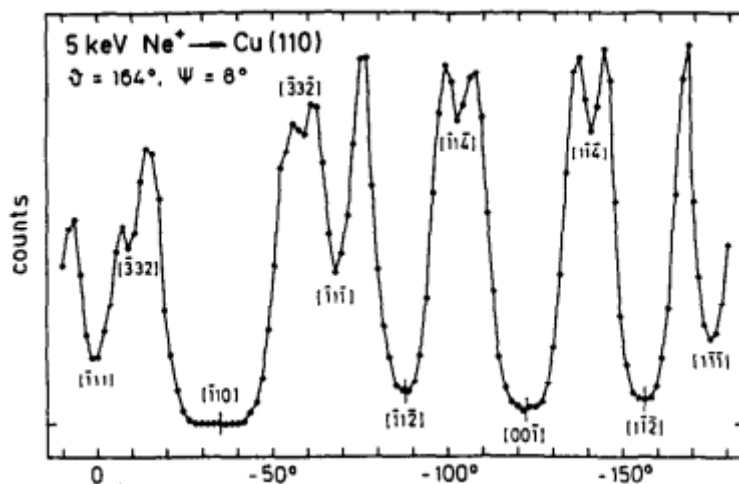
Obr. 24: Porovnání rozptylu iontů na povrchu Ir (110). Experimentální křivka je nahoře.



Obr. 25: Porovnání výsledků experimentální iontové spektroskopie pro odrazový úhel  $180^\circ$  (nahore) a  $165^\circ$ . Data pochází z [7].

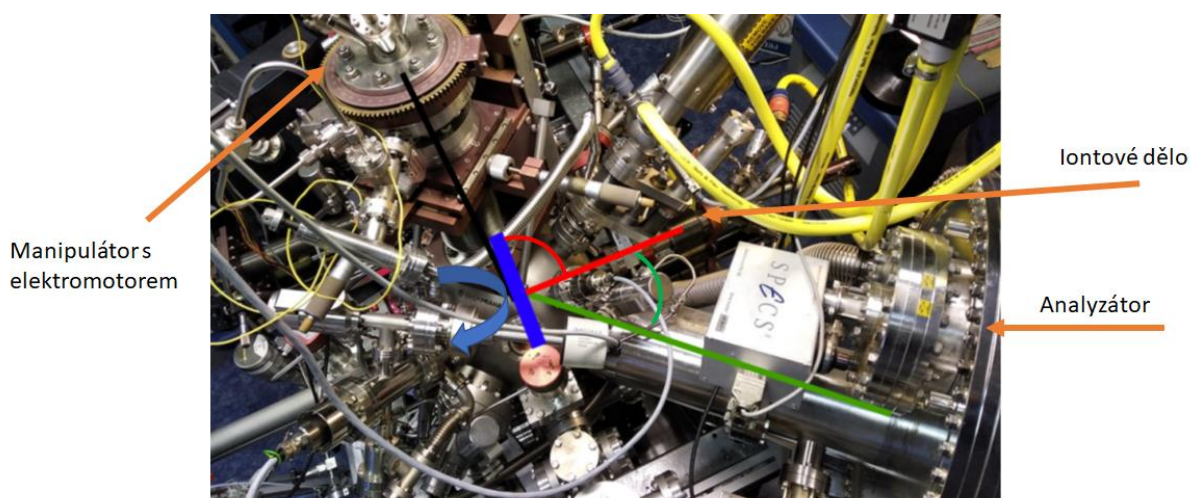
## 6 LABORATORNÍ EXPERIMENT

Úspěšným ověřením byla potvrzena správnost počítačového modelu ISS. Jelikož model vznikl s cílem určit geometrii molekul vody na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , provedl jsem měření iontové spektroskopie pro adsorpci  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{Co}_3\text{O}_4$  v laboratořích Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy. Experiment je improvizovaný, jelikož nebyla dostupná aparatura s odrazovým úhlem, který by se blížil  $180^\circ$ . Měření probíhalo pod odrazovým úhlem  $135^\circ$ . Jako zdroj iontů je použito helium a pro měření mají tyto ionty energii 1 keV. Další komplikací bylo, že na rozdíl od experimentů v literatuře je v našem experimentu azimutální úhel vzorku náhodný. Vzorek je pootočen v ose Z tak, že neodpovídá žádné krystalograficky významné orientaci. Počítačový model je sice schopen simulovat jakýkoli azimutální úhel, ale jak vyplývá z grafu zobrazujícího závislost počtu detekovaných iontů na orientaci vzorku, bude tímto faktem experiment ovlivněn (obr. 26).



Obr. 26: Závislost počtu detekovaných iontů na azimutálním úhlu. Pro dobře rozlišitelné výsledky je nutné vybírat minima tohoto grafu. Převzato z [8].

Vakuová aparatura, ve které byl experiment proveden, se skládá ze dvou vakuových komor. V komoře, kde se nachází metoda LEED, je udržován tlak  $10^{-8}$  Pa. Ve druhé komoře, kde byla prováděna iontová spektroskopie a příprava vzorků, je tlak  $10^{-7}$  Pa. Pro přenášení vzorků mezi jednotlivými částmi se využívá manipulátor s držákem vzorku. Otáčení vzorku pro úhlový sken ISS zajišťuje elektromotor, čímž dochází ke změně dopadového úhlu. Pozice iontového děla a analyzátoru jsou fixní (obr. 27).

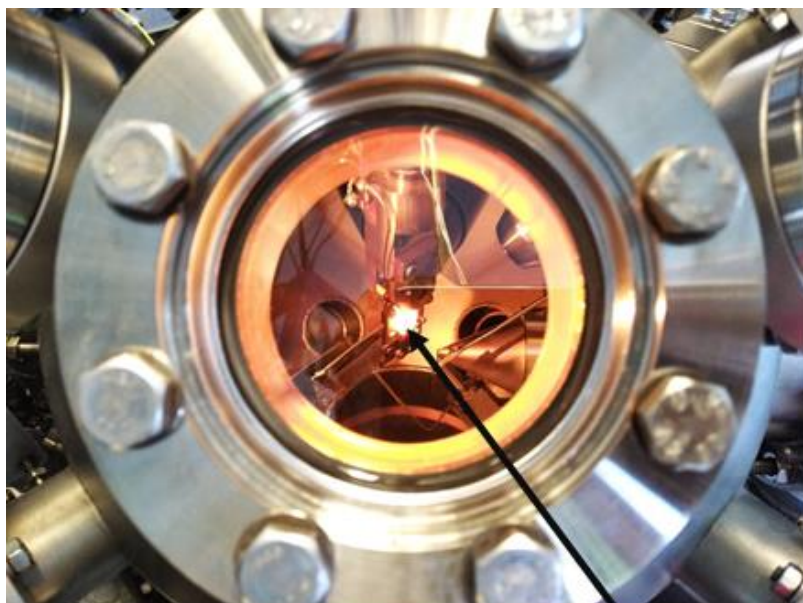


Obr. 27: Geometrie experimentu znázorněná vyznačená na fotografii použité vakuové aparatury. Modře znázorněný vzorek se otáčí ve směru šípky.

## 6.1 CHARAKTERIZACE POVRCHU IRIDIA (100) (5x1)

První měření v rámci experimentu proběhlo na povrchu Iridia (100) s rekonstrukcí (5x1). Povrch Ir (100) se používá jako substrát pro přípravu vzorku  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Prvním krokem před

zahájením samotného experimentu bylo vytvořit na povrchu iridiového monokrystalu s povrchovou orientací (100), který lze zakoupit u specializovaných dodavatelů, rekonstrukci (5x1). Pro přípravu rekonstrukce byl povrch nejprve vyčištěn kombinací žíhání ve vakuu za vysokých teplot a iontového odprašování (iontový bombard). Při procesu odprašování je na vzorek namířen proud urychlených iontů inertního plynu (v tomto případě argonu), který způsobí „odštěpení“ povrchových atomů spolu s atomy nečistot. Následně je povrch zahříván, aby došlo k jeho krystalografickému uspořádání. Žíhání vzorku je znázorněno na obrázku 28. Podle potřeby je možné proces opakovat. Povrch byl následně vyžíhán na teplotu 1330 K, při které dochází k požadované rekonstrukci.

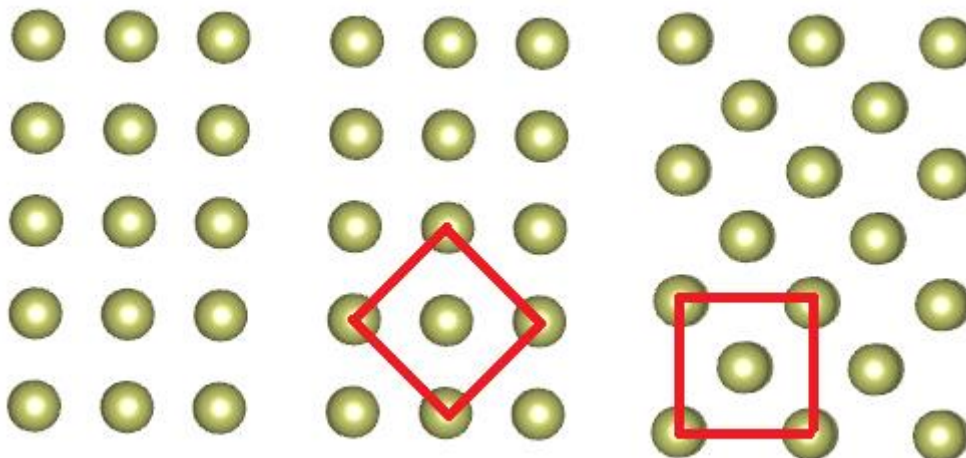


Vzorek iridia

*Obr. 28: Žíhání iridia pro obnovení povrchu. Žhnoucí vzorek je vyznačen šipkou.*

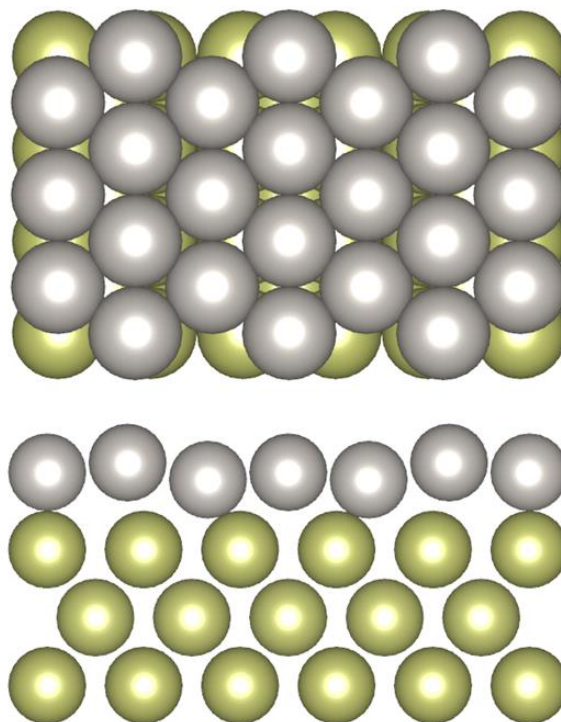
Pro provedení úhlového skenu bylo nutné vypočítat podle rovnice (1) energii odchozích iontů. Vypočtená hodnota byla v rámci kalibrace přístroje potvrzena i experimentálně. Na tuto energii byl následně nastaven hemisférický analyzátor. Samotný úhlový sken byl proveden jednou v rozsahu dopadového úhlu  $0 \rightarrow 90^\circ$  a zpět. Po 200 minutách bylo měření zopakováno pro úhly  $0 \rightarrow 135^\circ$ . Hlavním účelem těchto měření bylo posoudit stabilitu rekonstrukce Ir (100) (5x1) a rychlost znečištění povrchu. Pro simulaci výsledků experimentu bylo narozdíl od předchozích případů nutné zvažovat polohy atomů povrchové rekonstrukce. Pro simulaci roviny Ir (100) by stačilo periodicky prodloužit stranu elementární objemové buňky iridia. V případě tvorby rekonstrukce (5x1) je proces odlišný, jelikož povrchová rekonstrukce je vyjádřena vůči povrchové elementární buňce. Povrchová elementární buňka je ale v případě roviny (100) vychýlena oproti ose X o  $45^\circ$  (obr. 29). Pro správné vyjádření azimutálního úhlu v simulaci je nutné, aby byla strana povrchové elementární buňky rovnoběžná s osou X. Až takto pootočená

povrchová elementární buňka byla zapsána do souřadnic a podle ní byly definovány pozice atomů odpovědných za rekonstrukci.



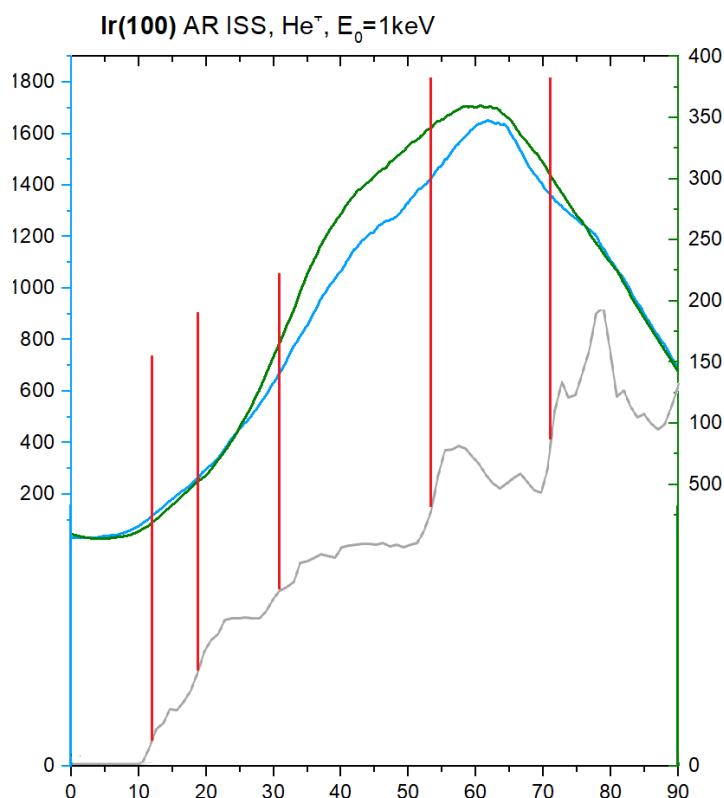
Obr. 29: a) rovina (100), b) na ní vyznačená elementární povrchová buňka, c) výsledné zapsání po otočení.

Rekonstrukce 5x1 v tomto případě znamená, že na 6 povrchových atomů připadne 7 atomů po rekonstrukci ve směru osy X, ve směru osy Y jsou rekonstruované atomy na atomech nerekonstruovaných, popřípadě v mezeře mezi nimi. Vzdálenost atomů elementární buňky, která již má stranu rovnoběžnou s osou X je pro osy X a Y  $\sqrt{2}a/2$ , a ve směru osy Z jsou atomy vzdálené o  $a$  ( $a = 383.9$  pm). Následně byly před tuto vrstvu zapsány souřadnice atomů zodpovědných za rekonstrukci. Při tom se vycházelo z práce [18]. Z dat pozorovaných metodou LEED pak byl odečten azimutální úhel rekonstruovaného povrchu, který je  $40^\circ$ .



Obr. 30: Vrchní a boční pohled na rekonstrukci (5x1). Objemové atomy Ir jsou vyznačeny zlatou, povrchové atomy Ir stříbrnou barvou.

Výsledek experimentu je zobrazen na obrázku 31. Střední náběžných hran experimentálního signálu jsou patrné na úhlech cca 12, 30 a 52°. Při 60° je dosaženo maxima signálu, poté signál klesá. Je patrné, že výsledek experimentu se nepochybně liší od předchozích dat z literatury a dochází ke značnému rozšíření náběžné hrany. Rozdíly našeho improvizovaného experimentu a dedikovaných experimentů popsanych v literatuře jsou způsobeny geometrií experimentu (odrazový a azimutální úhel) a rozdíly ve fokusaci způsobených fokusací detektoru a iontového svazku. V ideální situaci by byl fokusován iontový svazek na co nejmenší prostor.



Obr. 31: Porovnání provedeného experimentu s výsledným modelem.

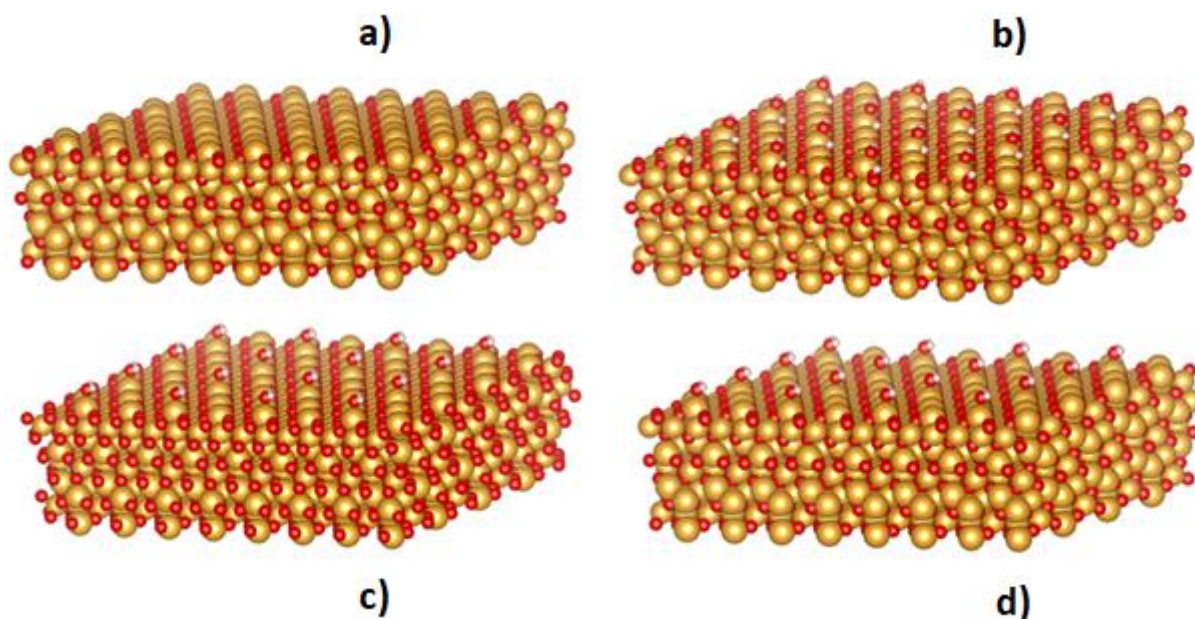
Při porovnání s modelem je pozorován dřívější nástup peaků, podobně jako byl pozorován při porovnání s iridiem (110). Kritický úhel  $\psi_c$  odpovídá v modelované spektroskopii přibližně 11°. Další náběžná hrana je modelem předpovězena při 14°, resp. 20° což odpovídá nástupu signálu, který nastal v experimentu. K podobnému nástupu dochází při 32°, od 36° je signál téměř konstantní. Poslední výrazná náběžná hrana je pozorovatelná při dopadovém úhlu asi 54°. Jak je z výsledků patrné, i přes nedostatky experimentu je možné jednotlivé změny přírůstků signálu přisoudit odpovídajícím si náběžným hranám predikovaných modelem. Bylo tedy přistoupeno k experimentu na povrchu oxidu kobaltnato-kobaltitém (111) s cílem popsat způsob dosedání molekul vody.

## 6.2 PŘÍPRAVA VZORKU $\text{Co}_3\text{O}_4$ (111) NA SUBSTRÁTU IR (100)

Před depozicí kobaltu bylo nutné nejprve substrát Ir (100) zoxidovat, aby došlo k rekonstrukci na povrchový oxid irida ( $2 \times 1$ ). Na tento povrch byla v kyslíkové atmosféře nanášena při nízké teplotě vrstva kobaltu metodou vakuového napařování. Během ní dochází k tvorbě kobaltových par zahřátím kobaltového drátu na vysokou teplotu. Pára kobaltu kondenzuje na substrát, kde dochází ke vzniku neuspořádané spojité vrstvy. Vzniká nejdříve oxid kobaltnatý CoO, který se po opětovném žhání v kyslíkové atmosféře oxiduje až na oxid kobaltato-kobaltitý  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Jedná se o upravený postup, který byl publikován v [19, 20]. Po provedení měření LEED a ISS na tomto vzorku byla na vzorek deponována voda ve formě vodní páry. Aby byla zajištěna čistota vody, byla před její depozicí provedena vakuová destilace.

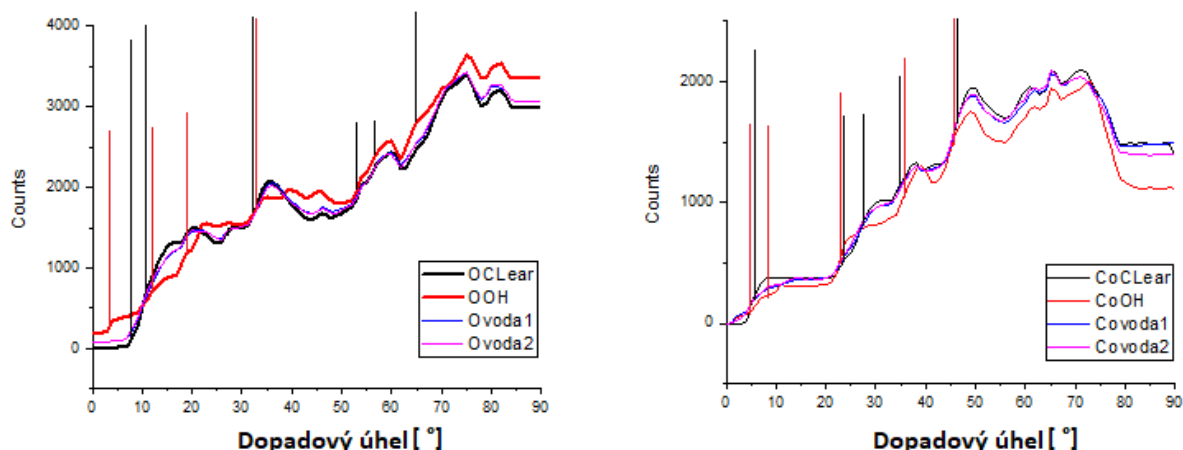
## 6.3 CHARAKTERIZACE POVRCHU $\text{Co}_3\text{O}_4$ (111)

Podobně jako pro povrch Iridia i zde byla provedena měření stejným způsobem, tentokrát však byla všechna v rozsahu  $0-135^\circ$ . Jelikož analyzátor umožňuje záraz detekovat pouze ionty jednoho prvku, byla provedena dvě měření, nejprve pro rozptyl iontů na atomech Co, potom na atomech O. Také v tomto případě byly pozorovány dvě na sebe kolmé domény, přičemž azimutální úhel jedné z nich byl  $21^\circ$ . Na rozdíl od předchozích simulací jsem nemusel vypočítávat předpokládané souřadnice atomů Co a O na vzorku. Souřadnice byly získány od spolupracující zahraniční laboratoře a byly pro tyto účely vypočteny teoretickými fyziky. Výpočty popisují čistý povrch  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a tří různé geometrie adsorbovaných molekul  $\text{H}_2\text{O}$  (obr. 32). Ty se liší jak umístěním molekul vody na povrchu, tak i způsobem interakce molekul s povrchem.



Obr. 32: Uvažované varianty dosedání vodních molekul. a) čistý povrch  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b) povrch plně pokrytý dosedající vodou, c, d) tyto varianty uvažují nižší množství molekul vody a jejich odlišné uspořádání.

Pro vytvoření modelu podle obrázku 32 b–d bylo z důvodu symetrie nutné pro obě domény  $\text{Co}_3\text{O}_4$  uvažovat 3 pootočení molekul vody v rámci každé domény o  $120^\circ$ , jelikož dosedající skupina OH může dosednout právě 3 způsoby. Rozdílný výsledek modelu je způsoben pouze stíněním kyslíkových atomů z vody, jelikož hexagonální buňka  $\text{Co}_3\text{O}_4$  je po  $120^\circ$  souměrná, takže azimutální úhel zůstává nezměněný. Výsledky modelu rozptylu iontů na kobaltových a kyslíkových atomech pro geometrie čistého povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (obr. 32 a) a tři varianty adsorpce vody (obr. 32 b–d) jsou na obrázku 33. Jednotlivé barvy odpovídají variantám a) (černá křivka) až d) (růžová křivka). Stejnou barvou jsou také znázorněny náběžné hrany. Jelikož v případě variant c) a d) je rozdíl oproti čistému povrchu zanedbatelný, jsou zde zobrazeny pouze náběžné hrany uvažující varianty a) a b).



Obr. 33: Výsledek simulace pro jednotlivé dopadové úhly.

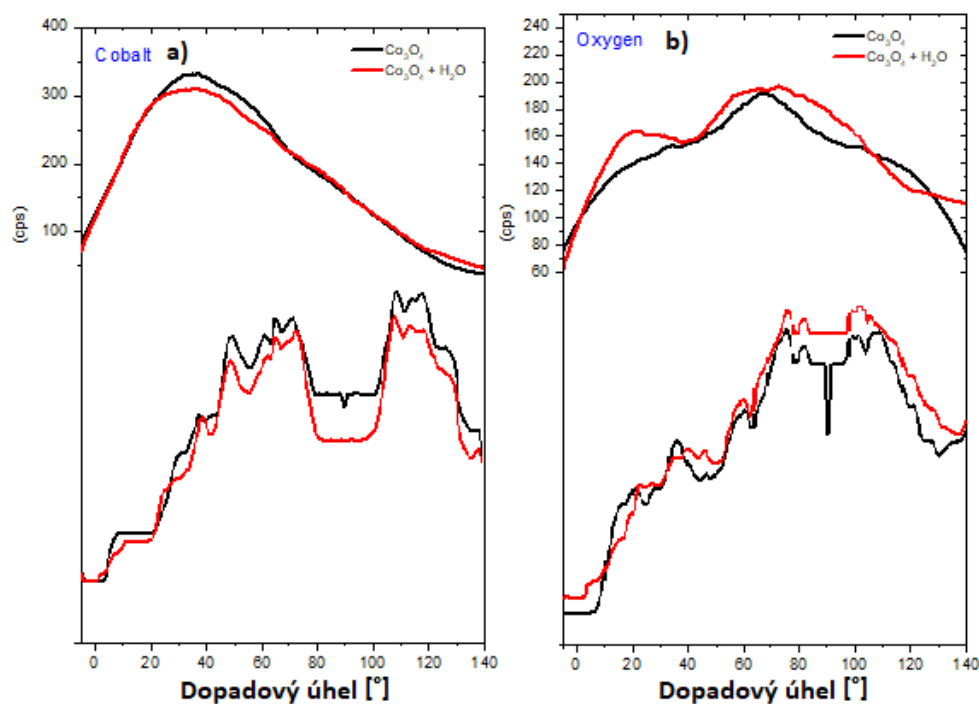
Při simulaci spektroskopie pro ionty odražené od kyslíku je pro čistý povrch kritický úhel  $6^\circ$ , který je následovaný další náběžnou hranou po překonání dopadového úhlu  $10^\circ$ . Dále je detekován významný nárůst při  $32^\circ$ , po kterém následuje pokles. Opětovný růst nastává díky třem náběžným hranám mezi  $50^\circ$  a  $57^\circ$ . Velký růst signálu se pak projeví při  $68^\circ$ . Po depozici vody jsou ionty odražené od atomů kyslíku detekovány od začátku měření. Jednotlivé náběžné hrany lze pozorovat při  $11^\circ$ ,  $20^\circ$  a  $32^\circ$ . Poté je průběh velmi podobný.

V případě rozptylu na atomech kobaltu model predikuje pro čistý povrch  $\text{Co}_3\text{O}_4$  překonání kritického úhlu při  $6^\circ$ , po kterém se množství odražených iontů stabilizuje. Další náběžné hrany jsou patrné při  $22^\circ$ ,  $27^\circ$  a  $35^\circ$ , a v experimentu by byly pravděpodobně detekovány pouze jako jedna. Poslední významná náběžná hrana je pozorovatelná při  $46^\circ$ . Následně nastává pokles signálu a několik menších nárůstů je patrných při  $60^\circ$ ,  $65^\circ$  a  $70^\circ$ . Po depozici vodou je kritický úhel překonán o asi  $1^\circ$  dříve oproti stavu před depozicí, tedy při  $5^\circ$ , což je způsobeno mírně odlišným uspořádáním povrchu s vodními molekulami vlivem elektromagnetického působení dosedajících atomů. Při  $22^\circ$  je nárůst signálu větší než v případě čistého povrchu, ale další růst signálu přichází až při  $36^\circ$ . Další průběh je velmi podobný simulaci pro čistý povrch. Model predikuje nižší počet iontů odražených od kobaltových atomů, což je očekávaná situace.

V získaných experimentálních datech ze spektroskopie iontů odražených od atomů kyslíku lze na obrázku 34 b) pozorovat zpomalení nárůstu pro úhly kolem  $10^\circ$ . Další nárůst je patrný kolem



50°. Po expozici vodou se zpomalení nárůstu projeví až při úhlu 20°, po němž následuje pokles celkového signálu. Signál začne opět růst až po 40°. V obou případech je dosaženo maxima při 60°, po expozici vodou nastává maximum na delší dobu. V případě kobaltu na obrázku 34 a) jsou si průběhy před a po expozici velmi podobné. Větší rozdíl je pozorovatelný při 40°, kdy kobaltový signál klesá mírně odlišným způsobem. Porovnání modelu s provedeným experimentem je na obrázku 34. Z důvodu velké podobnosti jednotlivých způsobů adsorpce vody je pro srovnání s experimentem vybrána simulace pro čistý povrch (obr. 32 a) a povrch plně pokrytý molekulami vody (obr. 32 b).



Obr. 34: Výsledky experimentu představují horní křivky, pod nimi výsledek modelu pro čistý povrch a povrch po depozici (červeně).

V rámci experimentu se potvrdilo, že na povrchu dochází k interakci mezi oxidem kobaltnato-kobaltitým a molekulami vody, což se projevuje poklesem signálu iontů odražených od kobaltu, a naopak růstem signálu pro ionty odražené od kyslíkových atomů. Tyto změny jsou simulovány také vytvořeným modelem. Značné rozšíření náběžných hran v experimentálním signálu bohužel neumožňuje detailnější srovnání mezi předpovědí modelu a výsledky experimentu. Způsob uspořádání vody na povrchu by musel být experimentálně ověřen na aparatuře s optimalizovanou geometrií pro měření ISS, protože rozdíly, které jsou předpovězeny modelem jsou natolik detailní, že jsou pod rozlišovací schopnost provedeného experimentu. Kromě použití dedikované aparatury by se zpřesnění dosáhlo také optimálním nastavením azimutálního úhlu.

## 7 ZÁVĚR

V této práci byl za použití volně dostupného softwaru vytvořen počítačový model pro simulaci výsledků iontové spektroskopie, což přináší nové možnosti její interpretace. Na základě modelu je možné porovnáním výsledků ze skutečného měření potvrdit předpokládané umístění povrchových atomů. Hlavní výhodou je nízká časová náročnost, velká univerzálnost a grafické zpracování modelu, díky kterému je snadné určit vrstvu ze které signál pochází.

Shoda experimentálních dat a výsledků simulace je velmi dobře patrná při porovnání s výsledky experimentů popsaných v literatuře, ale také v případě experimentu, který jsem provedl na povrchu Ir (100) (5x1). Posouzení shody simulace s experimentem na povrchu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a určení přesné geometrie adsorbovaných molekul  $\text{H}_2\text{O}$  je mimo možnosti provedení experimentu, ale vliv adsorbované vody byl z dat jasně patrný. Zatímco model je relativně přesný a velmi citlivý, nedostatky experimentu jsou patrné hlavně při pozorování složitých povrchů.

Vytvořený model rozšiřuje možnosti simulace rozptylu iontů, takže je možné vypočítat simulace nejen pro nízkoindexové krystalografické směry, ale pro libovolný azimutální úhel. Postupy vytvořené a prezentované v této práci mohou sloužit pro rozvoj uživatelské aplikace na základě vytvořených scriptů, která by umožnila výpočet pouze na základě vstupních souborů ve standardním krystalografickém formátu.



## 8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KRUSE, Bjørnar, Sondre GRINNA a Cato BUCH. Hydrogen – Status and Possibilities. *The Bellona Foundation*. 2002, **2002**(6), 4-41. Dostupné z: [https://web.archive.org/web/20110716182415/http://bellona.org/filearchive/fil\\_Hydr ogen\\_6-2002.pdf](https://web.archive.org/web/20110716182415/http://bellona.org/filearchive/fil_Hydr ogen_6-2002.pdf) [cit. 2022-02-05]
- [2] ZHANG, Houcheng, Guoxing LIN a Jincan CHEN. Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2010, **35**(20), 10851-10858 [cit. 2022-02-05]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.088
- [3] *Zpráva U.S. department of energy: Comparison of Fuel Cell Technologies* [online]. 2016, April [cit. 2022-02-05]. Dostupné z: [https://www.energy.gov/sites/default/files/2016/06/f32/fcto\\_fuel\\_cells\\_comparison\\_chart\\_apr2016.pdf](https://www.energy.gov/sites/default/files/2016/06/f32/fcto_fuel_cells_comparison_chart_apr2016.pdf)
- [4] SEH, Zhi Wei, Jakob KIBSGAARD, Colin F. DICKENS, Ib CHORKENDORFF, Jens K. NØRSKOV a Thomas F. JARAMILLO. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*. 2017, **355**(6321). ISSN 0036-8075. [cit. 2022-02-05]. Dostupné z: doi:10.1126/science.aad4998
- [5] LÜTH, Hans. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. 6. 2014. ISBN 9783319307541. [cit. 2022-02-19].
- [6] AONO, Masakazu, et al. Interaction Potential between He and Ti in a keV Range as Revealed by a Specialized Technique in Ion Scattering Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1982, **21**(Part 2, 11), L670-L672. ISSN 0021-4922. [cit. 2021-12-11]. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.21.L670
- [7] NIEHUS, Horst, Werner HEILAND a Edmund TAGLAUER. Low-energy ion scattering at surfaces. *Surface Science Reports*. 1993, **17**(4-5), 213-303. ISSN 01675729. [cit. 2021-12-11]. Dostupné z: doi:10.1016/0167-5729(93)90024-J
- [8] FAUSTER, Th. Surface geometry determination by large-angle ion scattering. *Vacuum*. 1988, **38**(2), 129-142. ISSN 0042207X. [cit. 2021-12-11]. Dostupné z: doi:10.1016/0042-207X(88)90611-2
- [9] PIRA, Peter. *Štúdium štruktúry povrchov metódou difrakcie pomalých elektrónov (LEED)*. Praha, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Matematicko - fyzikální fakulta. Vedoucí práce Vladimír Matolín. [cit. 2022-02-05].
- [10] SOUBUSTA, Jan. *Fyzika pevných látek SLO/PL* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012 [cit. 2021-01-23]. ISBN 978-80-244-3095-9. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/ped/jaro2015/FY2BP\\_PL/um/pl.pdf](https://is.muni.cz/el/ped/jaro2015/FY2BP_PL/um/pl.pdf)
- [11] <https://www.python.org/downloads/>
- [12] <http://www.povray.org/>
- [13] <https://python-pillow.org/>



- [14] OEN, Ordean S. Universal shadow cone expressions for an atom in an ion beam. *Surface Science*. 1983, **131**(2-3), L407-L411. ISSN 00396028. [cit. 2021-11-25]. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(83)90269-8
- [15] [http://www.f-lohmueller.de/pov\\_tut/camera\\_light/camera\\_e1.htm#orthographic](http://www.f-lohmueller.de/pov_tut/camera_light/camera_e1.htm#orthographic)
- [16] <https://www.webelements.com/>
- [17] SPITZL, Ralf, Horst NIEHUS a George COMSA. 180° low-energy impact collision ion scattering spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* [online]. 1990, **61**(2), 760-764 [cit. 2022-02-05]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1141491
- [18] GE, Q, D.A KING, N MARZARI a M.C PAYNE. First principles calculation of the energy and structure of two solid surface phases on Ir{100}. *Surface Science* [online]. 1998, **418**(3), 529-535 [cit. 2022-01-23]. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/S0039-6028(98)00764-X
- [19] MEYER, W, K BIEDERMANN, M GUBO, L HAMMER a K HEINZ. Surface structure of polar Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) films grown epitaxially on Ir(100)-(1 × 1). *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2008, **20**(26) [cit. 2022-02-05]. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/20/26/265011
- [20] RONOVSKÝ, Michal. *Highly ordered cobalt oxide thin films for model catalysis*. Praha, 2020. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Matematicko - fyzikální fakulta. Vedoucí práce Josef Mysliveček. [cit. 2022-02-05].

## 9 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Znázornění řezu plošně centrované buňky (FCC) vlevo, vpravo pak odvozená povrchová elementární buňka FCC (110) (ohraničena černě). Pro větší přehlednost jsou atomy ve druhé vrstvě povrchu znázorněny červenou barvou. ....	8
Obr. 2: Vyznačení krystalografických směrů v rovině FCC (110). Pohled shora .....	8
Obr. 3: Vlevo znázorněna relaxace povrchu, vpravo rekonstrukce. Pohled z boku.....	9
Obr. 4: Znázornění Woodsovy notace rekonstrukce povrchu. Pohled shora. ....	9
Obr. 5: Schéma hemisférického analyzátoru s vyznačenou dráhou pro ionty různých energií. Detektor je znázorněn modře. ....	10
Obr. 6: Iont se odrazí od atomu z první vrstvy a nepronikne do druhé. Atomy ve druhé vrstvě jsou v tuto chvíli nedetekované. ....	11
Obr. 7: Geometrie experimentu iontové spektroskopie. Iontové dělo je znázorněno oranžově, analyzátor modře. Zeleně vyznačený úhel je doplněk do $180^\circ$ odrazového úhlu. Azimutální úhel vyjadřuje rotaci vybraného krystalografického směru vůči rovině měření.....	12
Obr. 8: Při kritickém úhlu vystupují atomy ze stínu. Pro nižší úhly dopadu není rozptyl iontů od atomů pozorovatelný. Převzato z [8].....	12
Obr. 9: Graf modelované iontové spektroskopie. Náběžné hrany jsou vyznačeny červeně. ...	12
Obr. 10: LEED snímek povrchu $\text{Co}_3\text{O}_4$ s vyznačeným azimutálním úhlem v reciprokém prostoru a dvěma na sebe kolmými doménami. ....	13
Obr. 11: LEED snímek povrchu Ir (100) (5x1) s vyznačeným azimutálním úhlem a dvěma na sebe kolmými doménami. ....	14
Obr. 12: Ilustrace stínícího kužele.....	16
Obr. 13: Vyrenderovaný stínící kužel s barevně odlišenými komolými kužely ze kterých je složen.....	17
Obr. 14: Část kódu zodpovědná za renderování stínícího kužele napsaná v jazyce Python. ...	17
Obr. 15: Jednotlivé atomy umístěné do prostoru. ....	18
Obr. 16: Srovnání pravotočivých a levotočivých souřadnic. ....	18
Obr. 17: Stínící kužel umístěný za příslušným atomem.....	19
Obr. 18: Umístění kamery prostřednictvím goniometrických funkcí. ....	19
Obr. 19: Stínící kužely umístěné za atomy. Žlutá šipka představuje směr šíření iontů. ....	20
Obr. 20: a) Umístění atomů. b) Aplikace stínění. c) obklopení vzorku pro odstínění atomů objemu. D)V konečné fázi použité pro simulaci jsou všechny stínící kužely a atomy periodického prodloužení vzorku zabarveny černě a kamera v detekuje jen nezastíněné atomy. ....	21
Obr. 21: Jednotlivé krystalografické směry roviny FCC (110).....	22
Obr. 22: Odvození povrchové elementární buňky (černě ohraničena v části napravo). ....	22
Obr. 23: Porovnání výsledků modelu (spodní křivka) s experimentálními daty. Červeně jsou vyznačeny odpovídající si náběžné hrany (v referenční křivce vyznačeny křížkem). ....	23
Obr. 24: Porovnání rozptylu iontů na povrchu Ir (110). Experimentální křivka je nahoře.....	24
Obr. 25: Porovnání výsledků experimentální iontové spektroskopie pro odrazový úhel $180^\circ$ (nahore) a $165^\circ$ . Data pochází z [7].....	25



Obr. 26: Závislost počtu detekovaných iontů na azimutálním úhlu. Pro dobře rozlišitelné výsledky je nutné vybírat minima tohoto grafu. Převzato z [8]. .....	26
Obr. 27: Geometrie experimentu znázorněná vyznačená na fotografii použité vakuové aparatury. Modře znázorněný vzorek se otáčí ve směru šipky.....	26
Obr. 28: Žíhání iridia pro obnovení povrchu. Žhnoucí vzorek je vyznačen šipkou. ....	27
Obr. 29: a) rovina (100), b) na ní vyznačená elementární povrchová buňka, c) výsledné zapsání po otočení. ....	28
Obr. 30: Vrchní a boční pohled na rekonstrukci (5x1). Objemové atomy Ir jsou vyznačeny zlatou, povrchové atomy Ir stříbrnou barvou. ....	28
Obr. 31: Porovnání provedeného experimentu s výsledným modelem. ....	29
Obr. 32: Uvažované varianty dosedání vodních molekul. A) čistý povrch $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b) povrch plně pokrytý dosedající vodou, c, d) tyto varianty uvažují nižší množství molekul vody a jejich odlišné uspořádání.....	30
Obr. 33: Výsledek simulace pro jednotlivé dopadové úhly. ....	31
Obr. 34: Výsledky experimentu představují horní křivky, pod nimi výsledek modelu pro čistý povrch a povrch po depozici (červeně). ....	32

## 10 PŘÍLOHY

### 10.1 SCRIPT PRO VYTVOŘENÍ SCÉNY

Script napsaný v jazyce Python, který vytváří popis scény v jazyce SDL pro následné renderování obrázků, je přiložený jako simulace\_rozptylu\_iontů.py.

### 10.2 VIDEO - SIMULACE ROZPTYLU IONTŮ

Následující videa ukazují průběh modelu. Atomy vzorku jsou znázorněny modře (Co) a červeně (O). Rozsah simulace je od  $-5^\circ$  do  $90^\circ$  (dle konvence ISS).

- Rozptyl iontů z pohledu iontového děla se znázorněným stíněním a periodickým prodloužením (béžové a fialové).  
<https://youtu.be/iuPb1so2ZAE>
- Rozptyl iontů z pohledu iontového děla používaný pro vyhodnocení. Periodické prodloužení a stíny jsou zabarveny černě.  
<https://youtu.be/fdogFLBDMdw>
- Simulace bez periodického prodloužení z pohledu iontového děla.  
<https://youtu.be/oxdGQJ-l0kc>
- Simulace bez periodického prodloužení z pohledu 3. osoby s přidaným zdrojem světla.  
[https://youtu.be/Wr\\_cH4LhvO4](https://youtu.be/Wr_cH4LhvO4)