

Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Michal Škoda

Studium valenčního pásu přechodových kovů a jejich slitin

Katedra elektroniky a vakuové fyziky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2006

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za odborné vedení mé práce a za jeho cenné rady a připomínky ke zpracování výsledků a k jejich interpretaci. Rovněž děkuji svým konzultantkám RNDr. Kateřině Veltruské, CSc. a Mgr. Natalii Tsud, Dr. i ostatním členům skupiny fyziky povrchů KEVF, bez jejichž přispění by tato práce nevznikla.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým rodičům za podporu ve studiu.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 24.4.2006

Michal Škoda

Obsah

Obsah	3
Abstrakt	4
Seznam použitých anglických zkratk	5
1. Úvod	7
2. Teoretická část	11
2.1. Fotoelektronová spektroskopie (PES)	11
2.1.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	15
2.1.2. Fotoelektronová spektroskopie využívající synchrotronové záření (SRPES)	15
2.1.3. Rezonanční fotoelektronová spektroskopie (RPES)	17
2.2. Difrakce pomalých elektronů (LEED)	21
3. Experimentální zařízení	22
4. Výsledky	27
5. Diskuse	45
6. Závěr	52
Literatura	53

Abstrakt

Název práce: *Studium valenčního pásu přechodových kovů a jejich slitin*

Autor: *Michal Škoda*

Katedra (ústav): *Katedra elektroniky a vakuové fyziky*

Vedoucí diplomové práce: *Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.*

E-mail vedoucího: *matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz*

Abstrakt: *Práce se zabývá studiem bimetalického systému Ce/Pd(111) metodami fotoelektronové spektroskopie (PES). Výsledky získané metodou rezonanční fotoelektronové spektroskopie (RPES) ukazují, že změna chemického stavu systému je zřejmě doprovázena významnou modifikací pásové struktury atomů systému, která se projevuje dramatickými změnami obzvláště ve valenčním pásu. Metoda RPES se prokázala být velmi mocným nástrojem ke studiu elektronové struktury valenčního pásu.*

Klíčová slova: *XPS, SRPES, RPES, Pd, Ce*

Title: *Valence band study of transition metals and their alloys*

Author: *Michal Škoda*

Department: *Department of Electronics and Vacuum Physics*

Supervisor: *Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.*

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

Abstract: *The work deals with study of bimetallic system Ce/Pd(111) by photoelectron spectroscopy method (PES). Its investigation by resonant photoelectron spectroscopy (RPES) showed, that the chemical state modifications of the system induce significant modifications in the band structure of its atoms implicating a dramatic valence band changes. The RPES method has appeared to be a powerful instrument for valence band electron structure study.*

Keywords: *XPS, SRPES, RPES, palladium, cerium*

Seznam použitých anglických zkratk

AES	Auger Electron Spectroscopy, Augerova elektronová spektroskopie
arb.u.	arbitrary units, libovolné jednotky
ARPES	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, úhlově rozlišená fotoemisní spektroskopie
CAE	Constant Analyser Energy, režim konstantní průletové energie
CIS	Constant Initial State, konstantní počáteční stav
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy, elektronová spektroskopie charakteristických ztrát
FWHM	Full Width at Half-Maximum, pološířka
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
LEED	Low-Energy Electron Diffraction, difrakce pomalých elektronů
MEBES	Micro Electron Beam Evaporation Source, vypařovací zdroj pro vakuové vypařování elektronovým svazkem
ML	Mono Layer, monovrstva
MSI	Metal-Substrate Interaction, interakce kovu s podložkou
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, plazmochemická depozice tenkých vrstev z plynné fáze
PES	PhotoElectron Spectroscopy, fotoelektronová spektroskopie
RPES	Resonant PhotoElectron Spectroscopy, rezonanční fotoelektronová spektroskopie

SRPES	Synchrotron - Radiation PhotoElectron Spectroscopy, fotoelektronová spektroskopie využívající synchrotronové záření
UHV	Ultra-High Vacuum, ultra-vysoké vakuum (ultravakuum)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie

2. Úvod

Bimetalické, či obecněji vzato i systémy složené z více kovů na sebe v poslední době upoutávají velkou pozornost a jsou hojně zkoumány v řadě vědeckých a průmyslových laboratoří, mezi něž patří i katedra Elektroniky a vakuové fyziky na Univerzitě Karlově v Praze.

Multimetalické systémy si získaly velkou pozornost hlavně díky svým zajímavým fyzikálně-chemickým vlastnostem, které jsou využívány ve vzrůstajícím množství aplikací v moderních průmyslových technologiích. Mezi ně patří i heterogenní katalyzátory důležitých chemických reakcí, elektronické senzory plynů, různé druhy mikroelektronických součástek, či systémy využívající jejich optické vlastnosti. Souběžně s praktickým použitím a aplikovaným výzkumem, jehož snahou je optimalizace určitých vlastností těchto systémů, je vícesložkovým systémům věnována velká pozornost i ve výzkumu základním [1].

Bimetalický, resp. vícesložkový systém vzniká interakcí dvou, resp. více kovů, které tak vytvoří objemovou či povrchovou slitinu. Jejich slitina pak může vykazovat nové chemické a fyzikální vlastnosti, jež nebyly u jednotlivých složek pozorovány [2]. Důvody lze hledat zejména v modifikaci elektronové struktury vlivem vzájemné interakce kovů a podstatnou roli hraje i struktura slitiny.

Jak již bylo řečeno, jedno z nejvýznamnějších odvětví, kde se bimetalické systémy uplatňují, je heterogenní katalýza. Ta má velký praktický význam například při nízkoteplotní katalytické oxidaci CO, jež přitahuje značnou pozornost kvůli svým aplikacím v automobilovém průmyslu, při odstraňování

stopových množství CO z uzavřených atmosfér, např. při oxidaci nežádoucího odpadního CO vznikajícího v CO₂ laserech při jejich provozu.

Komerčně vyráběné katalyzátory zpravidla vykazují velmi složitou texturu. Obvykle jsou vyvíjeny semiempiricky metodou pokusu a omylu, bez hlubší znalosti jejich struktury a míry interakce zúčastněných kovů navzájem a s okolními plyny na atomární úrovni [3]. Experimentální metody fyziky povrchů, které se v poslední době stávají stále dostupnějšími, mohou představovat účinnou pomoc při studiu těchto interakcí. Nejprve na modelových, tj. jednodušších definovaně připravených systémech, zhotovených například depozicí jednoho kovu na druhý nebo současnou depozicí více kovů na definovaný substrát. Postupný přechod ke složitějším systémům umožní dokonaleji pochopit procesy probíhající na povrchu reálného katalyzátoru během chemické reakce. Výsledky výzkumu lze pak využít k optimalizaci stávajících a vývoji zcela nových katalyzátorů s lepšími vlastnostmi, např. vyšší aktivitou a selektivitou, nižší pracovní teplotou nebo nižšími výrobními náklady.

Interakce deponovaného kovu s jeho nosičem, tzv. Metal-Substrate Interaction (MSI) může do značné míry záviset na velikosti povrchových útvarů adsorbátu. Čím jsou částice menší, tím větší MSI lze očekávat. MSI je jednou z charakteristických vlastností, která není dosud plně pochopena a znalost vztahu mezi katalytickou aktivitou deponovaných kovových klastrů a chemickým složením nosiče a jeho strukturou, stále chybí.

Katalyzátory, které se v praxi ukazují být velmi efektivními pro nízkoteplotní oxidaci CO, vznikají nejčastěji interakcí aktivních kovů (Pd, Pt, Au, Rh, Ru, Cu,...) s oxidickými nosiči (Al₂O₃, CeO_x, SiO₂, MgO, SnO₂,...) [4, 5]. Paládiové katalyzátory nesené na oxidických podložkách vykazují vynikající aktivitu v nízkoteplotní oxidaci CO a uhlovodíků, která je lepší ve srovnání s katalyzátory používajícími Pt a Rh. Katalyzátorový kov může vytvářet různé intermetalické sloučeniny redukcí oxidického nosiče, např. Pd-Al [6,7], Pd-Sn [8], Pd-Ce [9-10] vykazující silnou bimetalickou interakci díky hybridizaci orbitalů *d*- a *s*, *p*- nebo *f*- vedoucí k vytvoření slitiny s mimořádnými katalytickými vlastnostmi.

V poslední době se do centra pozornosti dostává použití oxidu céru jako promotéru v třicestných katalyzátorech namísto dříve používané aluminu poté, co bylo navrženo zlepšit disperzi aktivního kovu po nosiči a teplotní stabilitu nosiče, aby se zvýšila aktivita oxidace CO a konverze vodního plynu a zlepšila schopnost akumulace a uvolňování kyslíku.

Současný výzkum v oblasti heterogenní katalýzy ukazuje, že kovy, mezi nimi i paládium, nesené oxidickými nosiči z CeO_2 vykazují výborné vlastnosti v reakcích přetvářejících palivo na bázi uhlovodíků a jsou vhodnými materiály pro vývoj nízkoteplotních palivových článků [12-14]. Jedna z rolí paládia při procesu konverze uhlovodíků par je oxidace CO, který je nežádoucím produktem reakce. Vědecké týmy ve Spojených státech, Evropě a v Japonsku pracují na novém přístupu ke konstrukci miniaturních palivových článků založeném na tenkovrstvých technologiích, např. napařování, plazmochemické depozici tenkých vrstev PECVD a dalších. Slitiny Pd/Ni/CeO_x jsou slibnými materiály pro přípravu tenkovrstvých elektrod v těchto palivových člancích.

Přes potenciálně vysoký technologický dopad systémů Pd/Ce(CeO_x), nebyly dodnes provedeny žádné fundamentální studie povrchové reaktivity slitin Ce/Pd. Strukturální a elektronické vlastnosti uspořádaných Ce/Pd(111) povrchových slitin byly zkoumány metodou ARPES s použitím synchrotronového záření [15].

Změnám v elektronické struktuře sloučenin obsahujících Pd a Ce v různém stechiometrickém poměru je věnována pozornost kvůli jejich možnému využití jako supravodivých materiálů, např. CePd₃ [16], CeMX ($M = \text{Pt}, \text{Pd}; X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)[17], Ce/Pd(100) [18]. Avšak experimenty pro tyto studie se provádějí typicky za velmi nízkých teplot.

Tato práce je věnována studiu kombinace kovů cér-paládium, konkrétně bimetalickému systému Ce/Pd(111), připravenému vakuovým napařováním. Tento systém slouží jako model pro komerčně vyráběný katalyzátor Pd/CeO_x, jenž je tvořen paládiovými částicemi velmi malých rozměrů (řádově nm) dispergovanými na porézním oxidickém nosiči CeO₂. Hlavní cíl práce je prohloubení znalostí vlivu interakce Pd-Ce na reaktivitu Pd v oblasti rozhraní Pd-

CeO_x v reálném systému studiem elektronických vlastností a struktury modelového systému Ce/Pd(111).

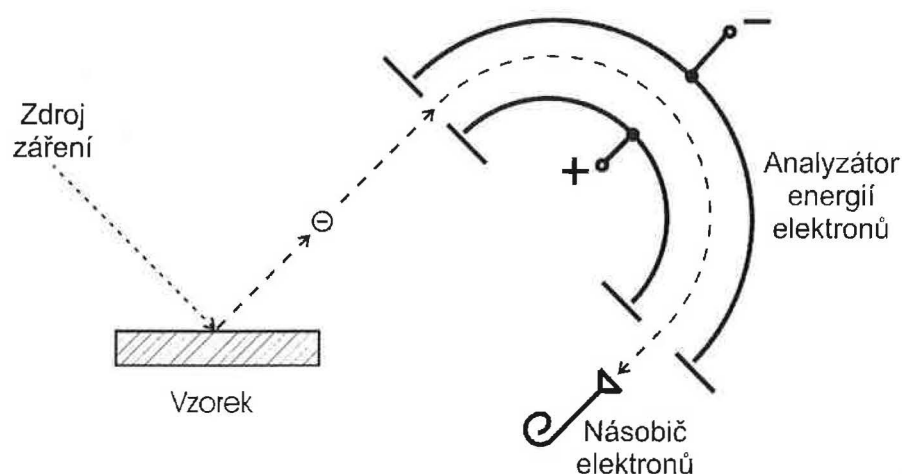
System Ce/Pd(111) byl při poměrně rozsáhlé sérii experimentů prováděných povrchově citlivými metodami zkoumán na detašovaném pracovišti MFF UK na synchrotronu Elettra v Terstu, které je společným projektem Univerzity Karlovy, Praha; Akademie věd ČR, Praha a Sincrotrone Elettra, Trieste. Ke studiu elektronové struktury byla použita metoda fotoelektronové spektroskopie (PES) používající jak rentgenového záření (XPS), tak i její sofistikovaná modifikace využívající synchrotronové záření (SRPES). Originální výsledky přinesla též metoda rezonanční fotoelektronové spektroskopie (RPES), která byla v rámci skupiny povrchů úspěšně použita poprvé v dubnu 2005 právě na tomto systému. Pro zkoumání morfologických vlastností systému sloužila metoda difrakce pomalých elektronů (LEED).

Vzhledem k omezenému rozsahu práce je zde prezentována pouze vybraná část výsledků, které poskytly výše zmíněné experimenty.

2. Teoretická část

2.1. Fotoelektronová spektroskopie (PES)

Metoda fotoelektronové spektroskopie (PES), schéma základního upořádání viz obr. 2.1, je používána ke studiu chemického složení povrchů a povrchových oblastí tenkých vrstev. Od svého vzniku získala širokou oblibu mezi vědeckými pracovišti a stala se běžnou součástí vybavení světových laboroří zabývajících se fyzikou pevné fáze. Je používána též jako diagnostická metoda ve výrobních procesech v oblastech špičkových technologií. Mezi její hlavní přednosti oproti ostatním povrchově citlivým metodám patří nedestruktivnost, značná chemická citlivost a velké množství dat získané za relativně krátkou dobu měření.



Obr. 2.1: Schéma uspořádání metody PES

Podstatou fotoelektronové spektroskopie je vnější fotoelektrický jev. Primárním činidlem jsou fotony o energii $h\nu$. Je-li vzorek vodivý, a je-li vodivě spojen s analyzátozem, Fermiho hladiny vzorku a analyzátozu jsou vyrovnány (viz obr. 2.2 (a)).

Dopadající záření interaguje s elektronovým obalem atomů vzorku. Je-li energie primárních fotonů dostatečná, tj. větší než fotoelektrická výstupní práce elektronů vzorku, může způsobit fotoefekt. Při něm jsou ze vzorku do vakua emitovány fotoelektrony s kinetickou energií E_K^V . Je-li E_B^V vazebná energie elektronu vztahovaná k hladině vakua, platí (viz obr. 2.2 (a))

$$h\nu = E_K^V + E_B^V. \quad (2.1)$$

V praxi je výhodnější používat vazebné energie E_B vztahované k Fermiho hladině vzorku, která je u většiny pevných látek pevně daná. Rovnici (2.1) pak lze přepsat do tvaru

$$h\nu = E_K^V + E_B + \Phi, \quad (2.2)$$

kde Φ značí výstupní práci vzorku (viz obr. 2.2b).

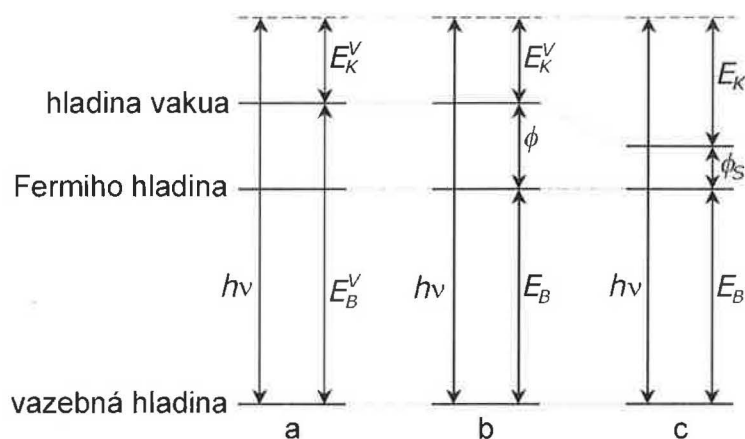
Vylétující elektrony lze zachytit vhodně umístěným analyzátozem energií (spektrometrem) a zaznamenat tak jejich energetické rozdělení, tj. závislost počtu elektronů na jejich kinetické energii. Vylétnuvší elektron je v prostoru mezi vzorkem a spektrometrem urychlen z energie E_K^V na energii E_K o energii rovnou rozdílu výstupních prací Φ vzorku a Φ_S spektrometru (viz obr. 2.2 (c)). Celkovou energetickou bilanci pak lze popsat vztahem

$$h\nu = E_K + E_B + \Phi_S. \quad (2.3)$$

Za předpokladu znalosti energie použitého záření $h\nu$ a výstupní práce spektrometru Φ_S , již lze získat např. měřením vhodného referenčního vzorku, poskytuje rovnice (2.3) jednoznačný vztah mezi kinetickou energií E_K měřenou spektrometrem a vazebnou energií E_B vztahovanou k Fermiho hladině vzorku.

Doposud jsme uvažovali vzorek vodivý, vodivě spojený se spektrometrem. Bude-li mezi vzorkem a spektrometrem nenulový rozdíl potenciálů, budou kinetické, a tím i vypočtené vazebné, energie posunuty. Nevodivý či špatně vodivý vzorek se bude vlivem fotoemise kladně nabíjet a energetická osa bude

posunuta. Vylétávající fotoelektrony budou rozdílem potenciálů mezi vzorkem a spektrometrem bržděny na nižší kinetické energie, z čehož vyplývají vyšší spočtené vazebné energie.



Obr. 2.2: Energetická bilance fotoemisního procesu

Reálné naměřené energetické spektrum nebude však obsahovat pouze maxima (píky) vyplývající ze vztahu (2.3). Fotoemisní linie odpovídající hladinám charakterizovaným vedlejším kvantovým číslem $l > 0$ (p, d, f) jsou v důsledku spin-orbitální interakce rozštěpeny na dublet. Energetická odlehlost složek dubletu roste s atomovým číslem a navíc při konstantním hlavním kvantovém čísle n roste s hodnotou vedlejšího kvantového čísla. Tyto degenerované hladiny se proto rozlišují číslem udávajícím celkový spin všech elektronů na této hladině.

Vazebné energie elektronových hladin chemicky nevázaného prvku jsou pevně dány. Je-li atom prvku chemicky vázán k atomu prvku jiného, může se vazebná energie jeho hladin změnit. Dochází k tzv. chemickému posuvu. Hodnota posuvu bývá až několik elektronvoltů a je možný na obě strany energetické osy. Z naměřených vazebných energií lze tedy určit i chemický stav prvku, například tak rozlišit kov a jeho jednotlivé oxidy, apod.

Emisí elektronu se systém vzorku dostává do nestabilního ionizovaného stavu, dochází k relaxačním procesům, které se projeví na spektru. Nejvýznamnější z nich jsou Augerovy přechody, jež do fotoelektronového spektra

přinášejí další píky. Kinetická energie Augerových elektronů nezávisí na energii budícího záření, čehož lze využít k jejich odlišení. Změnou energie primárního záření se ve spektru vazebných energií Augerovy píky posunou o velikost změny energie záření, zatímco poloha fotoelektronových píků zůstane stejná. Studium Augerových přechodů se zabývá Augerova elektronová spektroskopie AES [19,20].

Další linie na spektru jsou tzv. shake-up a shake-off satelity. Jsou způsobeny excitací valenčních elektronů do nezaplněných stavů (shake-up), nebo ionizací systému v důsledku této excitace (shake-off). Tyto linie lze obvykle při analýze spektra zanedbat, je však třeba dát pozor, aby nedošlo k jejich záměně s hlavními fotoelektronovými liniemi jiných prvků.

Fotoelektrony, které během svého transportu k povrchu prodělají náhodné neelastické interakce vytvářejí na spektru značné pozadí. Při analýze spektra je většinou toto pozadí na obtíž a vhodným způsobem ho ze spektra odstraňujeme. Existuje více metod odečtu pozadí (lineární pozadí, pozadí dle Shirleyho, pozadí dle Tougaard), podrobněji viz [20].

Některé ztráty mohou být charakteristické, a tedy se projeví dalšími píky na spektru. Studium těchto linií se zabývá spektroskopie charakteristických ztrát EELS.

Souvislost mezi intenzitou fotoelektronového píku a koncentrací příslušného prvku ve vzorku a relativně snadná analýza naměřených spekter dovolují za určitých zjednodušujících předpokladů i kvantitativní analýzu.

Podle použitého primárního činitele rozlišujeme několik modifikací fotoelektronové spektroskopie. Hlavní rozdíl mezi jednotlivými modifikacemi tkví v rozdílné (i řádově) energii $h\nu$ primárního záření. Nejedná se totiž o pouhou kvantitativní odlišnost, jak by se na první pohled mohlo zdát. V úvahu je nutno brát závislost fotoionizačního účinného průřezu σ , tj. účinnosti interakce fotonu s elektronem atomového obalu, na energii fotonů $h\nu$ pro studovanou hladinu. Tato závislost má svá maxima i minima lišící se o několik řádů. A podle toho je třeba vhodně volit primární energii. Určující veličinou pro informační hloubku metody je neelastická střední volná dráha elektronu v pevné látce λ , která je velmi závislá

na kinetické energii elektronu dané vzorcem (2.3). Její minimum, tj. nejvyšší povrchová citlivost bývá v oblasti E_K kolem 50-100 eV. Proto i informační hloubka se pro danou emisní linii E_B může značně lišit v závislosti na použité excitační energii.

2.1.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Tato nejhojněji používaná modifikace fotoelektronové spektroskopie známá též pod zkratkou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) využívá jako primární činnidlo měkké rentgenové záření.

Rentgenové záření není ve své podstatě monochromatické, ale kromě hlavní čáry obsahuje ještě emisní čáry vedlejší. Bez použití monochromátoru se na XPS spektru objeví píky odpovídající dalším liniím záření. Mají však zpravidla velmi malou intenzitu. Nazývají se satelity rentgenové lampy, jsou-li způsobeny vedlejšími liniemi prvku antikatody, a duchy (ghosts) pocházející obvykle z nečistot na antikatodě.

Měkké rentgenové záření proniká poměrně hluboko do vzorku (několik μm), avšak povrchová citlivost metody je zajištěna malou (o několik řádů menší než je hloubka průniku rentgenového záření) neelastickou střední volnou dráhou vybuzených fotoelektronů o dané energii v látce.

2.1.2. Fotoelektronová spektroskopie využívající synchrotronové záření (SRPES)

Primárním činnidlem tohoto z hlediska použití nejuniverzálnějšího provedení fotoelektronové spektroskopie je monochromatizované synchrotronové záření.

Synchrotronem rozumíme kruhový urychlovač elektronů, který na rozdíl od urychlovačů používaných jadernými fyziky nemá za cíl realizovat srážky elementárních částic o vysokých energiích. Nabitá částice pohybující se po zakřivené trajektorii (čehož se dosahuje pomocí elektrického nebo zpravidla

magnetického pole) vyzařuje v místě ohybu energii ve formě elektromagnetického záření. Toto synchrotronové záření má své specifické vlastnosti, jež je po průchodu monochromátorem činí vhodným primárním činitelem pro fotoelektronovou spektroskopii. Jsou to především [19]:

- energetická spojitost, široké spektrum vlnových délek (frekvenčně pokrývá oblast počínající tvrdým rentgenovým a končící infračerveným zářením)
- vysoká intenzita,
- přirozená kolimace záření,
- vysoký stupeň polarizace,
- pulzní charakter záření,
- možnost koherence,
- zdroj se nachází ve vakuu.

Svazek elektronů je v urychlovači ohýbán jednoduše magnetickým polem vytvořeným ohybovými magnety (bending magnets) nebo vícenásobně pomocí undulátorů (undulators). Svazek vyzařovaných fotonů je pak veden soustavou různých optických elementů (štěrbiny, polarizátory, zrcadla a mřížky monochromátoru, fokusační zrcadla apod.), které poskytnou zpravidla úzký intenzivní monoenergetický paprsek o laditelné energii řádově jednotek až tisíců eV.

Při volbě energie fotonů $h\nu$ pro fotoelektronovou spektroskopii je třeba brát v úvahu řadu hledisek:

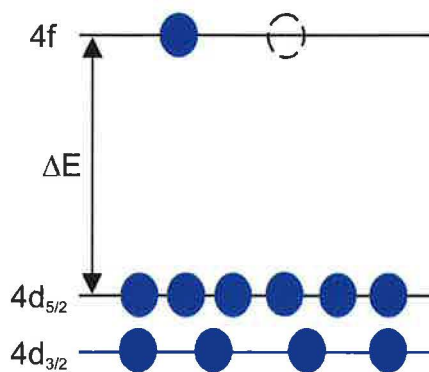
- intenzitu primárního svazku (monochromátor poskytuje nejvyšší intenzitu na určité optimální energii)
- energetické rozlišení $\Delta h\nu$ (relativní rozlišení optické soustavy $\Delta h\nu/h\nu$ je konstantní)
- nutnost vybudit dostatečně hluboké hladiny ($h\nu$ musí být větší než $E_B + \Phi_S$)
- fotoionizační účinné průřezy σ pro danou hladinu
- střední neelastickou volnou dráhu λ elektronů v pevné látce určující informační hloubku metody.

2.1.3. Rezonanční fotoelektronová spektroskopie (RPES)

Rezonanční fotoelektronová spektroskopie rozšiřuje metodu SRPES a je mocným nástrojem sloužícím k ještě sofistikovanějšímu studiu elektronové struktury. Metoda dokonce umožňuje i extrahovat hustotu obsazených stavů odpovídající jednomu konkrétnímu elektronovému pásu, narozdíl od klasické spektroskopie, z níž obdržíme součet hustot obsazených stavů všech energetických pásů ve zkoumaném intervalu. Nepřímo dovoluje studovat i hustotu neobsazených elektronových stavů nad Fermiho mezí. Stejně jako metoda SRPES vyžaduje laditelný zdroj záření (synchrotron) a navíc speciální měřicí software.

Metoda RPES je založena na principu rezonančního zesílení fotoemise z dané energetické hladiny. V rezonanci přibude mechanismus, jakým může být elektronům na dané hladině předávána totožná excitační energie jako při standardní fotoemisi, avšak odlišným mechanismem. Efektivně se tak zvýší fotoionizační účinný průřez pro danou hladinu.

Princip si vysvětlíme na konkrétním příkladě rezonančního zesílení fotoemise z hladiny $4f$ atomu céru na základě rezonančního předání energie mezi hladinami $Ce\ 4d$ a $4f$. Nechť na atom Ce v základním stavu (obr. 2.3) dopadá primární záření o energii $h\nu$. Na schématech 2.3 až 2.5 je názorně zobrazeno obsazení elektronových hladin $Ce\ 4d$ a $Ce\ 4f$ elektronové struktury atomu Ce .



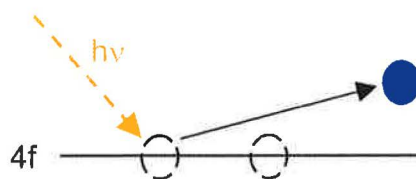
Obr. 2.3: Atom Ce v základním stavu ($4d^{10} 4f^1$)

Dva klíčové procesy, které mohou nastat, jsou standardní fotoemise elektronu z hladiny $Ce\ 4f$ (obr. 2.4) a rezonanční fotoemise (obr. 2.5) - rezonance

mezi hladinami *Ce 4d - 4f*. Při standardní fotoemisi elektron z hladiny *Ce 4f* je emitován ze vzorku s kinetickou energií

$$E_K^S = h\nu - E_B(4f) - \Phi_S, \quad (2.4)$$

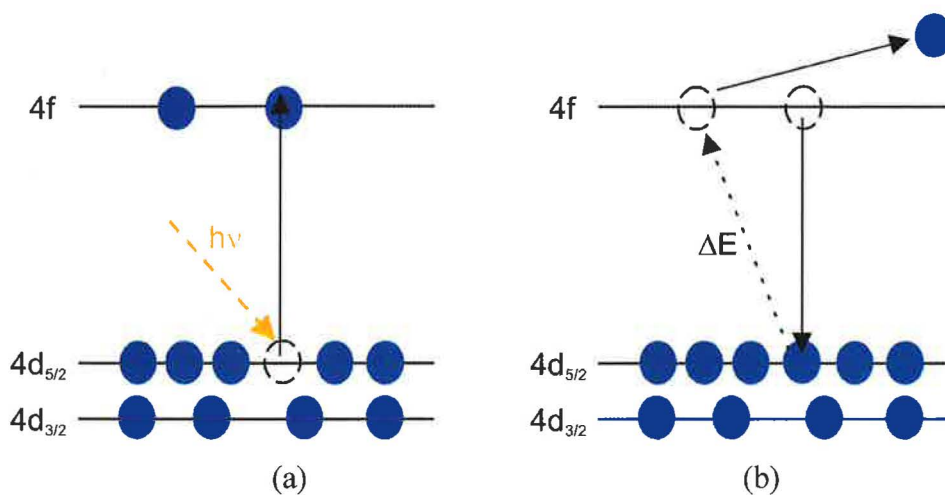
kde $E_B(4f)$ značí vazebnou energii elektronu na hladině *Ce 4f*.



Obr. 2.4: Standardní fotoemise z hladiny *Ce 4f* ($4d^{10} 4f^1 \rightarrow 4d^{10} 4f^0$)

Rezonanční fotoemise je dvoustupňový proces. Nejprve je excitován elektron z hladiny *Ce 4d_{5/2}* na hladinu *Ce 4f*. Následuje autoionizace, kdy se díra na hladině *Ce 4d_{5/2}* zaplní elektronem z hladiny *Ce 4f*, energetický rozdíl ΔE se předá dalšímu elektronu na hladině *Ce 4f* a ten opouští vzorek s energií

$$E_K^R = \Delta E - E_B(4f) - \Phi_S. \quad (2.5)$$



Obr. 2.5: Rezonanční fotoemise

(a) excitace ($4d^{10} 4f^1 \rightarrow 4d^9 4f^2$) (b) autoionizace ($4d^9 4f^1 \rightarrow 4d^{10} 4f^0$)

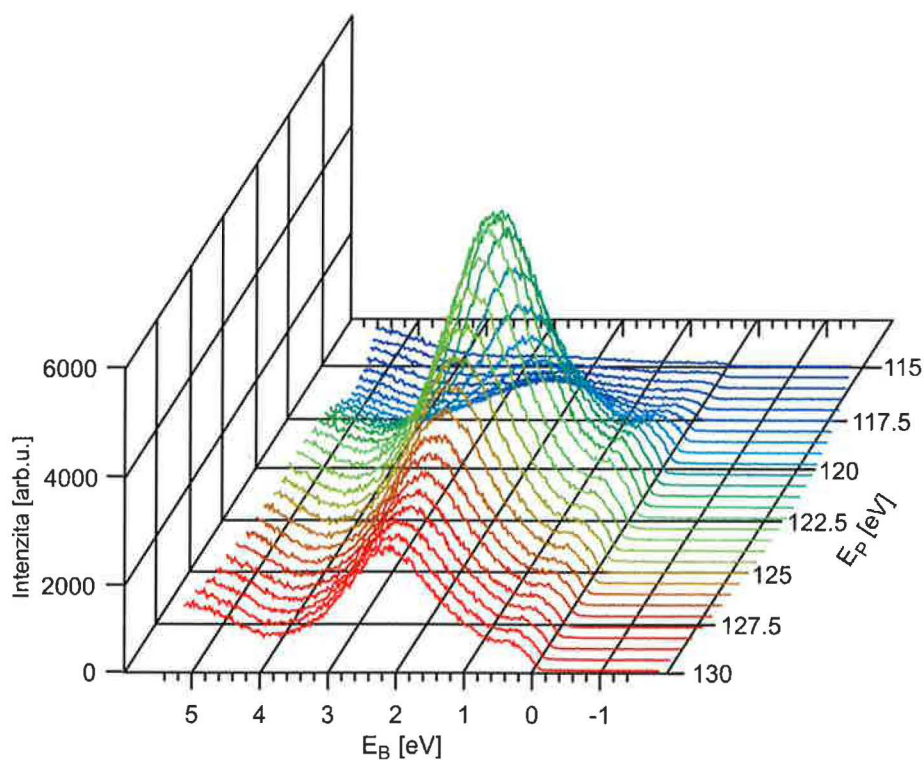
Z rovnic (2.4) a (2.5) je patrné, že zesílení signálu nastává pro $E_K^S = E_K^R$, tedy když

$$h\nu = \Delta E. \quad (2.6)$$

Reálný proces rezonance $Ce\ 4d - 4f$ je však složitější. Hladina $Ce\ 4f$ mění svoji energetickou pozici dle obsazení řádově o eV [15]. Nakonec ještě poznamenejme, že kvantově mechanická výběrová pravidla nedovolují např. přechod $Ce\ 4d_{3/2} \rightarrow Ce\ 4f$. Pro rezonance $Ce\ 4d - Ce\ 4f$ je $\Delta E \cong 122\ eV$.

Obecně při rezonanci dochází k zesílení fotoemise ze všech elektronových hladin, které mají nižší vazebnou energii než hladina, z níž je elektron excitován (obr. 2.5 (a)), neboť energetický rozdíl ΔE je dostatečný k ionizaci těchto hladin.

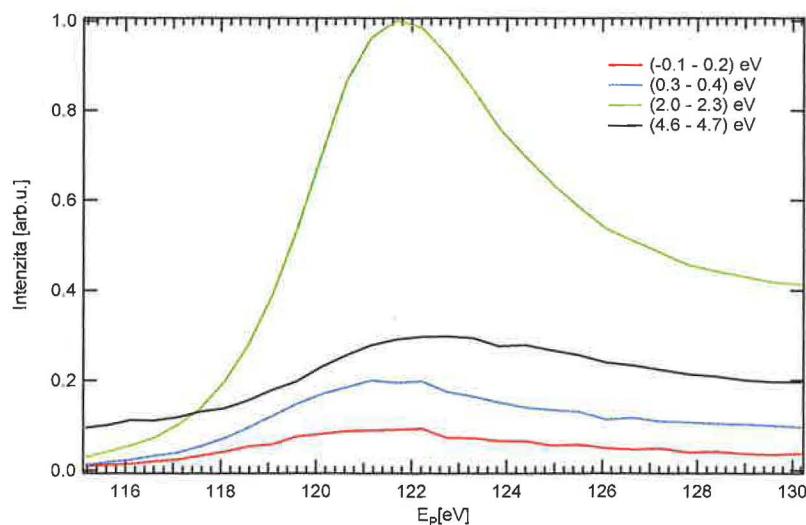
Průběh měření spekter RPES je následující. Po krocích se mění primární energie $E_p (=h\nu)$ a pro každou hodnotu E_p se změří fotoelektronové spektrum metodou SRPES v zadaném intervalu vazebných energií E_B . Na obr. 2.6 uveden příklad RPES spektra pořízeného při studiu systému $Ce/Pd(111)$ v rámci této práce.



Obr. 2.6 RPES spektra valenčního pásu po depozici 5 ML Ce na monokrystal Pd(111)

Tvar naměřených spekter se může měnit se změnou primární energie i v případě, kde nedochází k rezonančnímu procesu, neboť se změnou energie fotonů E_P se mění fotoionizační účinné průřezy pro různé hladiny různě. Znalost závislostí těchto veličin, které byly vypočteny, např. [21], nebo experimentálně určeny, umožňuje z těchto spekter získat cenné informace. Dosažení energie fotonů E_P , při níž dojde k rezonanci, se na spektrech projeví charakteristickým zesílením signálu fotoelektronů z dané hladiny.

Existuje více způsobů, jakými lze naměřená spektra RPES zpracovat tak, aby nám poskytla detailní informace o elektronové struktuře zkoumaného systému. Křivky CIS (Constant Initial State) udávají průběh intenzity fotoelektronového signálu v závislosti na měnící se primární energii E_P pro konkrétní vazebnou energii E_B . Jedná se o řez trojrozměrného grafu na obr. 2.6 rovinou kolmou na osu E_B pro danou hodnotu vazebné energie. Pro redukci šumu je vhodné brát vždy střední hodnotu intenzity pro určitý malý interval vazebných energií E_B . Příklad křivek CIS normovaných na maximum intenzity pro spektrum z obr. 2.6 je uveden na obr. 2.7.



Obr. 2.7: CIS křivky pro různé intervaly vazebných energií z valenčního pásu po depozici 5 ML Ce na monokrystal Pd(111)

Další možností, která však vyžaduje zvláštní opatření, je přímá extrakce hustoty obsazených stavů jednoho konkrétního pásu odečtením fotoemisního spektra změřeného v rezonanci a mimo rezonanci.

2.2. Difrakce pomalých elektronů (LEED)

Metoda difrakce pomalých elektronů patří k nejrozšířenějším metodám analýzy povrchové struktury pevných látek. Poskytuje informace zejména o krystalové struktuře povrchu a jeho morfologii. Povrchem zde rozumíme tenkou vrstvu o tloušťce několika atomových vrstev danou hloubkou, z níž vyjdou elasticky rozptýlené elektrony, tj. elektrony nesoucí požadovanou informaci zpět z látky ven. Nízká energie difraktujících elektronů zajišťuje vysokou povrchovou citlivost metody.

Další podrobnosti o této metodě lze nalézt např. v [22].

3. Experimentální zařízení

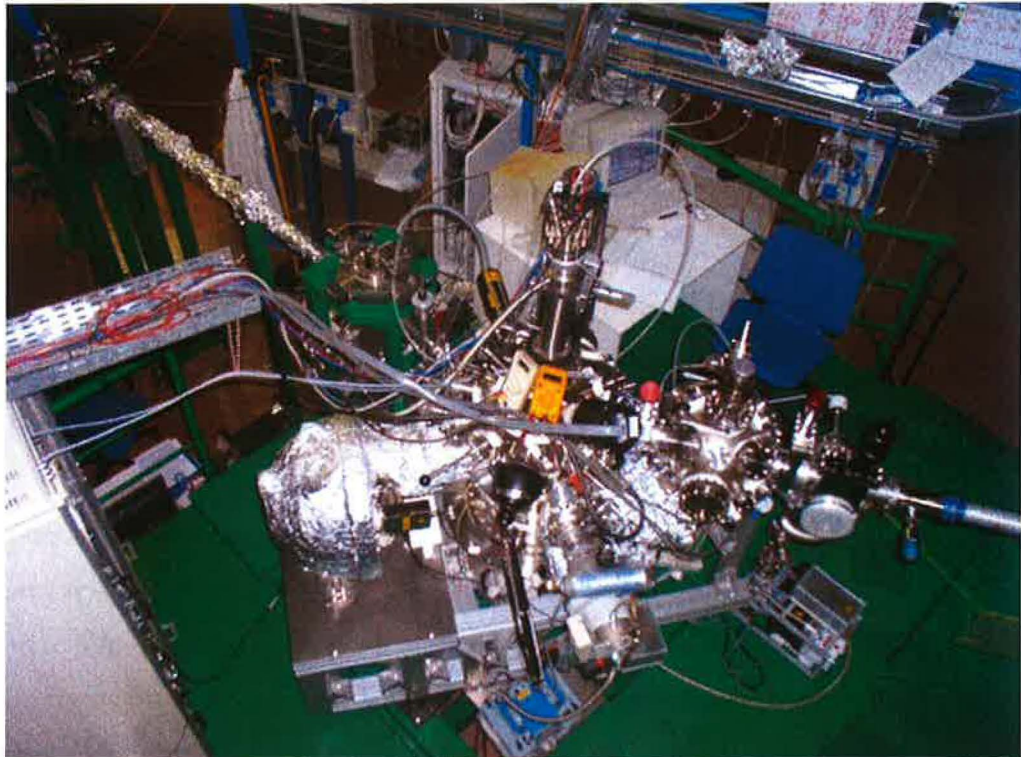
Příprava systému Ce/Pd(111) a jeho studium metodami analýzy povrchů popsanými v kap. 2 se uskutečnily v aparatuře na měřicí stanici MSB (Materials Science Beamline) na pracovišti synchrotronu Elettra v Terstu v Itálii. Měřicí stanice MSB je společným projektem Univerzity Karlovy, Praha; Akademie věd ČR, Praha a Sincrotrone Elettra, Trieste.

Ultravakuová aparatura

Aparatura sestává ze dvou vakuových recipientů, jež jsou navzájem odděleny plochým ventilem. Menší přípravná komora kulového tvaru je vybavena dlouhým magnetickým transferem, který umožňuje vkládání vzorků do hlavní experimentální komory bez přerušení vakua. Hlavní válcová experimentální UHV komora s mezním tlakem pod 1.10^{-8} Pa je čerpána turbomolekulární vývěvou a suchou primární vývěvou. Pro zvýšení čerpací rychlosti je navíc vybavena pomocnou titanovou sublimační vývěvou.

Vakuum v okolí vzorku je nutné nejen kvůli omezení srážek fotoelektronů letících ze vzorku do analyzátoru s částicemi zbytkové atmosféry, ale zejména k udržení čistého povrchu vzorku během měření (teoreticky se může vytvořit 1 monovrstva adsorbovaných molekul ze zbytkové atmosféry o tlaku 10^{-7} Pa již za zhruba 20 minut).

Absolutní tlak je v hlavním recipientu měřen ionizačním vakuometrem, přípravná komora je vybavena vakuometrem s širokým rozsahem. Hlavní komora je navíc opatřena vakuometrem se studenou katodou, z něhož jsou údaje o tlaku předávány do centrálního bezpečnostního systému sledování vakua v recipientech jednotlivých měřicích stanic.



Obr. 3.1: Experimentální aparatura (pohled shora)

Zařízení pro PES

Energie elektronů obíhajících v prstenci urychlovače (ring) činí 2 až 2.4 GeV. Injekce elektronů probíhá nejméně jednou za 24 hodin a během doby mezi injkcemi poklesne proud elektronů v prstenci přibližně na jednu třetinu. V místě zakřivení dráhy elektronů ohybovým magnetem vzniká záření, které pokračuje přes sférické zrcadlo (prefocussing mirror) skrz vstupní štěrbinu (entrance slit) do monochromátoru. Jde o prototyp vyrobený firmou DeLong Instruments podle konceptu monochromátoru SX700 [23]. Obsahuje rovinné zrcadlo (plane mirror) a mřížku (plane grating). Poloha a úhel natočení zrcadla a úhel natočení mřížky jsou nezávisle řízeny servomotory a aktuální polohu zjišťuje soustava lineárních enkodérů. Monochromátor umožňuje ladit energie v rozsahu cca 40 až 900 eV, na vyšších energiích je intenzita záření příliš nízká. Po výstupu z monochromátoru pokračuje svazek záření na výstupní štěrbinu přes další sférické zrcadlo (refocussing mirror) do experimentální komory, kde dopadá na vzorek pod úhlem 60° od normály. Optickou dráhu od experimentální aparatury odděluje několik

bezpečnostních elektropneumatických ventilů, jež se v případě zvýšení tlaku rychle uzavřou, aby nedošlo k narušení vakua v prstenci.

Jako zdroj primárního záření pro metodu XPS slouží rentgenová lampa Specs se dvěma volitelnými antikatodami poskytující nemonochromatizované měkké rentgenové záření o energii hlavní čáry $h\nu = 1253$ eV s pološířkou 0.68 eV (čára Mg $K_{\alpha 1,2}$) a $h\nu 1486.65$ eV s pološířkou 0.85 eV (čára Al $K_{\alpha 1,2}$). Při našich experimentech byla používána výhradně hliníková antikatoda. Významné vedlejší emisní čáry jsou $K_{\alpha 3}$ s energií o 9.6 eV vyšší a intenzitou 7.8 % oproti hlavní čáře a dále $K_{\alpha 4}$ (11.5 eV, 3.3 %). Intenzita ostatních satelitních linií nepřevyšuje 1% intenzity hlavní čáry. Rentgenové záření dopadá na vzorek pod úhlem 70° od kolmice.

Pro disperzní analýzu elektronů je komora vybavena hemisférickým elektronovým analyzátozem Phoibos 150 od firmy Specs s poloměrem křivosti dráhy elektronů 150 mm. Fotoelektrony vletí do vstupní optiky, která umožňuje změnou napětí na elektrodách měnit analyzovanou plochu vzorku a úhel vletu elektronů a definovaně elektrony zbrzdit nebo urychlit. Následuje vstupní štěrbinu, za níž je polokulovými elektrodami vytvořeno radiální elektrostatické pole, které proletující elektrony energeticky filtruje. Za výstupní štěrbinou je umístěn detektor elektronů s devíti kanálkovými násobiči, jejichž výstupy jsou připojeny na čítač pulsů. Programové vybavení osobního počítače řídí celý proces čítání pulsů a nastavení vhodných napětí na jednotlivých elektrodách pomocí analogově-digitálních převodníků. Analyzátor pracoval v režimu konstantní průletové energie CAE. Vstupní optika zpomaluje elektrony před vstupem mezi hemisférické elektrody vždy na stejnou tzv. průletovou energii o velikosti 2 eV, 5 eV (pro metodu SRPES) nebo 10 eV (XPS). Optika analyzátoru sbírá fotoelektrony pod emisním úhlem $(0 \pm 8)^\circ$ od kolmice pro SRPES a $(20 \pm 8)^\circ$ pro XPS.

Zařízení pro LEED

Pro kontrolu struktury povrchu krystalu Pd(111) a určení rekonstrukcí indukovaných adsorpcí atomů Ce byla aparatura vybavena zařízením pro difrakci

pomalých elektronů LEED. Stínítko bylo snímáno CCD kamerou a obraz přenášen do počítače.

Iontové dělo

Aparatura je vybavena iontovým dělem Varian 981-2046 používaným pro bombard vzorku ionty Ar^+ o energii 1000 eV, iontovém proudu kolem $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pod úhlem 60° od normály. Provozní tlak argonu v komoře je $2 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Napařovací zdroj

Depozice Ce se prováděla napařovacím zdrojem typu MEBES [24] zkonstruovaným ve skupině povrchů KEVF MFF UK. Princip vypařování spočívá v lokálním ohřevu malého kousku Ce drátu umístěného v Mo kelímku bombardem intenzivním elektronovým svazkem z přímo žhavené katody. Okolí kelímku je kryto pláštěm s malým otvorem v čele vypařovadla, čímž se zlepšuje směrovost a výrazně se snižuje nežádoucí tepelné záření do prostoru experimentální komory. Napájecí zdroj udržuje stabilizovaný emisní proud a tím do značné míry i konstantní vypařovací rychlost.

Upevnění, ohřev a chlazení vzorku

Vzorek samotný je uchycen sevřením z boku mezi dva tantalové dráty k držáku vzorků. Dráty lze ohřívat přímým průchodem proudu, a tím zajistit ohřev vzorku. Dosažitelná teplota je přes 1000°C . Teplota vzorku se měří termočlánkem, který je v tomto případě bodově přivařen přímo na vzorku. Vzorek není vodivě spojen s aparaturou, ale jeho potenciál je vyveden ven přes průchodku, je tedy možné např. měřit iontový proud vzorkem při iontovém bombardu. Manipulátorem v blízkosti držáku vzorku prochází kovová trubička vyvedená přírubou ven z aparatury, jež umožňuje chlazení vzorku vhodným chladicím médiem. Při experimentu se používal vzduch k chlazení na pokojovou teplotu. K chlazení na teploty nižší lze použít zkapalněný dusík.

Napouštěcí systém plynů

Součástí systému je též rozvod plynů regulovatelný safírovými ventily, které umožňují exponovat vzorek na zvolené teplotě definovaným množstvím spektrálně čistého plynu. Čistotu napouštěného plynu je možno kontrolovat kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem. Expozice je udávána v jednotkách Langmuir ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ torr.s} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$).

4. Výsledky

Systém Ce/Pd(111) byl připravován metodou *in-situ*, tj. přímo ve vakuové komoře, v níž následně probíhala jeho analýza.

Pro charakterizaci elektronové struktury systému metodou SRPES byly zvoleny následující primární energie:

- 48 eV pro spektra valenčního pásu s vysokou citlivostí pro Pd (vysoký fotoionizační účinný průřez σ) a velkou povrchovou citlivostí (nízké kinetické energie E_K fotoelektronů)
- 115 eV pro spektra valenčního pásu bez rezonančního zesílení hladiny Ce $4f$ rezonancí hladin Ce $4d - 4f$
- 121.6 eV pro spektra valenčního pásu s rezonančním zesílením hladiny Ce $4f$ rezonancí hladin Ce $4d - 4f$, tedy s vysokou citlivostí na hladinu Ce $4f$
- 405 eV pro vybuzení vnitřní hladiny Pd $3d$ s vysokou povrchovou citlivostí

Vazebné E_B a kinetické E_K energie a příslušné fotoionizační účinné průřezy pro vybrané hladiny paládia, céru a kyslíku jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Pro experimenty byl použit monokrystal paládia s povrchovou orientací (111) ve tvaru disku o průměru cca 10 mm. Monokrystal byl po vložení do komory ve vakuu čištěn střídavě cykly bombardu ionty Ar^+ o energii 1 keV (o trvání přibližně 30 min), žháním na teplotu 600°C v tlaku $1 \cdot 10^{-5}$ Pa O_2 a rychlými ohřevy ve vakuu až do teploty 950°C. Zvýšená teplota pomáhá desorpci nečistot z povrchu a zároveň urychluje difúzi nečistot z objemu vzorku na povrch, kde mohou být odprášeny iontovým bombardem. Navíc s rostoucí teplotou se zlepšuje mobilita atomů a nerovnosti povrchu se vyhlazují. Chemická čistota byla

zkontrolována metodou XPS, přehledové spektrum vyčištěného krystalu Pd je na obr. 4.1. Spektrum dubletu $Pd\ 3d$ změřené metodou SRPES ukazuje obr. 4.2, vazebné energie činí 340.4 eV pro $Pd\ 3d_{3/2}$ a 335.1 eV pro $Pd\ 3d_{5/2}$. Povrchová struktura (111) byla ověřena metodou LEED, difraktogram obsahoval pouze ostré stopy substrátu Pd(1x1).

$h\nu$ [eV]	σ					E_B [eV]	E_K [eV]				
	48	115	121.6	405	1486.6		48	115	121.6	405	1486.6
Pd 3d	-	-	-	3.75	0.22	336	-	-	-	69	1151
Pd 4d	24.6	0.20	0.22	0.32	0.02	1	47	114	120	404	1485
Ce 3d	-	-	-	-	0.71	893	-	-	-	-	594
Ce 4f	2.28	1.63	1.54	0.14	-	1	47	114	120	404	1485
O 2p	5.51	0.84	0.73	0.02	-	7	41	108	115	398	1480

Tabulka 4.1: Fotoionizační účinné průřezy σ [21], vazebné E_B a odpovídající kinetické E_K energie linií Pd, Ce a O používaných v experimentech

Depozice Ce na monokrystal Pd(111) probíhala za pokojové teploty po etapách vypařovadlem typu MEBES popsaným v kap. 3. Emisní proud byl udržován konstantní, tudíž lze předpokládat i přibližně neměnnou vypařovací rychlost. Depoziční rychlost nebyla měřena. Učinili jsme předpoklad konstantní depoziční rychlosti a provedli jsme pouze její odhad na základě výsledků kvantitativní analýzy XPS spekter $Ce\ 3d$ a $Pd\ 3d$ učiněné pomocí programu *XPS MultiQuant* [25]. Odhad byl proveden pro depozice, jejichž celková doba nepřekračovala 24 min, viz diskuse. Odhad depoziční rychlosti Ce činí cca 0.06 nm/min, což je ekvivalentní 1 ML za 6 min. Relativní chyba cca 20 %.

Povrchová struktura systému byla mezi jednotlivými depozicemi studována metodou LEED. Do 7.5 minut (1.25 ML) napařování Ce byly stále patrné stopy (1x1) od substrátu, které však s rostoucím množstvím depozitu slábly, a zvyšovala se intenzita difúzního pozadí na difraktogramu. Po 15 minutách depozice (2.5 ML) již k patrné difrakci nedocházelo.

Obr. 4.3 názorně ukazuje rozklad XPS spektra dubletu *Ce 3d* po depozici 5 ML Ce na monokrystal Pd(111). Dublet není jednoduchý, ale skládá se ze tří dubletů rozštěpených spin-orbitální interakcí $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$. Jednotlivé dublety reprezentují různé konfigurace hladiny *Ce 4f* v konečném stavu po fotoemisi a jejich existence plyne z hybridizace *4f* v počátečním i koncovém stavu [26]. Po odečtení Shirleyho pozadí bylo spektrum proloženo šesti Gaussovskými-Lorencovskými funkcemi (s vhodně zvolenými parametry) odpovídajícími dubletům f^0 , f^1 a f^2 .

Vyčištění krystalu od depozitu, bylo-li třeba, se provádělo ohřevy na vysokou teplotu (až 870 °C), adsorbované atomy Ce prodifundovaly hluboko do krystalu Pd či desorbovaly.

V dalších experimentech byl na krystal Pd(111) napařován Ce po delší depoziční časy, celkové množství depozitu je ekvivalentní 12.5 ML. Při napařování Ce trvajících nad 24 min (4 ML) celkové množství Ce deponovaného na monokrystal Pd(111) indikované kvantitativní analýzou XPS spekter *Ce 3d* a *Pd 3d* nerostlo lineárně tak, jak by odpovídalo odhadované depoziční rychlosti 1 ML/ 6 min, viz obr. 4.4. Tento fakt bude podrobně diskutován.

Po napaření 12.5 ML Ce byly prováděny rychlé ohřevy systému, jejichž teplota se postupně zvyšovala až na 700 °C. Mezi jednotlivými ohřevy byly metodou LEED pozorovány různé rekonstrukce, kterými se však v této práci nezabýváme. Po ohřevu na 700 °C zůstaly na difraktogramu pouze stopy Pd(1x1) na slabě difúzním pozadí. Poté byl systém vystaven expozici 1 L a posléze dalších 9 L O₂. Po expozici 10L O₂ stopy Pd(1x1) značně zeslábly, objevilo se velmi silné difúzní pozadí.

Po každém kroku depozice Ce v množství odpovídajícím 2.3, 4, 8.7, 9.5 a 12.5 ML, po rychlém ohřevu na 700 °C a následné expozici systému 10 L O₂ byla změřena XPS spektra dubletu *Pd 3d*, a *Ce 3d*. Vývoj spekter *Pd 3d* ukazuje obr. 4.5. Pro přehlednost jsou změny vazebné energie E_B a pološířky $FWHM$ píku *Pd 3d_{5/2}* v XPS spektru shrnuty v tabulce 4.2 a vyneseny do grafu na obr.4.6. XPS spektra dubletu *Ce 3d* pro vybrané kroky jsou na obr 4.7. Po některých krocích se změnila spektra SRPES pro různé primární energie uvedené na obr. 4.8 až 4.10.

Grafy na obr. 4.9 a 4.10 mají dvě části, obsahují (a) široké okno a (b) podrobnější měření valenčního pásu.

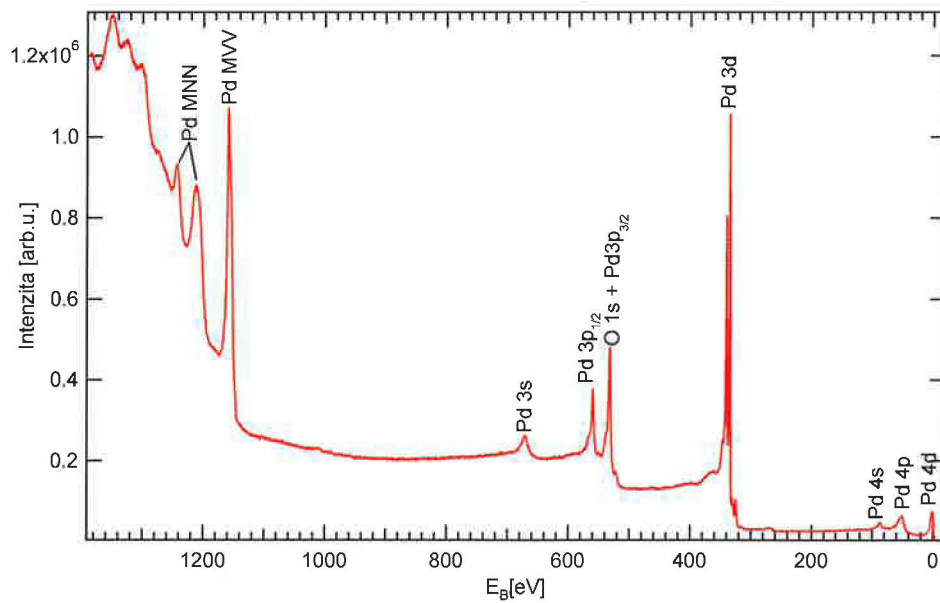
	E_B	$FWHM$
Čisté Pd	335.10	1.38
2.3 ML Ce	335.96	1.23
4 ML Ce	336.1	1.18
6.7 ML Ce	336.16	1.16
9.5 ML Ce	336.18	1.16
12.5 ML Ce	336.18	1.18
700 °C	335.11	1.29
10 L O ₂	335,11	1.35

Tabulka 4.2: Vývoj vazebné energie E_B a pološířky $FWHM$ píku $Pd\ 3d_{5/2}$ v XPS spektru pro různá množství deponovaného Ce na monokrystal Pd(111), následný rychlý ohřev na 700 °C a expozici 10 L O₂

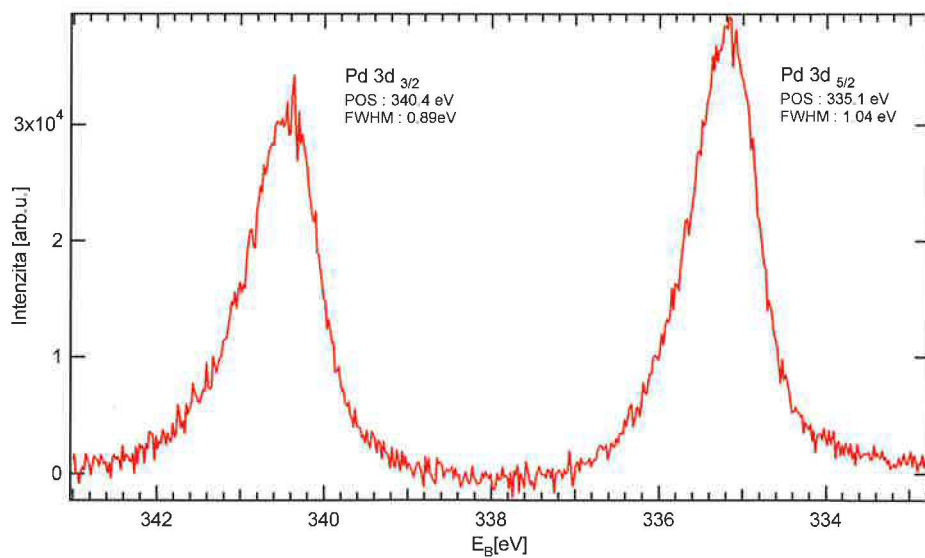
V další části experimentu byla na monokrystal Pd(111) připravena tenká vrstva oxidu céru. Depozice CeO_x (stechiometrie oxidu diskutována v kap. 5) se prováděla reaktivním vakuovým vypařováním Ce v atmosféře 2.10⁻⁵ Pa O₂ na podložku o teplotě 250 °C. Doba depozice činila 10 minut a předpokládáme tedy, že vrstva obsahovala množství Ce ekvivalentní 1.7 ML. Poté byl proveden prudký ohřev vzorku na teplotu 600 °C. XPS spektra dubletu $Ce\ 3d$ po depozici a ohřevu ukazuje obr. 4.11. Spektra SRPES jsou uvedena na obr. 4.12 a 4.13.

Při experimentech se prováděla také měření metodou rezonanční fotoelektronové spektroskopie RPES. Energie excitačního záření E_p byla zvyšována po krocích ze 115 na 130 eV. Vybraná RPES spektra ukazující závislost tvaru spektra valenčního pásu na primární energii jsou uvedena na obr. 2.6 (kap. 2.1.3), 4.14, 4.16, 4.18 a 4.20. Těmto spektrům přísluší křivky CIS vyhotovené pro zvolené intervaly vazebných energií E_B , viz obr. 2.7 (kap. 2.1.3), 4.15, 4.17, 4.19 a 4.21. Pro lepší přehlednost jsou křivky normovány k maximu intenzity.

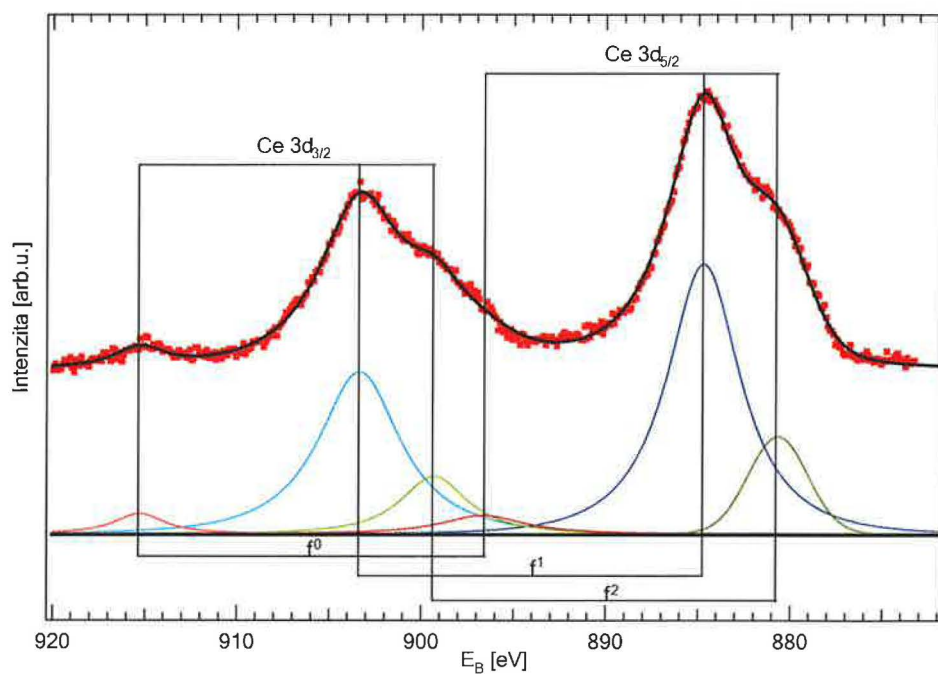
Všechna SRPES spektra jsou normována k intenzitě primárního záření. V uváděných spektrech dubletů *Pd 3d* a *Ce 3d* je odečteno Shirleyho pozadí. Ve valenčních pásech se odečet pozadí neprovádí.



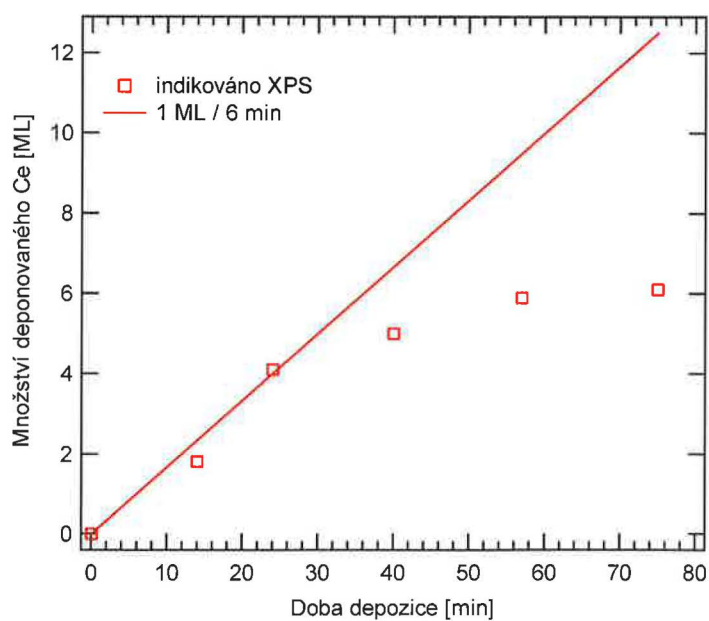
Obr. 4.1: Přehledové XPS spektrum očištěného monokrystalu Pd(111)



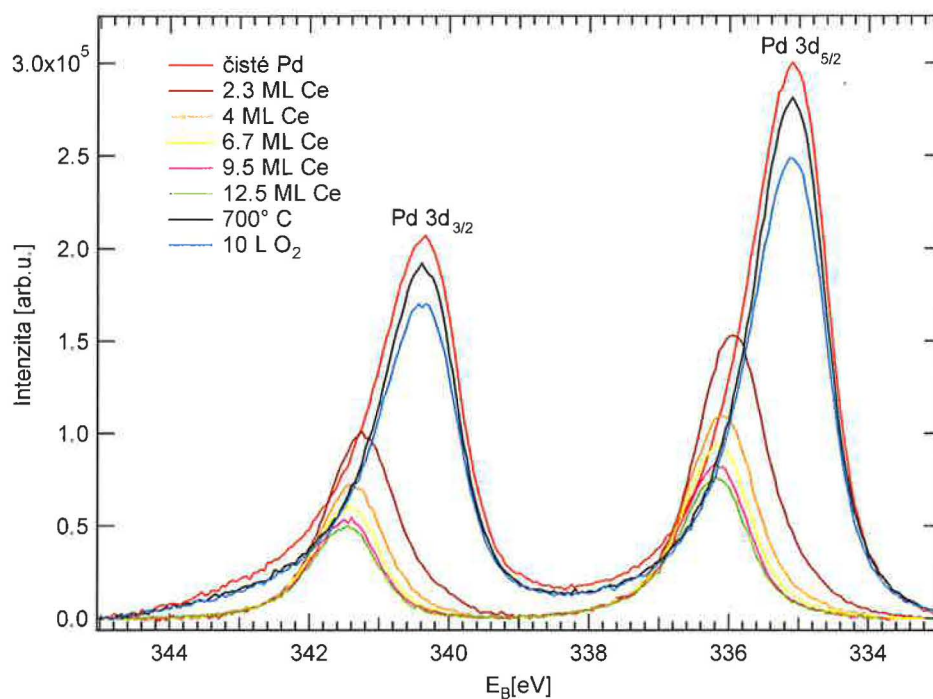
Obr. 4.2: SRPES spektrum dubletu $Pd\ 3d$ očištěného monokrystalu Pd(111), primární energie 405 eV



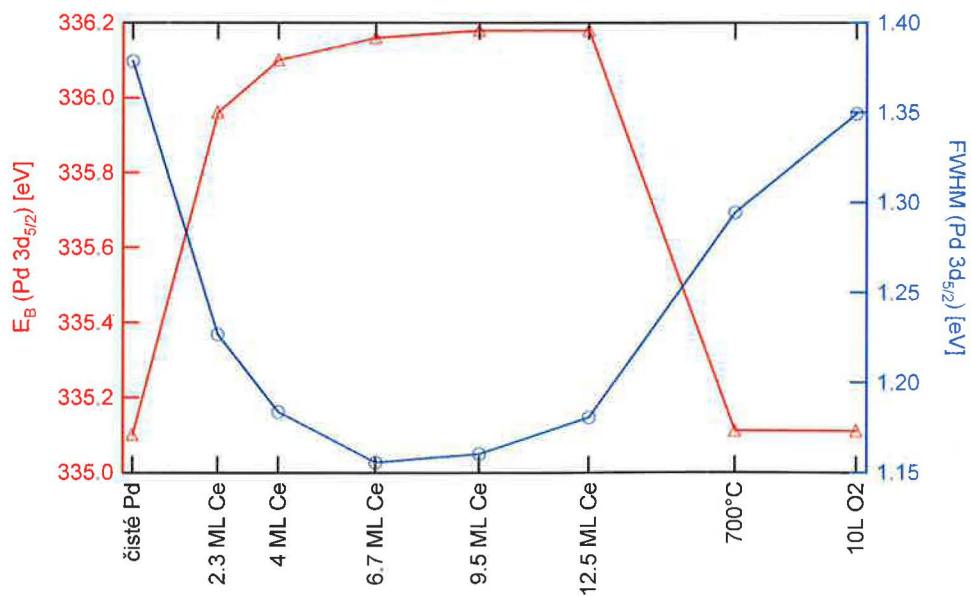
Obr. 4.3: Rozklad XPS spektra dubletu $Ce\ 3d$ po depozici 5 ML Ce na monokrystal Pd(111)



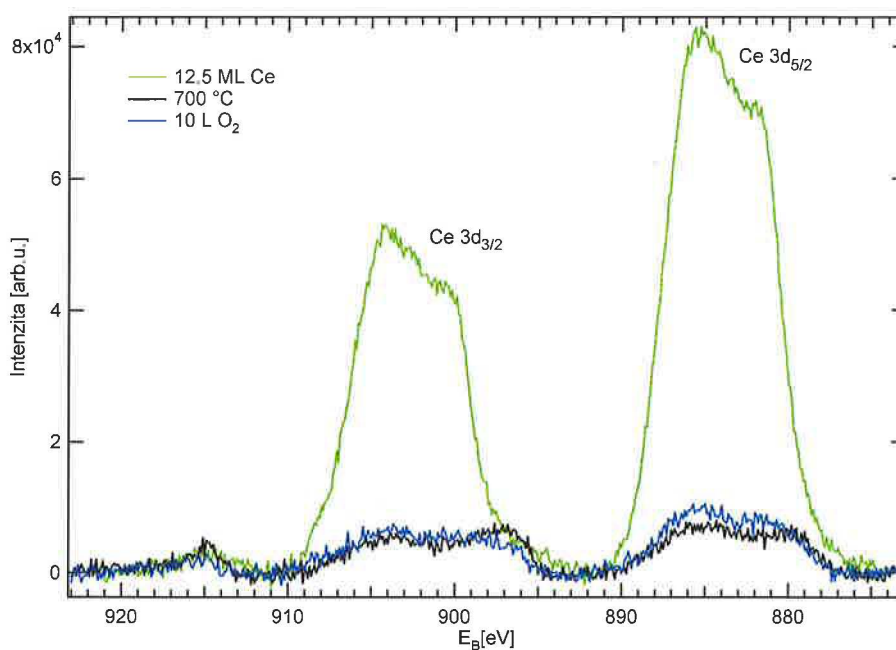
Obr. 4.4: Závislost celkového množství deponovaného Ce na monokrystal Pd(111) indikovaná metodou XPS a odpovídající depoziční rychlosti 1 ML/ 6 min



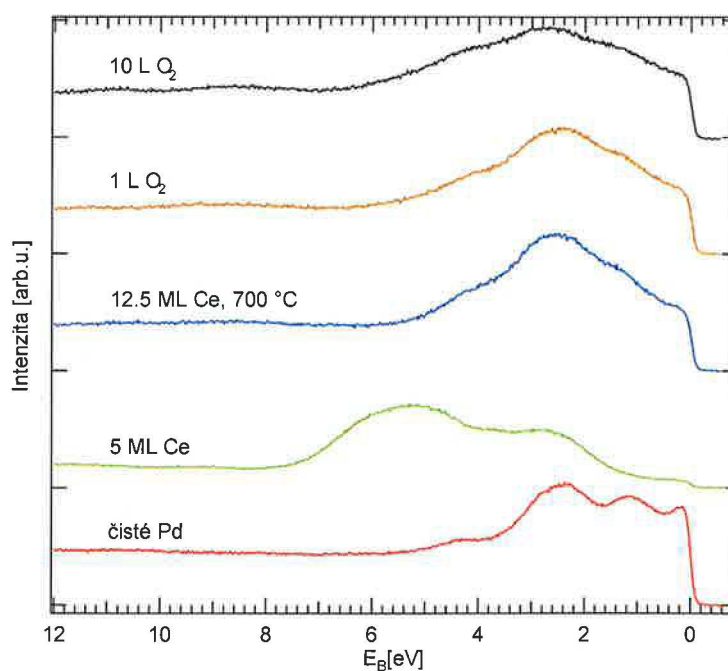
Obr. 4.5: Vývoj XPS spektra dubletu $Pd\ 3d$ po depozici různého množství Ce na monokrystal Pd(111), následném rychlém ohřevu na 700 °C a expozici 10 L O₂



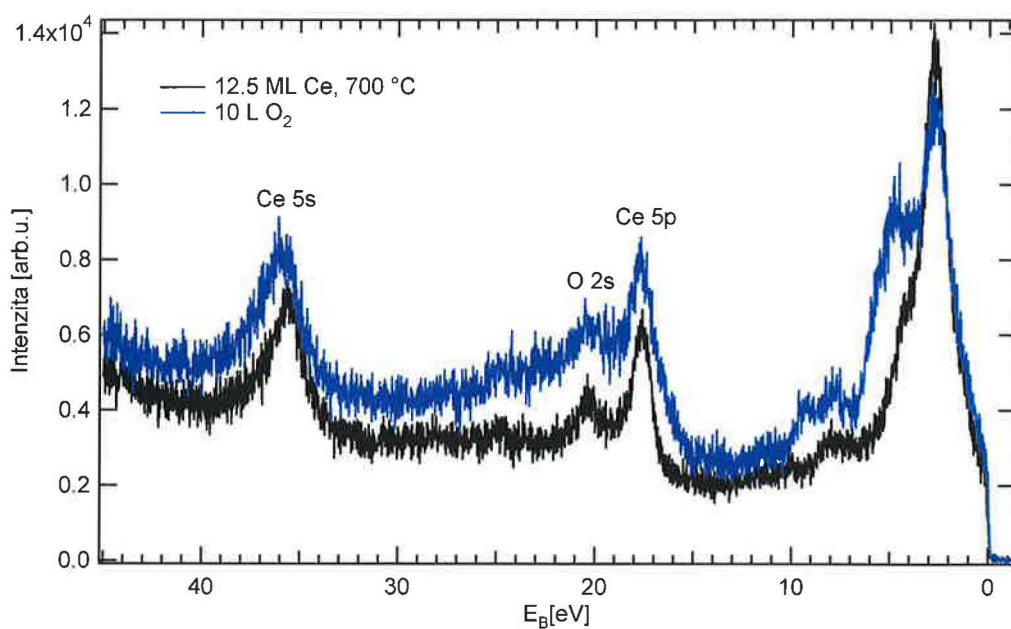
Obr. 4.6“ Vývoj vazebné energie E_B a pološířky $FWHM$ píku $Pd\ 3d_{5/2}$ v XPS spektru pro různá množství deponovaného Ce na monokrystal Pd(111), následný rychlý ohřev na 700 °C a expozici 10 L O₂



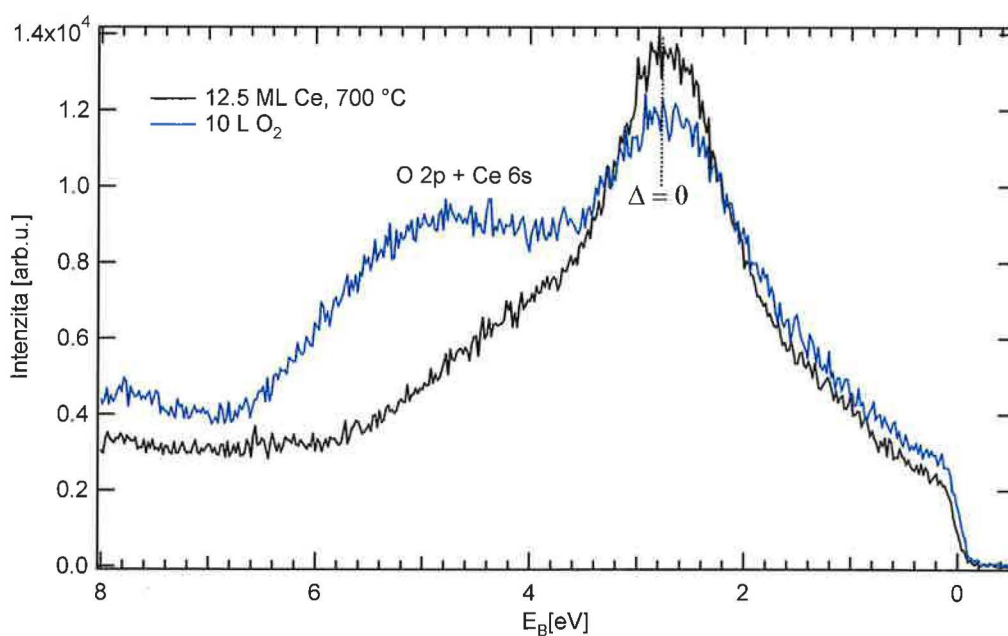
Obr. 4.7: Vývoj XPS spektra dubletu $Ce\ 3d$ po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal Pd(111), následném rychlém ohřevu na $700\ ^\circ C$ a expozici $10\ L\ O_2$



Obr. 4.8: Vývoj SRPES spektra valenčního pásu pro čistý monokrystal Pd(111), po depozici 5 ML Ce, po depozici 12.5 ML s následným rychlém ohřevem na $700\ ^\circ C$ a expozici 1 a $10\ L\ O_2$, primární energie $48\ eV$

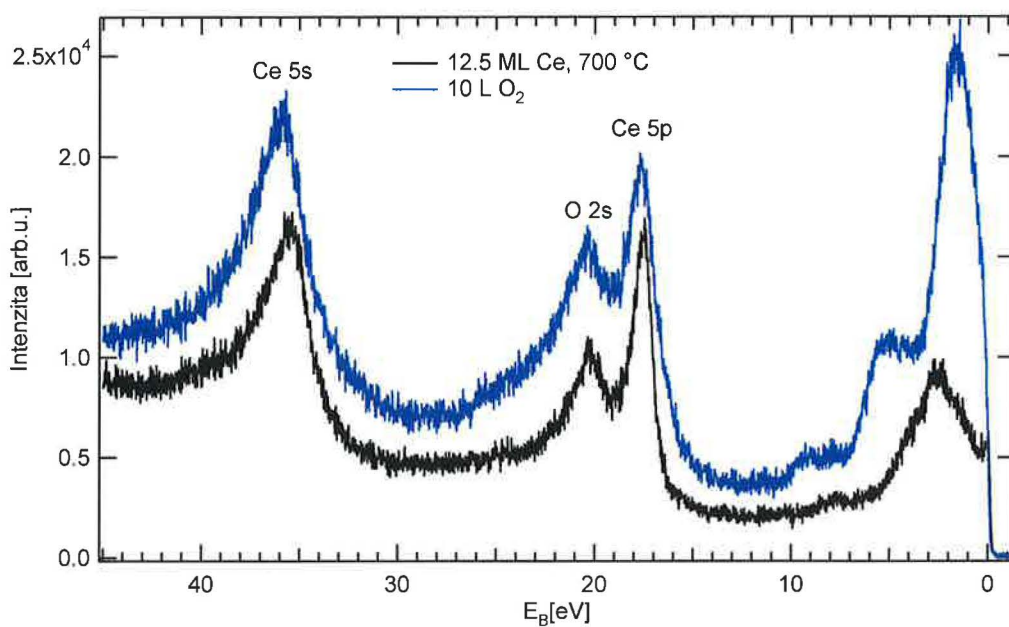


(a)

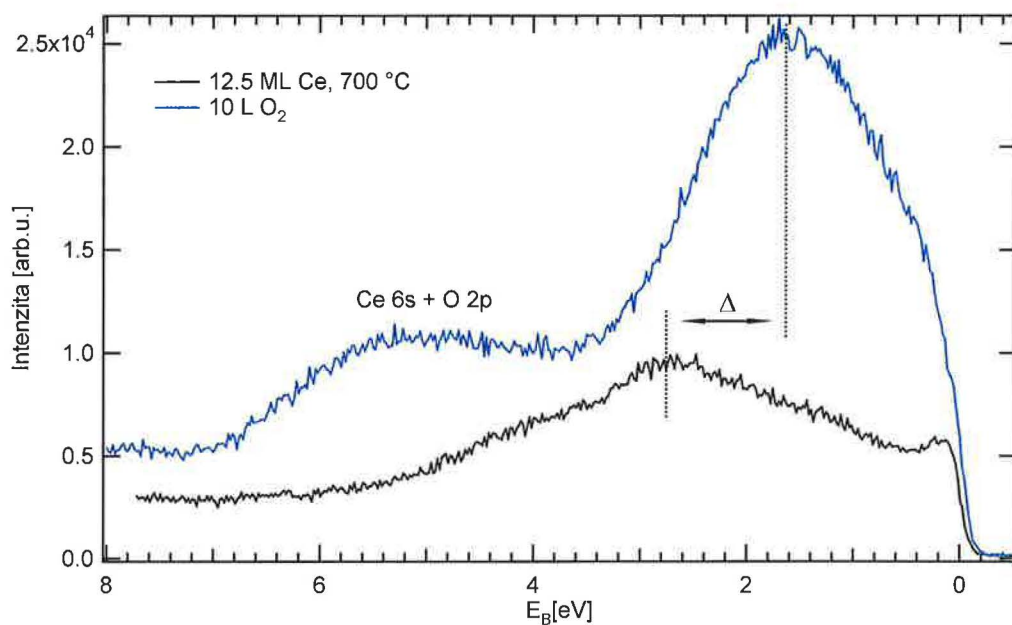


(b)

Obr. 4.9: SRPES spektrum valenčního pásu po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal Pd(111) a rychlém ohřevu na 700 °C a následné expozici 10 L O₂, primární energie 115 eV, (a) širší okno, (b) detail

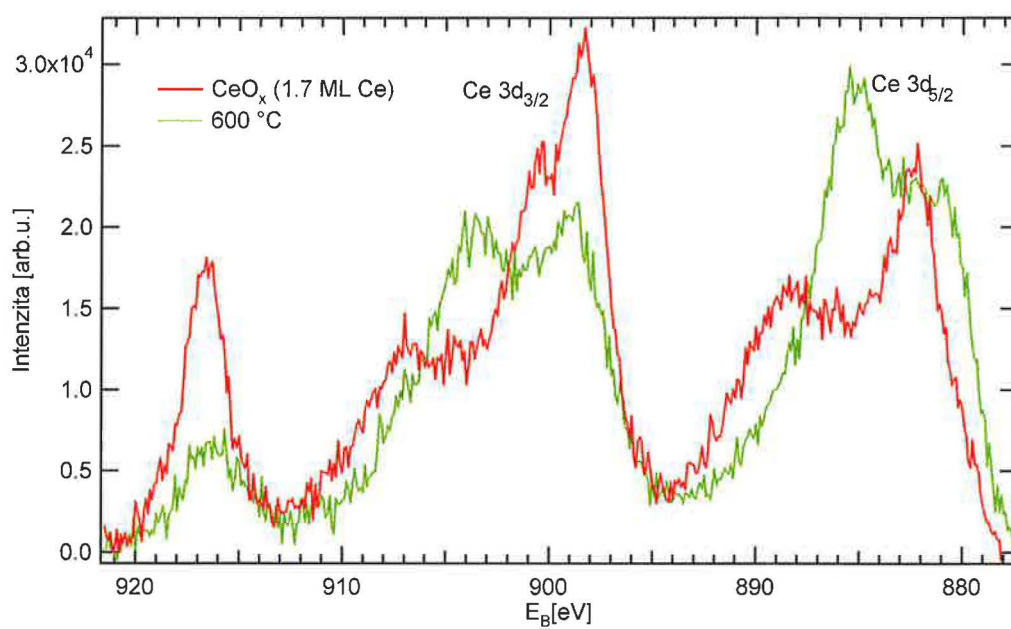


(a)

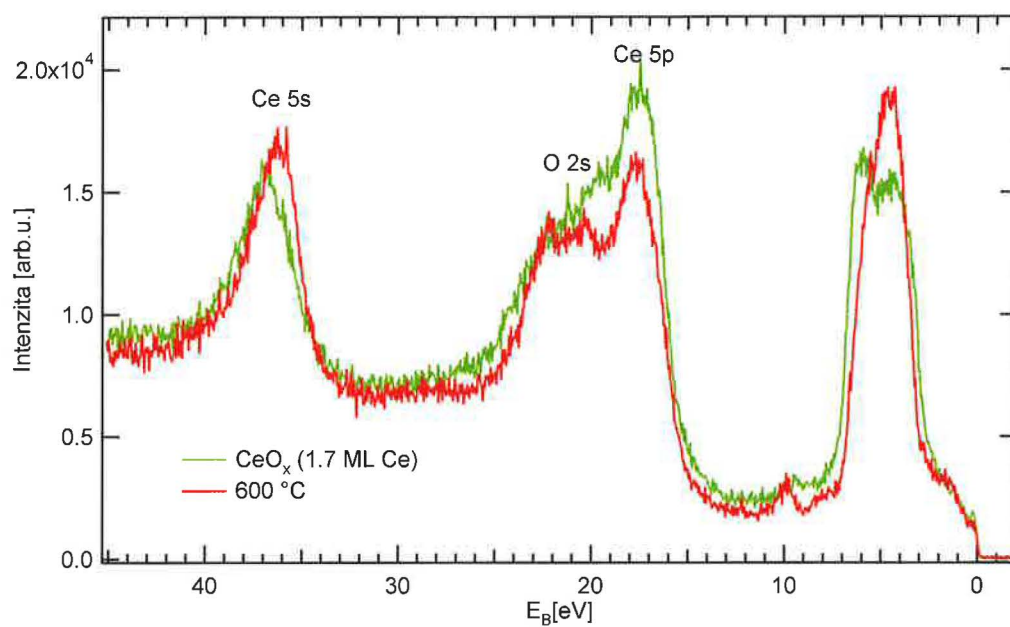


(b)

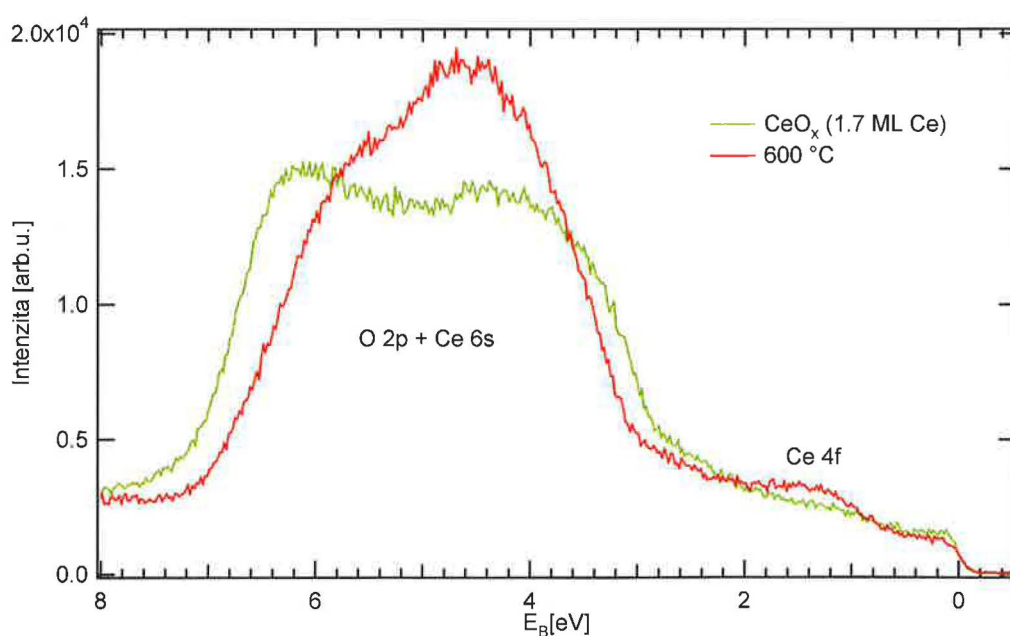
Obr. 4.10: SRPES spektrum valenčního pásu po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal Pd(111) a rychlém ohřevu na 700 °C a následné expozici 10 L O_2 , primární energie 121.6 eV, (a) širší okno, (b) detail



Obr. 4.11: XPS spektrum dubletu $Ce\ 3d$ po depozici CeO_x obsahující množství Ce ekvivalentní 1.7 ML na monokrystal $Pd(111)$ a po rychlém ohřevu na $600\ ^\circ C$

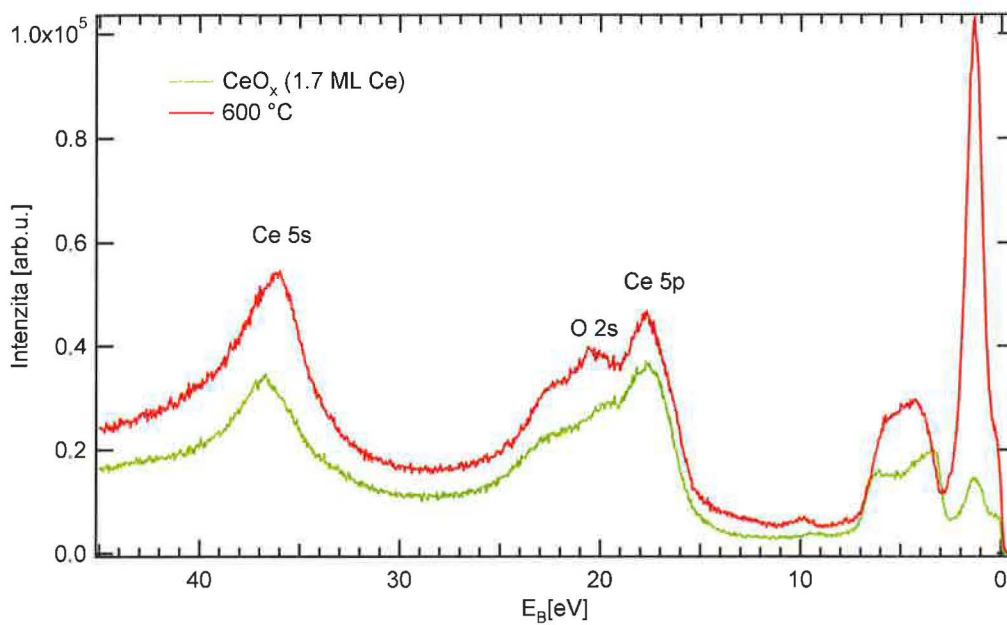


(a)

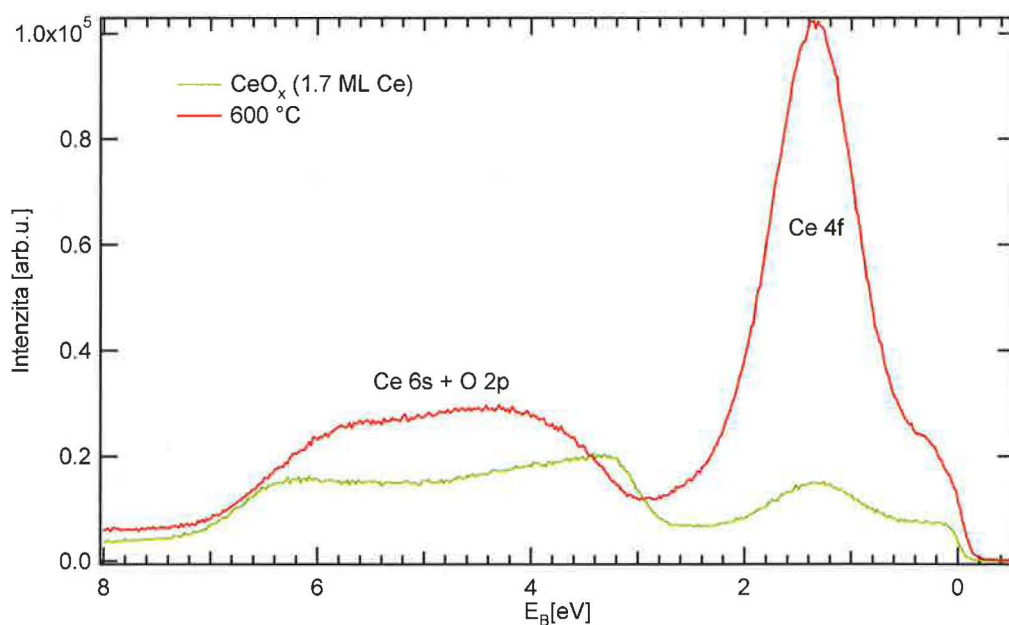


(b)

Obr. 4.12: SRPES spektrum valenčního pásu po depozici CeO_x obsahující množství Ce ekvivalentní 1.7 ML na monokrystal Pd(111) a po rychlém ohřevu na $600\text{ }^\circ\text{C}$, primární energie 115 eV, (a) širší okno, (b) detail

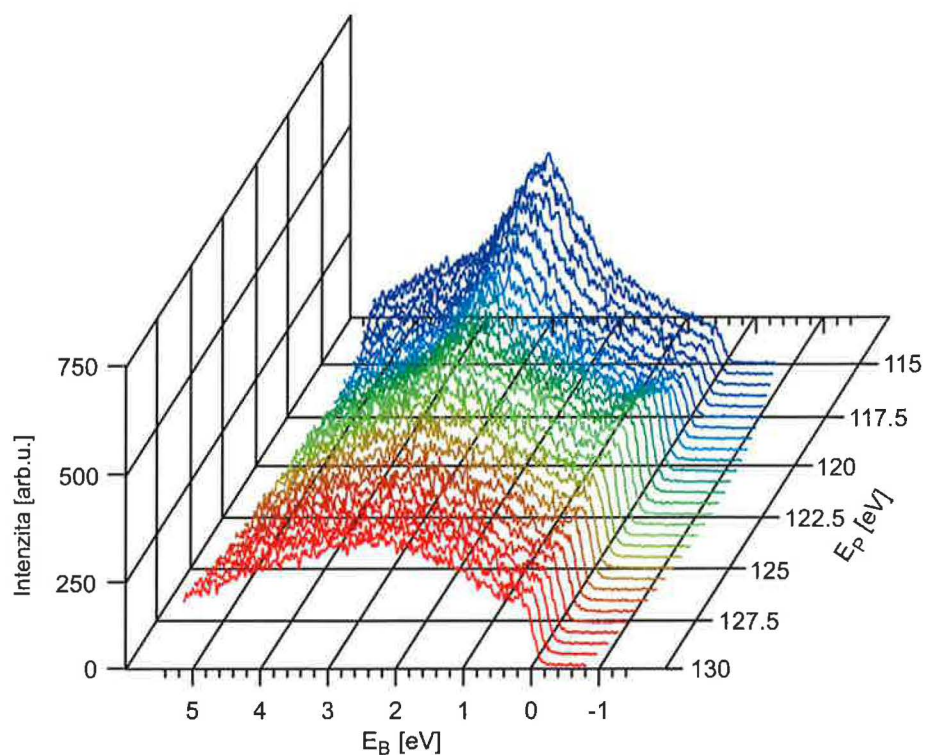


(a)

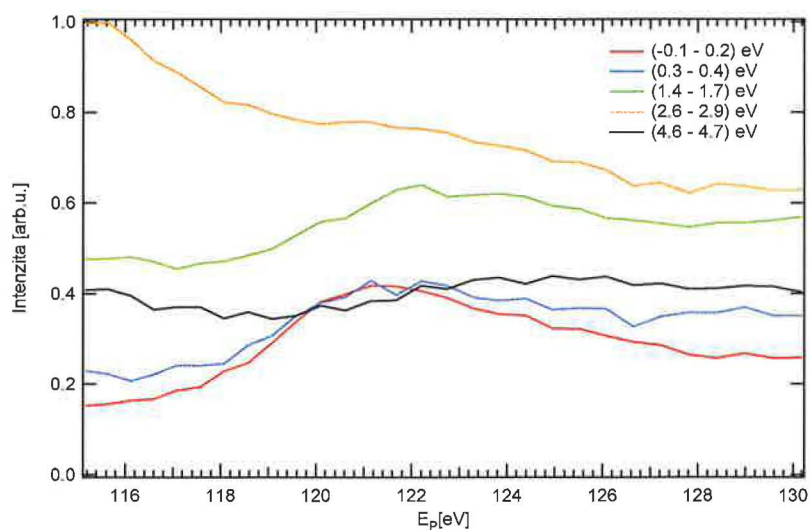


(b)

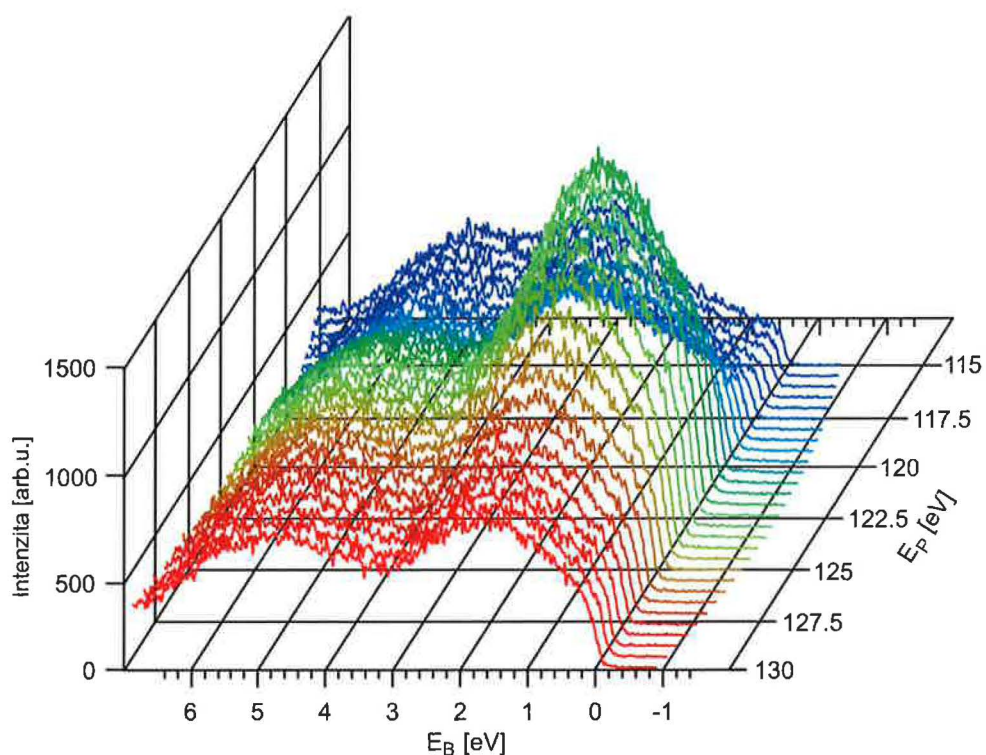
Obr. 4.13: SRPES spektrum valenčního pásu po depozici CeO_x obsahující množství Ce ekvivalentní 1.7 ML na monokrystal Pd(111) a po rychlém ohřevu na 600 °C, primární energie 121.6 eV, (a) širší okno, (b) detail



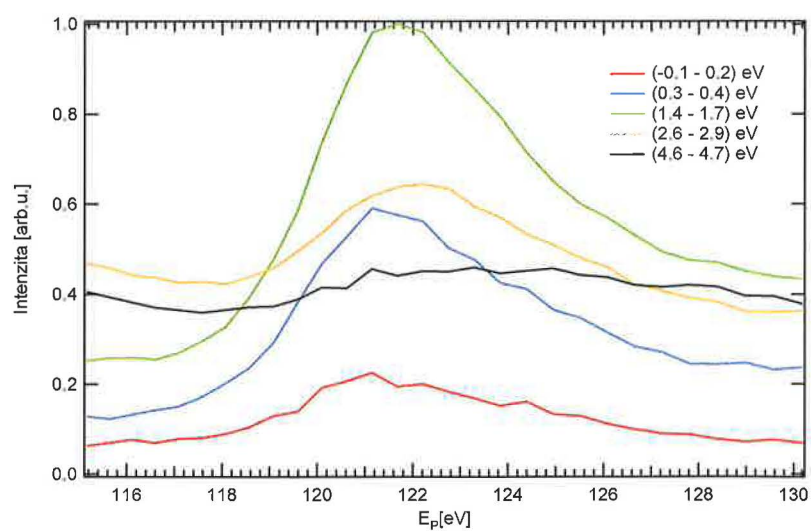
Obr. 4.14: RPES spektra valenčního pásu po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal Pd(111) a následném rychlém ohřevu na 700 °C



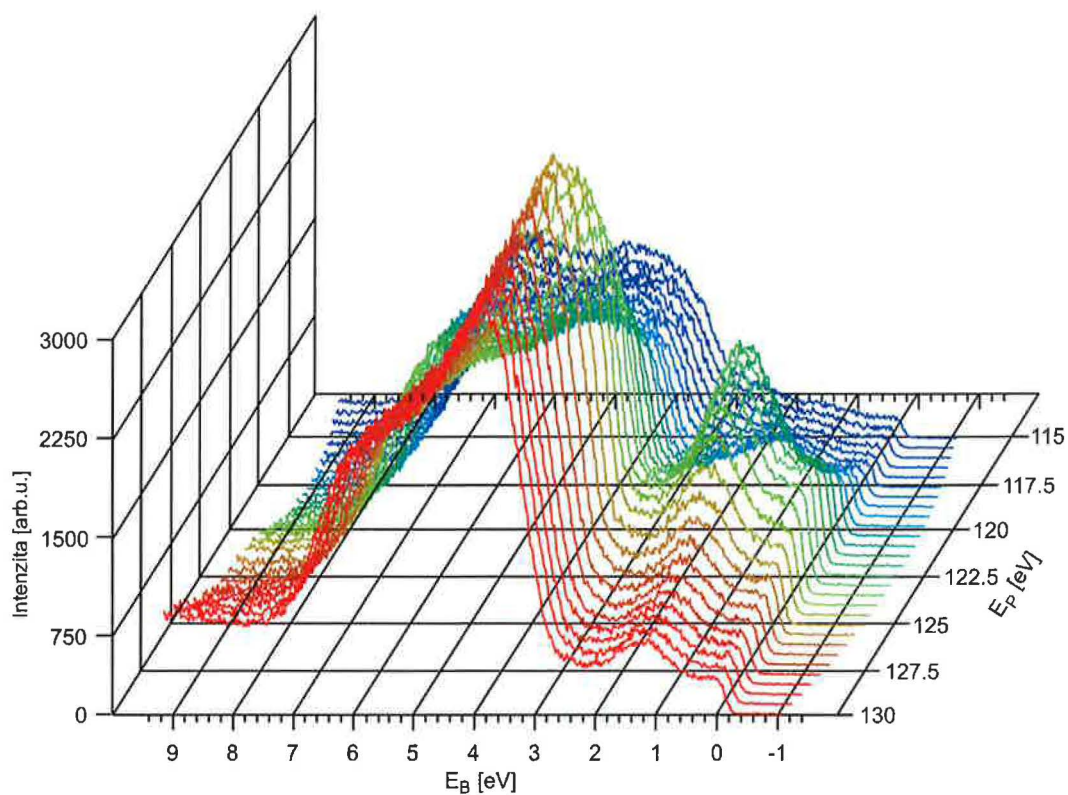
Obr. 4.15: CIS křivky pro různé intervaly vazebných energií z valenčního pásu po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal Pd(111) a následném rychlém ohřevu na 700 °C



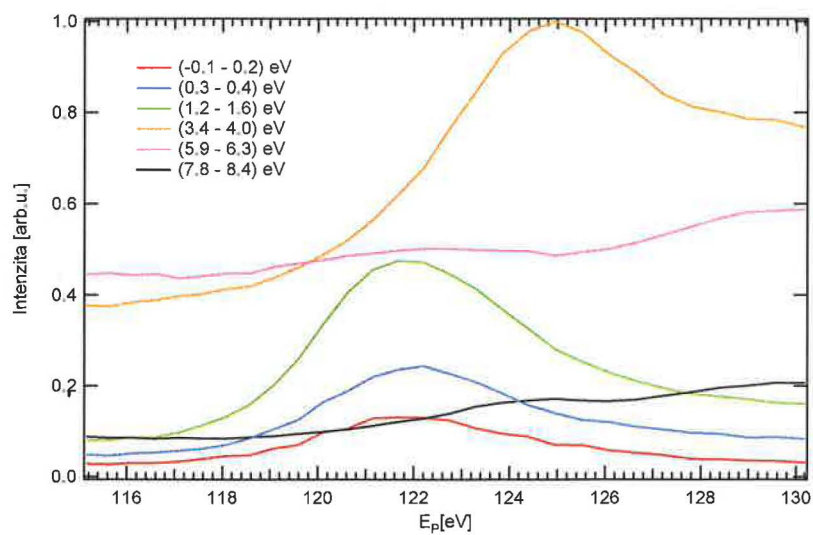
Obr. 4.16: RPES spektra valenčního pásu po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal Pd(111), následném rychlém ohřevu na 700 °C a expozici 10 L O₂



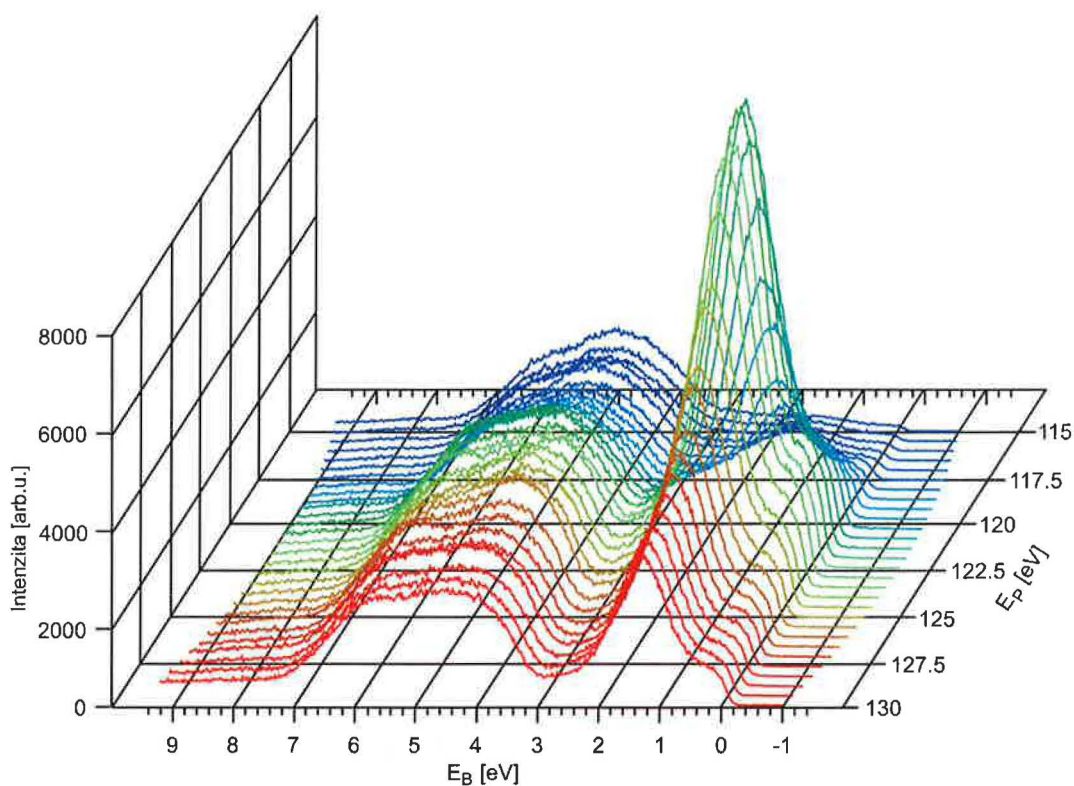
Obr. 4.17: CIS křivky pro různé intervaly vazebných energií z valenčního pásu po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal Pd(111), následném rychlém ohřevu na 700 °C a expozici 10 L O₂



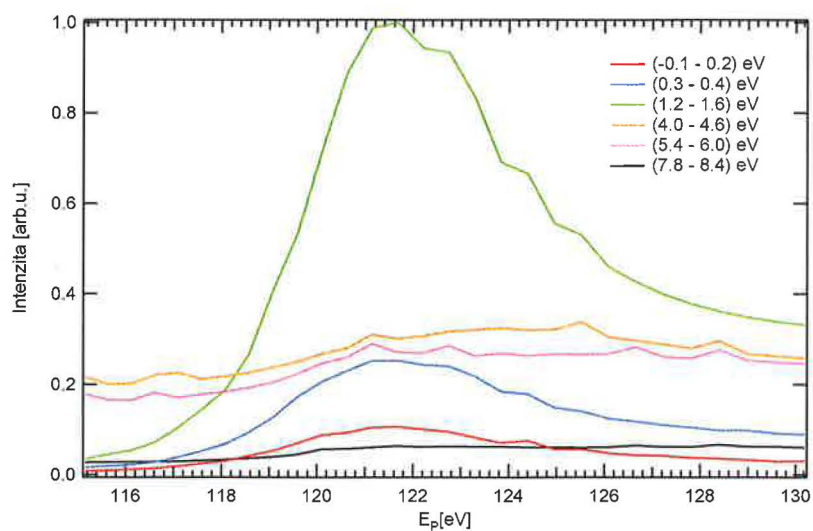
Obr. 4.18: RPES spektra valenčního pásu po depozici CeO_x obsahující množství Ce ekvivalentní 1.7 ML na monokrystal Pd(111)



Obr. 4.19: CIS křivky pro různé intervaly vazebných energií z valenčního pásu po depozici CeO_x obsahující množství Ce ekvivalentní 1.7 ML na monokrystal Pd(111)



Obr. 4.20: RPES spektra valenčního pásu po depozici CeO_x obsahující množství Ce ekvivalentní 1.7 ML na monokrystal Pd(111) a rychlém ohřevu na 600°C



Obr. 4.21: CIS křivky pro různé intervaly vazebných energií z valenčního pásu po depozici CeO_x obsahující množství Ce ekvivalentní 1.7 ML na monokrystal Pd(111) a rychlém ohřevu na 600°C

5. Diskuse

V přehledovém XPS spektru (obr. 4.1) vyčištěného krystalu Pd(111) jsou patrné pouze píky příslušející paládiu, které jsou v grafu popsány. Hodnoty vazebných energií hladin $Pd\ 3d_{3/2}$ a $3d_{5/2}$ změřené metodou SRPES (obr. 4.2) 340.4 eV, resp. 335.1 eV se shodují s hodnotami udávanými pro čisté paládium [27]. Metoda LEED potvrdila čistý povrch monokrystalu Pd(111), bez patrných změn způsobených např. adsorpcí nečistot.

Odhad depoziční rychlosti provedený na základě výsledků kvantitativní analýzy XPS spekter $Ce\ 3d$ a $Pd\ 3d$, je nutno považovat za hrubý, neboť použitý model předpokládal spojitou vrstvu Ce na povrchu čistého Pd substrátu. Tento předpoklad splněn nebyl, neboť ve skutečnosti deponovaný Ce zřejmě i za pokojové teploty difundoval do objemu substrátu Pd(111) (viz níže). Při delších časech depozice nad cca 24 min (4 ML), významné množství atomů Ce dospěje difúzí do tak velké hloubky, že příspěvky fotoelektronů nesoucí informaci jsou již velmi málo významné. To se projeví tím, že výsledky kvantitativní analýzy, jež nepředpokládá difúzi deponovaného Ce do substrátu, dávají menší množství deponovaného Ce, než bylo skutečně napařeno. Tento jev dobře ilustruje obr. 4.4.

Skutečnost, že při sledování depozice metodou LEED s rostoucím množstvím deponovaného Ce za pokojové teploty slábl signál stop (1x1) substrátu a difúzní pozadí zvyšovalo svou intenzitu, indikuje neuspořádanou adsorpci Ce na monokrystalu Pd(111) za pokojové teploty. Pokud by adsorpce byla uspořádaná, projevilo by se to vznikem dalších linií na difraktogramu. Po 15 minutách depozice (2.5 ML) již k patrné difrakci nedocházelo, neuspořádaně adsorbované atomy Ce zcela odstínilly substrát.

Přítomnost píku f^{θ} ve spektru $Ce\ 3d$ v grafech na obr. 4.3 a 4.7 lze interpretovat jako důkaz vytvoření slitiny Ce-Pd [28].

Z tabulky 4.2 a grafu na obr. 4.6 je dobře patrné, že při depozici Ce dochází k výraznému posuvu hladiny $Pd\ 3d_{5/2}$ směrem k vyšším vazebným energiím až o přibližně 1.1 eV a zmenšení pološířky píku o 0.2 eV. Posuv hladiny může indikovat vznik vazby Ce-Pd. Zmenšení pološířky píku nasvědčuje snížení počtu odlišných vazebných stavů paládia. To je možno interpretovat jako vznik homogenní slitiny s velkým zastoupením Ce. Po prudkém ohřevu se změřená vazebná energie $Pd\ 3d_{5/2}$ vrací téměř na hodnotu pro čisté Pd, pološířka píku se zvýší o 0.11 eV a jeho intenzita vzroste více než trojnásobně. Z těchto skutečností usuzujeme na vznik objemové slitiny s mnohem menším zastoupením Ce než před ohřevem vlivem difúze atomů Ce do objemu substrátu. Po expozici systému O_2 o množství 10 L se vazebná energie $Pd\ 3d_{5/2}$ nemění, pološířka píku se zvětší pouze o 0.06 eV. Adsorbované atomy kyslíku tedy neovlivňují Pd substrát. Případná oxidace paládia by se projevila na spektrech výraznou změnou tvaru píku $Pd\ 3d$.

Obr. 4.7, vývoj spektra měřený metodou XPS, tedy s informační hloubkou několik (cca 5) monovrstev, názorně ukazuje efekt difúze Ce do podložky za zvýšené teploty. Po ohřevu poklesne intenzita píku $Ce\ 3d_{5/2}$, která je úměrná zastoupení Ce ve slitině s paládiem v povrchové vrstvě substrátu o tloušťce dané informační hloubkou metody XPS, na cca 10 %. To potvrzuje výše zmíněnou hypotézu, že ohřevem vznikne slitina s mnohem menším zastoupením Ce než v původní slitině. Po expozici kyslíkem se signál píku $Ce\ 3d_{5/2}$ prakticky nemění, tedy zastoupení Ce ve slitině je konstantní. Tyto úvahy potvrzuje obr. 4.5 se spektry $Pd\ 3d$, kde změna intenzity vykazuje mírný pokles.

SRPES spektra valenčního pásu na obr. 4.8 jsou měřena při primární energii 48 eV. Kinetická energie fotoelektronů je okolo 40 eV, tj. blízko minima neelastické střední volné dráhy elektronů v pevné látce. Tato spektra tedy dávají informaci velmi povrchovou a zároveň citlivou pro Pd (vysoký fotoionizační účinný průřez pro $Pd\ 4d$). Po depozici Ce dochází k posunu maxima intenzity směrem k vyšším vazebným energiím na cca 5.2 eV spojenému s dramatickým poklesem hustoty obsazených stavů těsně pod Fermiho mezí (E_F). To je charakteristické pro posun stavů $Pd\ 4d$ směrem k vyšším vazebným energiím

vlivem vzniku slitiny Ce-Pd, při němž dochází k nárůstu hybridizací f -stavů Ce a d -stavů Pd. Výrazné zvýšení signálu od $Pd\ 4d$ v oblasti kolem 2.3 eV pod E_F po prudkém ohřevu na 700 °C napovídá, že většina atomů Ce opustí povrch difúzí, ale nelze zavrhnout ani jejich desorpci. Expozice systému kyslíkem způsobí pouze slabý pokles signálu od $Pd\ 4d$ v oblasti kolem 2.3 eV pod E_F a mírný nárůst intenzity v oblasti 5 eV pod E_F . Pokles signálu od paládia je nespíše způsoben adsorpcí atomů kyslíku na povrch systému, která ve svém důsledku snížila koncentraci atomů Pd v analyzovaném objemu. Zvýšení elektronové hustoty v oblasti kolem 5 eV pod Fermiho mezí lze podle [30] interpretovat jako nárůst $O\ 2p$ stavů v oxidu céru. Ke studiu $O\ 2p$ stavů jsou však vhodnější SRPES spektra na obr. 4.9 a 4.10, která poskytují větší citlivost pro tuto hladinu.

Informace, které podávají spektra SRPES na obr. 4.9 a 4.10 měřená s primárními energiemi 115 a 121.6 eV se od sebe podstatně liší. Jejich odlišnost tkví v citlivosti na jednotlivé prvky zastoupené ve studovaném systému. Při $E_p = 121.6$ eV se projeví rezonanční zesílení emise z hladin Ce, toto spektrum je tedy výrazně citlivější pro cér. V grafech na obr. 4.9 (a) a 4.10 (a) je vidět, že intenzita píků $Ce\ 5s$ a $5p$ se po expozici systému kyslíkem ztelně nezmění, množství Ce na povrchu a těsně pod ním zůstane tedy přibližně stejné. Nastává však patrný posuv píku $Ce\ 5s$ směrem k vyšší vazebné energii, který je charakteristický pro vytvoření oxidu céru [29]. Taktéž je po expozici O_2 dobře patrné zvýšení elektronové hustoty v oblasti kolem 5 eV pod E_F , což lze podle [30] interpretovat jako vytvoření $O\ 2p$ stavů oxidu céru. Pokles intenzity píku $Pd\ 4d$ (2.3 eV) je způsoben zřejmě snížením zastoupení atomů Pd v analyzovaném objemu.

Ve spektru na obr. 4.10 je vidět výrazný posuv maxima intenzity indukovaný expozicí O_2 o cca 1 eV směrem k nižší vazebné energii (v grafu označen Δ), narozdíl od spektra na obr. 4.9, kde k posuvu maxima nedochází. Posuv na obr. 4.10 je pravděpodobně způsoben dramatickým nárůstem intenzity píku $Ce\ 4f$ v oblasti cca 1.8 eV pod E_F po expozici kyslíkem.

Spektra SRPES systému pro čisté Pd(111) a přímo po depozici Ce na substrát za pokojové teploty nebyla bohužel pro primární energie 115 a 121.6 eV změřena.

Zajímavé informace lze také vyčíst z XPS spekter dubletu *Ce 3d* po depozici oxidu céru na monokrystal Pd(111) a po rychlém ohřevu na 600 °C na obr. 4.11. Obě spektra se od sebe výrazně liší a podle jejich tvaru lze z [30] usuzovat na stechiometrii vzniklého oxidu a její změnu indukovanou ohřevem. Po depozici nejspíše vzniká CeO₂ (4-mocný oxid) charakterizovaný výraznějším píkem s vazebnou energií 916.5 eV a širokým píkem Ce 3d_{3/2} tvořeným třemi dobře rozpoznatelnými píky. Ohřevem na 600 °C získá spektrum tvar 3-mocného Ce₂O₃, jež je charakterizováno menší intenzitou píku s vazebnou energií 916.5 eV než pro CeO₂ a píkem Ce 3d_{5/2} složeným ze dvou píků. Linie Ce 3d_{3/2} je tvořena dvěma píky, pík s vyšší vazebnou energií má v případě CeO₂ větší intenzitu než pík na nižší vazebné energii. V případě spektra Ce₂O₃ vykazuje větší intenzitu pík s vyšší vazebnou energií. Reaktivním napařováním se tedy pravděpodobně deponoval oxid svojí stechiometrií blízký CeO₂ a při ohřevu na 600 °C došlo k jeho redukci za vzniku oxidu se stechiometrií podobnou Ce₂O₃. Spektrum systému 12.5 ML Ce/Pd(111) po ohřevu a expozici množstvím 10 L O₂ na obr. 4.7 má podle [30] charakter 3-mocného oxidu Ce₂O₃.

Ze SRPES spekter na obr. 4.12 a 4.13 (a) je patrná změna píků *Ce 5s* a *Ce 5p* při rychlém ohřevu deponované vrstvy oxidu céru na 600 °C. Linie *Ce 5s* svoji intenzitu sníží a posouvá se směrem k nižší vazebné energii, blíže k hodnotě 36 eV udávané v [27] pro Ce v kovovém stavu. Intenzita píku *Ce 5p* naopak vzroste. Ohřev je doprovázen výraznými změnami ve valenčním pásu, obzvláště na obr. 4.13 (b), který ukazuje, že po depozici CeO₂ na monokrystal Pd(111) nedochází k výrazné rezonanci píku *Ce 4f*, zatímco po rychlém ohřevu na 600 °C pík *Ce 4f* s vazebnou energií přibližně 1.4 eV vykazuje výrazné rezonanční zesílení. Tento pík je dle [30] typický pro částečně redukovaný CeO₂, popř. Ce₂O₃. Široký pík nacházející se cca 3-7 eV pod E_F je složený z píku *Ce 6s* (viz obr. 4.8, 5 ML Ce) a píku *O 2p*.

V trojrozměrném grafu spekter RPES a z příslušných CIS křivek na obr. 2.6 a 2.7 jsou zřetelně patrné dvě oblasti ve valenčním pásu, které vykazují rezonanční zesílení při primární energii přibližně 122 eV. Jedná se o pík v okolí vazebné energie 2.2 eV označovaný f^0 a mnohem méně výrazný pík f^1 těsně pod Fermiho mezí. Značení píků pochází např. z [15,16,18] a odpovídá dvěma

odlišným elektronovým konfiguracím, z nichž je složen základní stav $Ce 4f$. Zbytek spektra představuje obraz hustoty obsazených stavů pásu $Pd 4d$ a menšího příspěvku od širokého pásu $Ce 6s$.

V grafech na obr. 4.14. a 4.15 je patrná rezonance pouze píku f^l . Narozdíl od grafů na obr. 2.6 a 2.7 zde nedochází k rezonančnímu zesílení píku f^o . Pouze f^l má $4f$ charakter, tj. přísluší Ce. Méně výrazná rezonance je pozorovatelná i pro interval 1.4 až 1.7 eV pod E_F . V souladu s [18] změnu charakteru f^o interpretujeme jako vznik slitiny Ce-Pd s velmi malým zastoupením Ce, v níž dochází k modifikaci elektronové struktury pásu f^o . Ve shodě se závěry učiněnými z obr. 4.6 při prudkém ohřevu na 700 °C dochází zřejmě vlivem zvýšené teploty k významné difúzi atomů Ce do krystalu Pd. Vzniká slitina bohatá na Pd, jež má elektronovou strukturu podobnou struktuře pro paládium, avšak modifikovanou interakcí s Ce, která se projeví posuvem píku $Pd 4d$ z 1.4 eV (pro čisté Pd) na 2.7 eV. Tento fakt potvrzuje, že na obr. 4.10 (b) odpovídá černá křivka hlavně píku $Pd 4d$ (posunutému na vazebnou energii 2.7 eV díky modifikaci elektronové struktury paládia cérem) s příspěvkem $Ce 4f$ těsně pod Fermiho mezí. Ostatní příspěvky hustoty obsazených stavů valenční oblasti jsou malé, neboť pocházejí od širokého pásu $Ce 6s$.

Podle závislosti fotoionizačního účinného průřezu pro hladinu $Pd 4d$ na primární energii E_P udávané v [21] bychom se změnou primární energie očekávali opačný průběh intenzity píku $Pd 4d$ (s rostoucí E_P by měla též růst intenzita). V [21] jsou však uvedeny údaje pro atomární Pd vypočtené z Hartreeho-Fockova-Slaterova modelu v dipólové aproximaci, nikoli pro atomy v krystalu Pd. Tato data mohou posloužit experimentátorovi k orientaci, avšak nelze se jimi striktně řídit. Experimentální práce [31] udává hodnotu Cooperova minima (minima na závislosti fotoionizačního účinného průřezu na primární energii) pro $Pd 4d$ 130 eV, což potvrzuje charakter námi změřeného průběhu. Naměřená závislost však vykazuje výraznější pokles, než by odpovídalo [31], což bude nejspíše důsledek difrakčních jevů fotoelektronů na monokrystalu Pd(111).

Po expozici 10L O_2 (obr. 4.16 a 4.17), nabyla spektra valenčního pásu jiného tvaru a vykazovala rezonanci obou složek f^o (na vazebné energii 2.7 eV) a f^l (těsně pod E_F). Možné vysvětlení je následující: Po expozici systému O_2 dojde

u části atomů céru v povrchové vrstvě slitiny ke zrušení vazby Ce-Pd a jejich oxidaci, tj. k vytvoření vazby Ce-O. Změní se tedy výrazně chemický stav systému. Změna chemického stavu systému může být doprovázena modifikací pásové struktury atomů céru spojenou s posunem pásu *Ce 4f*. Je-li pás *Ce 4f* posunut zcela nad Fermiho mez, tedy hladina *4f* je neobsazená, k její rezonanci nedochází. K této situaci pravděpodobně došlo ve slitině s malým zastoupením Ce, viz obr 4.14 a 4.15.

Z grafů na obr. 4.18 a 4.19 pro systém $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ je vidět rezonance obou složek f^0 a f^1 . Ve spektru se také nalézá široký pík s maximem v oblasti kolem 3.7 eV pod E_F , který taktéž vykazuje silnou změnu intenzity v závislosti na primární energii. Maximum intenzity nastává pro $E_p = 125$ eV.

Po ohřevu na 600 °C, viz obr 4.20 a 4.21 dochází k výrazné změně tvaru valenčního pásu. Široký pík v oblasti kolem 3.7 eV pod E_F již nevykazuje závislost své intenzity na primární energii. Opět je pozorovatelná rezonance obou složek f^0 a f^1 . Intenzita píku f^0 v rezonanci je však mnohem vyšší než v systému před ohřevem.

V obou případech se pík f^0 nachází těsně pod Fermiho mezí f^1 a pík f^0 je na vazebné energii 1.4 eV. Z předešlých spekter RPES je patrné, že pík f^0 nemá stálou pozici (obr. 2.6: 2.2 eV, obr. 4.16: 2.7 eV), ale jeho pozice zřejmě závisí na chemickém stavu atomu Ce, na němž může záviset i pásová struktura atomu.

Studie modelového systému Ce/Pd(111) ukázala, že během vakuového napařování céru na monokrystal paládia již za pokojové teploty dochází k významné difúzi atomů depozitu do struktury krystalu. Vzniká homogenní povrchová i podpovrchová slitina. Její stechiometrii označme CePd_n . Slitina je homogenní minimálně do hloubky dané informační hloubkou metody XPS (cca 5 ML).

Za zvýšené teploty je difúze silnější, a po prudkém ohřevu systému na 700 °C nejsou atomy depozitu přítomny na povrchu systému, ale tvoří společně s paládiem podpovrchovou slitinu CePd_m . Nelze vyloučit, že na vyčištění povrchu od atomů Ce se významněji podílí i jejich desorpce. Takto vzniklá objemová

slitina má jinou stechiometrii s nižším zastoupením Ce než ve slitině vznikající po depozici za pokojové teploty, tedy $n < m$.

Po expozici systému množstvím 10 L kyslíku dojde u části atomů Ce vlivem vysoké afinity atomů céru k atomům kyslíku v povrchové vrstvě slitiny ke zrušení vazby Ce-Pd a jejich následné oxidaci, tedy vytvoření vazby Ce-O.

Výše popsané fyzikální procesy, ohřev a adsorpce O_2 výrazně mění chemický stav systému. Změna chemického stavu systému je nejspíše doprovázena modifikací pásové struktury atomů céru spojenou s posunem hladiny *Ce 4f* nad nebo částečně pod Fermiho mez. Je-li celý pás *Ce 4f* posunut nad Fermiho mez, tedy hladina *4f* je neobsazená, k rezonanci nedochází. Aby hladina *4f* mohla být rezonančním procesem zesílena, musí být částečně obsazena, tedy částečně posunuta pod Fermiho mez.

6. Závěr

Předkládaná práce se zabývá studiem elektronové struktury modelového katalytického systému Ce/Pd(111) metodou fotoelektronové spektroskopie.

Pro výzkum byly připraveny tři odlišné systémy: slitina Ce-Pd bohatá na atomy céru, slitina Ce-Pd s vysokým zastoupením paládia a slitina Ce-Pd s vysokým zastoupením paládia se zoxidovanou povrchovou vrstvou atomů Ce. Dále byl na stejný substrát deponován oxid céru se dvěma různými stechiometriemi, mající charakter 3- a 4-mocného oxidu.

Ve všech modifikacích studovaného bimetalického systému se atomy Ce vyskytovaly v odlišných chemických stavech. Studium metodou rezonanční fotoelektronové spektroskopie (RPES) ukázalo, že změna chemického stavu systému je zřejmě doprovázena významnou modifikací pásové struktury atomů systému, která se projeví dramatickými změnami obzvláště ve valenčním pásu.

Metoda RPES, která byla v rámci skupiny povrchů použita poprvé v dubnu 2005 právě při výzkumu systému Ce/Pd(111), se prokázala být velmi mocným nástrojem ke studiu elektronové struktury valenčního pásu. Metoda efektivně pomáhá v identifikaci jednotlivých částí spekter valenčního pásu a jejich přiřazení příslušným chemickým prvkům systému.

Literatura

- [1] Freund H.-J., *Surf. Sci.* **500**, (2002) 271.
- [2] Rodriguez J., Goodman D.W., *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4196.
- [3] Skála T.: *Disertační práce*, KEVF MFF UK, Praha 2005.
- [4] Garcia M.F., Arias A. M., Salamanca L.N., Coronado J.M., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J., *Journal of Catalysis* **187** (1999) 474.
- [5] Šmíd B., Škoda M., Matolínová I., Sedláček L. and Matolín V., *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part III*, editorka Šafránková J., Matfyzpress, Praha (2005) 574-579.
- [6] Juszyk W., Lomot D., Karpinski Z., Pielaszek J., *Catal. Lett.* **31** (1995) 37.
- [7] Matolín V., Stará I., Tsud N., Johánek V., *Prog. Surf. Sci.* **67** (2001) 167.
- [8] Tsud N., Johánek V., Stará I., Veltruská K., Matolín V., *Thin Sol. Films*, **391** (2001) 204.
- [9] Zhu H., Qin Z., Shan W., Shen W., Wang J., *J. Catalysis* **225** (2004) 267.
- [10] Zhdanov V.P., Kasemo B., *Appl. Surf. Sci.*, **135** (1998) 297.
- [11] Jeon Y., Chen J., Croft M., *Phys rev B* **50** (1994) 6555.
- [12] Wang X., Gorte R.J., *Applied Catalysis A: General* **224** (2002) 209.
- [13] Thevenin P.O., Alcalde A., Petersson L.J., Järas S.G., Fierro J.L.G., *J. Catalysis* **215** (2003) 78.
- [14] Park S., Gorte R.J., Vohs J.M., *Applied Catalysis A: General* **200** (2000) 55-61.
- [15] Schneider W., Molodtsov S.L., Richter M., Gantz Th., Engelmann P., Laubschat C., *Phys Rev B* **57** (1998) 14930.

- [16] Zacchigna M., Almeida J., Vobornik I., Margaritondo G., Malterre D., Malaman B., Griony M., *Eur. Phys. J. B* **2** (1998) 463-467.
- [17] Iwwasaki T., Sekiyama A., Yamasaki A. et al., *Phys. Rev B* **65** (2002) 195109.
- [18] Witkowski N., Bertran F., Panaccione G., Taleb A. Malterre D., *J. El. Spectr. Rel. Phen.* **799** (1999) 101-103.
- [19] Eckertová L. (editorka): *Metody analýzy povrchů: Elektronová spektroskopie*, Academia, Praha 1990.
- [20] Briggs D., Seah M. P. (editoři): *Practical Surface Analysis*, John Willey & sons, New York 1990.
- [21] Yeh J.J.: *Photoionization Cross-Sections and Asymetry Parameters*, Gordon and Breach, Langhorne (1993).
- [22] Eckertová L., Frank L. (editoři): *Metody analýzy povrchů: Elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia, Praha 1996.
- [23] Vašina R., Kolařík V., Doležal P., Mlynář M., Vondráček M., Cháb V., Slezák J., Comincioli C., Prince K.C., *Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A* **561** (2001) 467-468.
- [24] V. Nehasil, K. Mašek, O. Moreau, V. Matolín, *Czech. J. Phys.* **47** (1997) 261.
- [25] Mohai M., *Surf. Interface Anal.* **38** (2004) 640.
- [26] Kanai K., Tezuka Y., Terashima T., Muro Y., Ishikawa M., Uozumi T., Kotani A., Schmerber G., Kappler J.P., Parlebas J.C., Shin S., *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 5244.
- [27] Chastain J., (editor): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy – A Reference Book of Standard Spectra*, Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [28] Berg C., Raaen S., *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992) 8021.
- [29] Crist B.V., *Handbook of Monochromatic XPS Spectra – The Elements and Native Oxides*, Wiley, Chichester 2000.
- [30] Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R., *Surf. Sci.* **409** (1998) 307-319.
- [31] Rossi G., Lindau I., Braicovich L., Abbati I., *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3031.