

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Katarína Gereová

Studium lokální struktury binárních povrchů metodou
fotoelektronové (XPD) a elektronové difrakce (LEED)

Katedra elektroniky a vakuové fyziky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní odbor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2006

Děkuji Prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za vedení práce, cenné rady a připomínky jak při měření, tak při zpracování diplomové práce. Děkuji také Mgr. Jiřímu Librovi za jeho konzultace, cenné rady, připomínky, seznámení s problematikou ARUPS a

především za pomoc při měření. Dále děkuji konzultantce RNDr. Kateřině Veltruské, CSc. za její připomínky a první seznámení se s měřicí aparaturou.

Nakonec bych chtěla poděkovat rodičům za jejich podporu ve studiu.

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

V Praze dne 30.8.2006

Katarína Gereová

OBSAH

OBSAH	2
ABSTRAKT	3
1 ÚVOD	4
2 TEORIE.....	6

2.1 ELEKTRONOVÁ DIFRAKCE POMALÝCH ELEKTRONŮ (LEED)	6
2.1.1 Fyzikální princip LEED	7
2.2 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE A DIFRAKCE (XPS, XPD)	8
2.2.1 Fyzikální princip XPS	10
2.2.2 Fyzikální princip XPD	12
2.3 ÚHLOVĚ ROZLIŠENÁ ULTRAFIALOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (ARUPS)	14
2.3.1 Fyzikální princip ARUPS	16
2.4 TEORIE PÁSOVÉ STRUKTURY PEVNÉ LÁTKY	19
3 EXPERIMENT	21
3.1 MĚŘÍCÍ APARATURA	22
3.2 POSTUP PŘI MĚŘENÍ A ZPRACOVÁNÍ DAT	25
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	26
4.1 OVĚŘOVACÍ MĚŘENÍ NA MONOKRYSTALU Ni(III)	26
4.2 OVĚŘOVACÍ MĚŘENÍ NA SYSTÉMU Pb/Ni(III)	32
4.3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ NA SYSTÉMU Ce/Pd(III)	34
5 ZÁVĚR	47
6 LITERATURA	48

Abstrakt

Název práce: Studium lokální struktury binárních povrchů metodou fotoelektronové (XPD) a elektronové difrakce (LEED)

Autor: Katarína Gereová

Katedra: Katedra elektroniky a vakuové fyziky

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

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

Abstrakt: Úkolem diplomové práce bylo studium lokální struktury binárních povrchů, pro kterou jsme si zvolili tenkou vrstvu céru deponovaného na povrchu mono-krystalu Pd (III). Pro studium a zkoumání povrchu byly použity metody: fotoelektronová spektroskopie a difrakce (XPS, XPD), difrakce elektronů s nízkou energií (LEED) a úhlově rozlišená UPS (ARUPS). Těmito metodami lze zobrazit geometrické uspořádání povrchu, valenční pás, ale rovněž lze mapovat i pásovou strukturu a studovat tak elektronovou strukturu zkoumané látky. Takto získané informace poslouží k porozumění jevů, které se odehrávají na samotném povrchu.

Klíčová slova: Úhlově rozlišená UPS, XPS, XPD, LEED, pásová struktura

Title: Study of local structure of binary surfaces by methods x-ray photoelectron diffraction (XPD) and low energy electron diffraction (LEED)

Author: Katarína Gereová

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: Study of local structure of binary surface with usage of ultra-thin film of cerium deposited on a Pd (III) single-crystal surface is presented. X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction (XPS, XPD), angle resolved UV photoemission spectroscopy (ARUPS) and low energy electron diffraction (LEED) was used for our investigations. LEED and X-ray excited photoemission intensities results represent a surface-geometrical structure. As well, mapping of ultra-violet photoelectron intensities as a function of emission angles is used for a band mapping and an electronic structure determination.

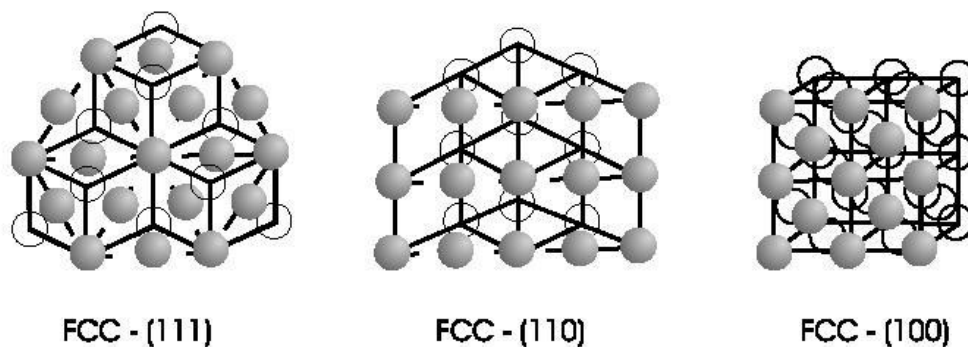
Keywords: Angle resolved UPS, XPS, XPD, LEED, band mapping

1 ÚVOD

Fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů pevných látek a na nich připravených tenkých vrstev nabývají v posledním desetiletí na stále větším významu v mnoha technologických a výzkumných oborech. Jednou z fyzikálních vlastností, kterými se výzkum zabývá jsou i katalytické vlastnosti látek.

Moderní katalyzátory jsou obecně složeny z mnoha elementů v přesných proporcích a uspořádání. Jsou přizpůsobeny tak, aby poskytovaly nejvyšší stupně reakce s nejlepší selektivitou. Optimalizace je hlavně založena na empirickém přiblížení, a proto často není možné popsat detaily mechanismů katalytických reakcí. Katalyzátory mohou být malé částičky nesené více či méně inertními pórovitými oxidickými substráty, kde ale často chybí znalost jejich konkrétních parametrů. Z tohoto důvodu jsou studie adsorpcí a reakcí často prováděny na dobře definovaných modelových systémech za podmínek nízkého tlaku [1]. Příkladem jsou monokrystaly, které mohou být podložkou pro ultratenké kovové vrstvy, často epitaxní.

Nejdůležitějšími kovy pro katalýzu jsou kovy ze skupin VIII-IB periodické tabulky a mezi nejdůležitější krystalovou strukturu patří plošně centrovaná kubická soustava FCC (Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Au). Každý atom ve vnitřním prostoru fcc krystalu má 12 nejbližších sousedů. Uříznutím krystalu podél různých rovin, můžeme vytvořit povrchy s různým atomárním uspořádáním, které lze vidět na obr. 1.1 (převzato z [2]).



Obr. 1.1 Schematické znázornění hlavních povrchových rovin v fcc struktuře

Katalytická oxidace CO na sebe upoutává pozornost s rostoucím využitím v automobilových katalyzátorech. Vzhledem k významu Pd v heterogenní katalýze, mnoho studií bylo provedeno právě na modelu katalyzátoru Pd.

Vlastnosti nesených katalyzátorů závisí obecně na velikosti částic. Na jejich chování může mít vliv i interakce mezi deponovaným kovem a podložkou (MSI – Metal Substrate Interaction). Interakce kov-substrát patří mezi jeden z efektů v heterogenní katalýze, kterému ještě nebylo zcela porozuměno. Bimetalické systémy, které vykazují silné interakce díky hybridizaci *d*- a *s*-, *p*- nebo *f*- stavů, mohou vést k vytváření slitin se speciálními katalytickými vlastnostmi [1].

Katalyzátory založené na Ce a obsahující Pd jsou velice efektivní při oxidaci CO za nízkých teplot [3] a jsou proto slibnými materiály pro rozvoj nízkoteplotních palivových článků [4,5]. Přestože systémy Pd-Ce (Ce-O_x) mají potenciálně důležitý technologický dopad, doposud chybějí podstatné studie o reaktivitě povrchových slitin Pd-Ce. Proto úkolem mé práce bylo především rozvinout tuto část problematiky a zabývat se studiem systému Ce-Pd.

Elektronovou a krystalografickou strukturu monokrystalů je možné studovat úhlově rozlišenou fotoelektronovou spektroskopií [6,7]. Pozice atomů můžeme určit použitím rentgenové fotoelektronové difrakce XPD (X-ray Photoelectron Diffraction), elektronovou strukturu nebo pásovou strukturu lze zkoumat pomocí ultrafialového záření metodou ARUPS (Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Velice cennou je také kombinace obou dvou excitačních zdrojů (RTG a UV) na stejném experimentu.

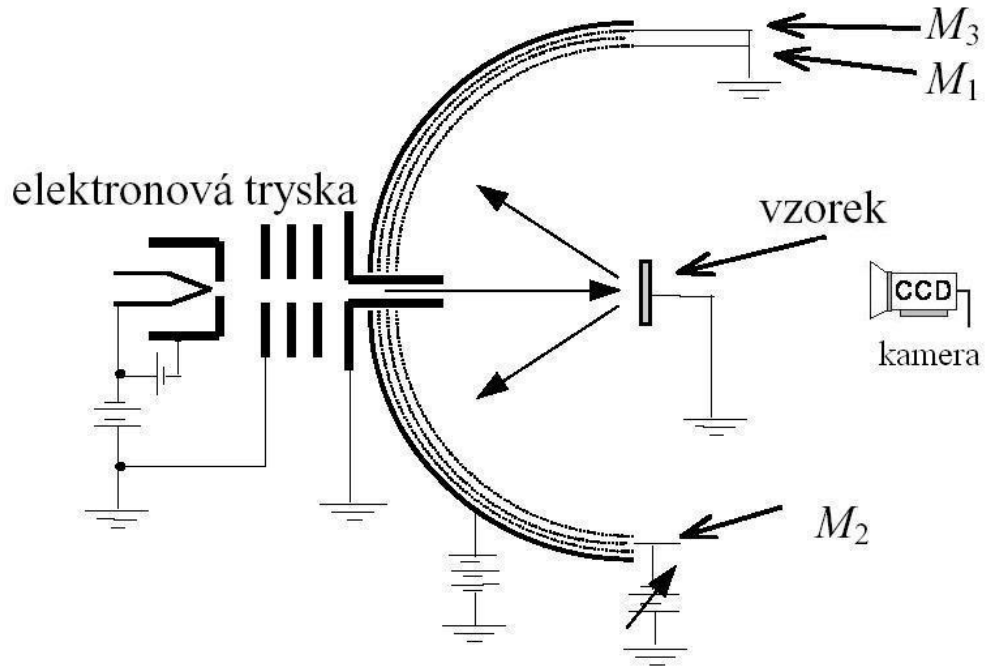
V této práci byly detailně zkoumány struktura a elektronické vlastnosti povrchu Ce/Pd(111) metodami ARUPS a XPD. Pro porovnání geometrické struktury pak byla použita metoda LEED. Před použitím metody ARUPS v laboratoři KEVF byly provedeny testovací měření na systému Pb/Ni(111), pro které byly také spočítány modely.

2 Teorie

2.1 Elektronová difrakce pomalých elektronů (LEED)

Mezi další metodu analýzy povrchů patří i metoda **LEED** (Low-Energy Electron Diffraction – elektronová difrakce pomalých elektronů) založená na difrakci elektronů, které poskytují informace zejména o krystalové struktuře povrchu a jeho morfologii. Povrchem zde rozumíme tenkou vrstvu o tloušťce několika atomových vrstev dané hloubkou, ze které vyjdou elektrony nesoucí požadovanou informaci (v našem případě elasticky rozptýlené elektrony). Metoda LEED je široce užívána pro popis povrchových struktur zejména v laboratorních podmínkách.

Monoenergetický svazek elektronů je fokusován na povrch zkoumaného vzorku. Difraktované elektrony dopadají na stínítko, kde jejich dopad vyvolá emisi světelného záření ve viditelné oblasti. Takto získaný obraz se v dnešní době většinou snímá CCD kamerou spojenou s počítačem. Digitální záznam umožňuje následné počítačové zpracování obrazových dat. V případě metody LEED dopadá svazek s energií 50 až 500 eV kolmo na povrch vzorku. Nízké energii elektronového svazku odpovídá vysoká povrchovost metody. Pro analýzu se používají analyzátory s brzdícím polem, které většinou využívají čtyř-mřížkové sférické systémy. Schéma uspořádání je znázorněno na obr. 2.1. (z [8]).



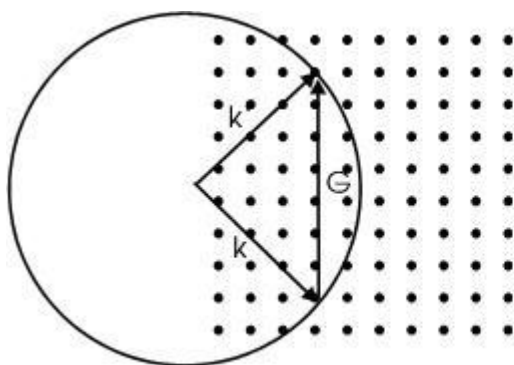
Obr. 2.1 Schéma aparatury LEED

2.1.1 Fyzikální princip LEED

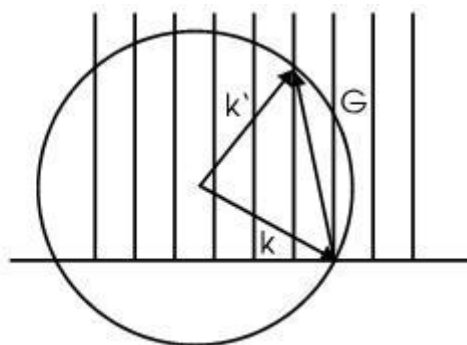
Elektronové difrakční metody užívají primární monoenergetický svazek elektronů s vlnovou délkou λ srovnatelnou s mřížovou konstantou pevných látek. Vlnová délka je přitom dána urychlovacím napětím elektronové trysky. Zavedeme-li reciprokní mříž vztahy:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b}x\vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b}x\vec{c})}, \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c}x\vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c}x\vec{a})}, \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a}x\vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a}x\vec{b})} \quad (2.1)$$

kde \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} jsou translační vektory krystalové mříže, lze vyjádřit podmínku difrakčního maxima ve tvaru $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, kde $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ je vektor reciprokní mříže (h, k, l jsou Millerovy indexy) a $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ je rozptylový vlnový vektor (\vec{k}, \vec{k}' jsou vlnové vektory dopadající a rozptýlené vlny a platí $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$). Z výše uvedeného vztahu vyplývá známá Ewaldova konstrukce (obr. 2.2). Primární respektive rozptýlený svazek je reprezentován vlnovými vektory \vec{k}, \vec{k}' . Směry difrakčních maxim určují průsečíky Ewaldovy sféry o poloměru $|\vec{k}|$ s body reciprokní mříže. Difrakční body tedy odpovídají určitému zobrazení reciprokní mříže. Z teorie difrakce [8] dále vyplývá, že reciprokní mříž atomárně rovného povrchu nekonečných rozměrů je složena z linií kolmých k povrchu (obr. 2.3).



Obr. 2.2 Ewaldova konstr.-objemová difrakce



Obr. 2.3 Ewaldova konstr.-povrchová difrakce

Jak bylo výše ukázáno, analýzou difrakčního obrazce lze získat informace o struktuře a morfologii povrchů. Teorie difrakce poskytuje návod, jak z difrakčního obrazce určit krystalovou strukturu studovaného vzorku i jeho orientaci vzhledem k primárnímu elektronovému svazku. Uvážíme-li dále geometrii difrakčního přístroje dostaneme následující vztah mezi mezivzrostnou vzdáleností d_{hkl} a vzdáleností D odpovídajících difrakčních bodů:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{D} \quad (2.2)$$

kde L je vzdálenost vzorku a stínítka. Veličina $L\lambda$ se nazývá difrakční konstanta přístroje a nejčastěji se určuje kalibrací z difrakčního obrazce známého materiálu.

Pro získání přesnějších poloh atomů v rekonstruovaných površích se používají tzv. I-V křivky. Tato metoda spočívá ve změně energie elektronového svazku a sledování průběhu intenzity difrakčních stop. Získané křivky se vyhodnocují porovnáním s teoretickým modelem vypočteným na základě dynamické teorie difrakce.

2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie a difrakce (XPS,XPD)

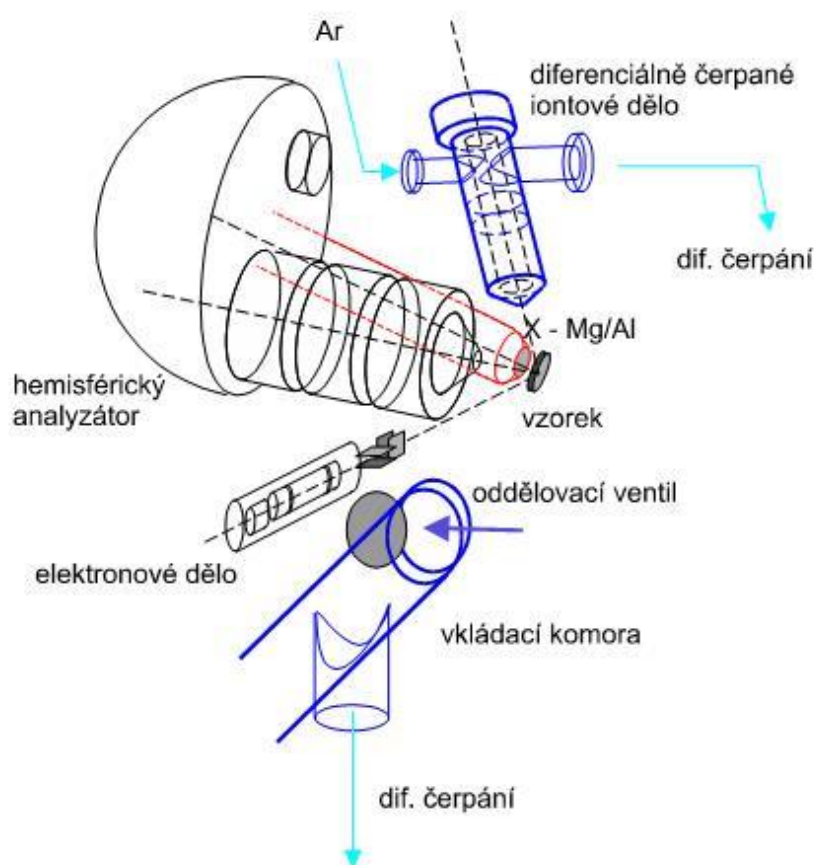
Chemické složení povrchů a povrchových oblastí tenkých vrstev mohou být studovány různými metodami, mezi kterými hrají významnou roli metody elektronové spektroskopie. Mezi nejčastěji používané elektronově-spektroskopické metody analýzy povrchů patří i rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS X-ray photoelectron spectroscopy). Tato metoda se stala běžnou součástí vybavení světových laboratoří zabývajících se fyzikou povrchu a je používána jako diagnostická metoda ve výrobních procesech v oblastech špičkových technologií.

Metoda XPS je založena na principu měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu vlivem jeho ozáření primárními fotony. Základními součástmi jsou tedy zdroj primárního záření a energetický analyzátor.

Jako zdroj záření X se používá rentgenka nejčastěji vybavená dvěma anodami – Mg a Al. Ty jsou bombardovány elektrony s energiemi mezi 10-15 keV a emitují intenzivní čáry K_{α} o energiích 1253,6 eV s pološířkou 0,7 eV pro Mg a 1486,6 eV s pološířkou 0,85 eV pro Al. Spektrometry XPS také využívají synchrotronního záření produkovaného speciálně stavěnými synchrotrony. Toto záření je spojité a velmi intenzivní, což umožňuje práci se spojitě laděnou energií fotonů.

Energetické analyzátory pracují jako energetické filtry, kde se elektrony pohybují v elektrostatickém poli a systémem projdou pouze elektrony o dané energii. Běžně se používají dva typy analyzátorů, analyzátor s válcovým uspořádáním (CMA – cylindrical mirror analyzer), v němž se elektrony pohybují mezi vstupní a výstupní štěrbinou (za kterou je umístěn elektronový násobič) v radiálním repulzivním poli mezi dvěma koncentrickými válci. Druhým typem je analyzátor hemisférický, v němž se elektrony pohybují v radiálním poli mezi dvěma soustřednými sférickými elektrodami. Tento analyzátor bývá doplněn vstupní optikou, která zajišťuje brzdění nebo urychlování elektronů.

Ze samotného principu vyplývá, že metoda XPS musí pracovat v podmínkách nízkých tlaků nezbytných pro provoz žhavých katod a elektronových násobičů a zajišťujících dostatečně dlouhé střední volné dráhy elektronů pro jejich pohyb v systému vzorek – detektor. Ve skutečnosti jsou spektrometry provozovány při velmi nízkých tlacích (v podmínkách ultra-vysokého vakua. UHV podmínky jsou nezbytné pro přípravu čistých povrchů analyzovaných vzorků s vyloučením vlivu adsorpce plynů, a pro udržení takto čistých povrchů po dobu měření (poznamenejme zde, že teprve při tlaku v oblasti od 10^{-8} Pa je možno počítat dobu vytvoření jedné povrchové mono-vrstvy v desítkách minut) [9]. Nutnost ultra-vysoko-vakuového provedení je jedním z faktorů vysoké technologické a tudíž i cenové náročnosti těchto metod. Na obr. 2.4. (převzato z [9]) je uvedeno schéma ukazující typické uspořádání elektronového spektrometru.



Obr. 2.4 Schéma aparatury XPS

Rentgenová fotoelektronová difrakce (XPD X-Ray Photoelectron Diffraction) je experimentální technika rozšiřující metodu XPS. Pokud máme v systému XPS možnost definovaně nastavit natočení vzorku vůči analyzátoru, můžeme měřit fotoelektronovou difrakci. Princip měření spočívá ve sledování úhlových změn intenzit píků fotoelektronů pocházejících z vybraných prvků povrchu vzorku. Změřením úhlových závislostí intenzit píků potom dostaneme část interferenčního obrazce, který vzniká při pronikání fotoelektronů ze vzorku rozptylem na atomech blíže k povrchu.

Tato technika je citlivá na uspořádání na krátké vzdálenosti. Z naměřených dat potom můžeme získat různé geometrické informace o stavu povrchu, jako např. úhly a délky vazeb, mezivěkové vzdálenosti, adsorpční pozice a stavy, tloušťky vrstev, apod. Znalost těchto parametrů má zásadní význam pro pochopení dějů na površích pevných látek. Porozumění povrchovým procesům je důležité např. v oblastech heterogenní katalýzy, v materiálovém výzkumu, výzkumu senzorů či ve vývoji nanotechnologie.

2.2.1 Fyzikální princip XPS

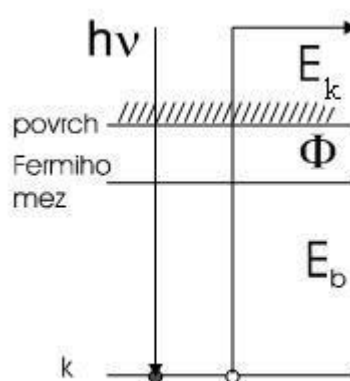
Intenzita fotoelektronového toku vynesena v závislosti na energii emitovaných elektronů se nazývá elektronové spektrum. Jeho charakteristické rysy závisí především na

vazebné energii excitovaného elektronu, který je emitován do vakua. Z naměřených spekter kinetických energií vyletujících fotoelektronů lze zjistit vazebné energie prvků obsažených ve vzorku a tím identifikovat složení vzorku.

Jak je vidět na obr. 2.5, v případě pevné látky můžeme souvislost mezi energií primárního fotonu a emitovaného elektronu vyjádřit vztahem:

$$h\nu = E_B + \Phi + E_k \quad (2.3)$$

kde E_B představuje vazebnou energii hladiny k vztaženou k Fermiho mezi vzorku, Φ výstupní práci a E_k kinetickou energii elektronu.



Obr. 2.5 – Energetické hladiny XPS

Ve skutečnosti je emitovaný elektron ještě urychlen (nebo zbrzděn) kontaktním rozdílem potenciálů mezi vzorkem a spektrometrem $\Phi_s - \Phi$, který po přičtení do rovnice (2.3) dá definitivní vztah mezi měřenou kinetickou energií elektronů E_k a vazebnou energií E_B :

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (2.4)$$

V procesu fotoionizace musíme rozlišovat mezi dvěma stavy atomu. V počátečním stavu atom obsahuje N elektronů zatím co ve stavu konečném, po emisi fotoelektronu, pouze $N - 1$ elektronů. Výsledkem tohoto rozdílu v počtu elektronů je skutečnost, že měřená vazebná energie neodpovídá přesně energii elektronu na příslušné elektronové hladině. $N - 1$ zbývajících elektronů se nachází v poli vytvořené „fotodíry“. Výsledkem je „relaxace“ atomu do stabilního výsledného stavu. Protože při odvození vztahu (2.3) jsme s tímto procesem nepočítali, je potřeba ve skutečnosti zavést do vztahu (2.3) ještě korekční faktor nazývaný relaxační energie. Dostáváme potom vztah:

$$h\nu = E_B + \Phi + E_k + E_{relax} \quad (2.5)$$

Pokud je fotoionizovaný atom součástí molekuly nebo pevné látky, vazebné energie elektronů jsou ovlivňovány vytvářením chemických vazeb s okolními atomy. Navíc se mění i hodnota relaxační energie vlivem relaxace elektronů okolních atomů. Výsledkem je pozorování tzv. chemických posuvů hodnot vazebných energií. XPS tak lze využívat i ke studiu chemického stavu atomů.

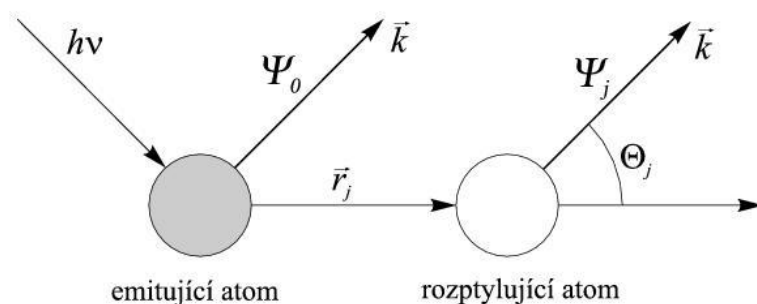
Vzhledem k tomu, že rentgenové záření proniká poměrně hluboko pod povrch, je povrchovost metody dána jen únikovou hloubkou elektronů, která činí několik atomových rovin. Mezi výhody metody XPS patří její nedestruktivnost, velké množství získané informace z jednoho měření a relativně snadná kvantitativní analýza.

2.2.2 Fyzikální princip XPD

Elektrony emitované z podpovrchových atomárních rovin monokrystalického vzorku ozářeného rentgenovým zářením podléhají při cestě k povrchu rozptylu na atomech z okolí emitujících prvků. Následné interferenční jevy mezi elektronovými vlnami šířícími se ke spektrometru způsobují intenzitní modulace jako funkci směru detekce. Tento proces tvoří fyzikální základ rentgenové fotoelektronové difrakce. Výsledné modulace, jsou-li správně interpretovány, jsou bohaté na strukturní informace vztahující se k atomárním vrstvám blízkých povrchu.

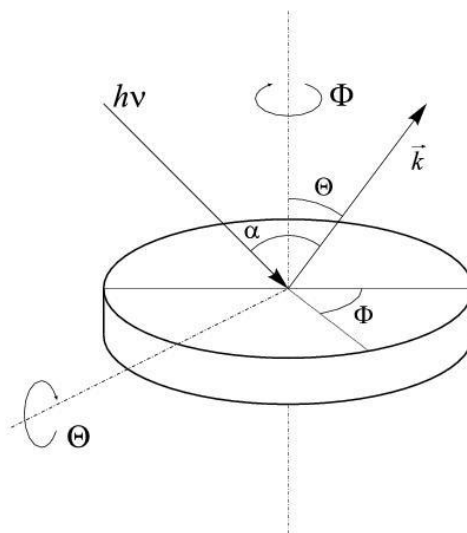
Tato metoda má velký význam při zkoumání procesů adsorpce a epitaxe ultratenkých vrstev. Kvalitativní strukturní informace (např. módy růstu, povrchové relaxace krystalové mřížce, adsorpční pozice a orientace) mohou být získány přímo z naměřených dat bez nutnosti teoretických simulací. Přesnější kvantitativní informace (jako délky vazeb, přesné adsorpční pozice, vibrační stavy adsorbátu) lze získat srovnáním s teoretickými modely.

Princip metody spočívá v interferenci primární elektronové vlny Ψ_0 , která pochází z emitujícího atomu a šíří se k detektoru podél směru \vec{k} přímo bez rozptylu a vlny Ψ_j , vznikající rozptylem čela primární vlny na atomech v okolí emitujícího atomu (viz obr. 2.6) [10]. Interference má za následek výrazné intenzitní modulace jako funkce směru detekce \vec{k} či kinetické energie E_k emitovaného elektronu. Tyto modulace mohou být až 70% intenzity signálu.



Obr. 2.6 Primární a rozptýlená vlna

Měření modulací intenzity probíhá tak, že naměříme XPS spektrum vzorku přes široký rozsah energií, vybereme vhodný pík od vhodného prvku a ten měříme pro různé úhly detekce. Změny úhlu detekce se nejčastěji dosahuje vhodnou rotací vzorku (viz obr. 2.7) [10].



Obr. 2.7 Definice úhlů

Obvykle se používá manipulátor umožňující rotaci vzorku kolem normály vzorku a kolem osy procházející povrchem vzorku. Osa rotace procházející povrchem vzorku je kolmá k ose vstupní štěrby analyzátoru a umožňuje změnu polárního úhlu Θ , tj. úhlu mezi normálou vzorku a směrem k analyzátoru. Rotace kolem normály vzorku potom mění azimutální úhel Φ , tj. úhel mezi průmětem směru k analyzátoru na povrch vzorku a např. nějakého význačného krystalografického směru.

Měníme-li azimutální úhel a ostatní parametry držíme konstantní, obdržíme tzv. *azimutální scan*. Obvykle na první pohled lze usuzovat symetrii krystalu a jeho orientaci.

Azimutální scan nemusíme ani měřit v rozsahu celých 360° , vzhledem k symetriím krystalů stačí obvykle 180° .

Měřením intenzity vybraného píku na polárním úhlu analogicky dostaneme *polární scan*. Jednoduchým porovnáním úhlů maxim s úhly teoreticky vypočtenými z krystalové mřížky lze zjistit změnu mezirovinných vzdáleností povrchových rovin. Polární scan má teoreticky smysl v intervalu $\Theta \in <0^\circ, 90^\circ>$. Ovšem při polárních úhlech blízkých 90° klesá pravděpodobnost rozptylu do tohoto směru, informační hloubka a také analyzátor „vidí“ povrch vzorku v menším prostorovém úhlu než je úhel jeho detekce.

Výhodou je, že rozptylový proces elektronů je u nejčastěji používaných energií (400–1500 eV) relativně jednoduchý, u kterého dominuje přímá fokusace (forward scattering FS) [10].

Abychom se vyhnuli mylným interpretacím, je potřeba porovnávat naměřená data s fyzikálním modelem. Ve většině případů se ukazuje dostačující kinematický přístup uvažující pouze jednoduchý rozptyl, tzn. jednou rozptýlená vlna se šíří do detektoru přímo, bez dalších interakcí. Toto zjednodušení vychází z předpokladu nízké pravděpodobnosti rozptylu do větších úhlů (od normály vzorku) pro elektrony o kinetické energii vyšší než několik set elektronvoltů. Pravděpodobnost vícenásobného rozptylu (multiple-scattering MS) do vyšších úhlů je potom zanedbatelná. Model obvykle uvažuje emitující atom spolu s několika málo okolními atomy (tzv. klastr), na kterých probíhá rozptyl. Výsledná intenzita je součtem příspěvků od jednotlivých atomů klastru. Tento model se pak nazývá Single Scattering Cluster-SSC. V nejjednodušší variantě můžeme považovat fotoelektronovou vlnu, která podléhá rozptylu v rámci klastru, za rovinnou, v tomto případě se model označuje jako SSC-Plane Wave (SSC-PW).

2.3 Úhlově rozlišená ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (ARUPS)

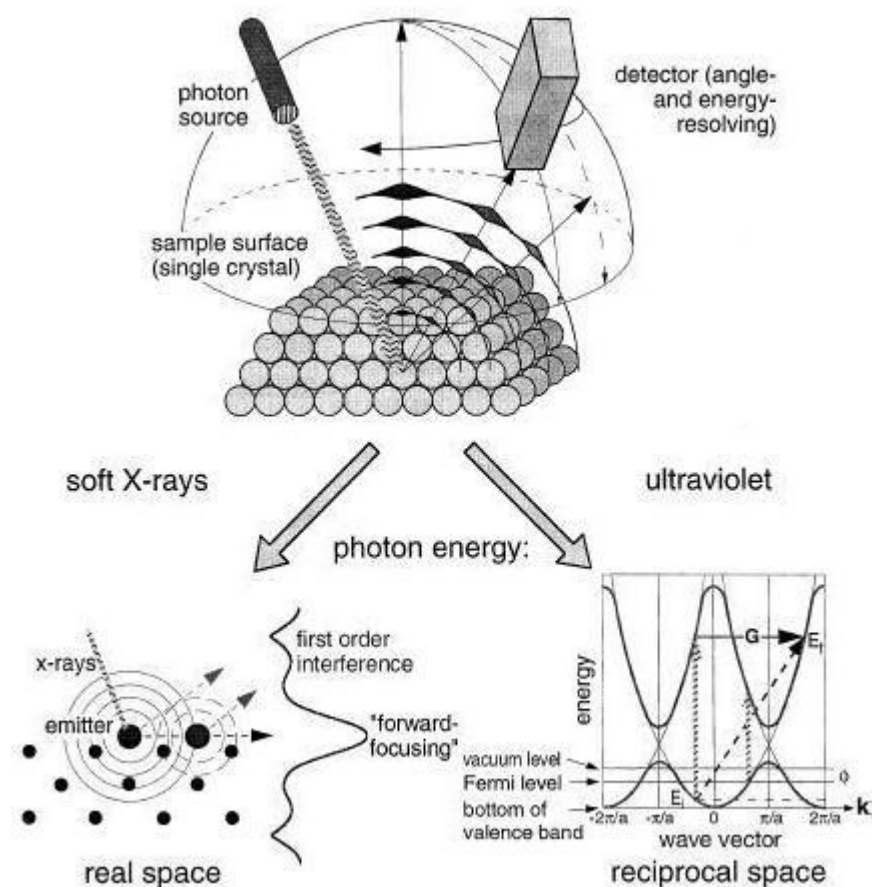
Fotoemise má dlouholeté tradice v povrchové analýze. Jak již bylo zmiňováno, Rentgenovská fotoelektronová spektroskopie (XPS) je používána především k zjišťování chemického složení povrchů. Na rozdíl od ní je ultrafialová fotoelektronová spektroskopie **UPS** (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) používána k získávání informací o elektronové struktuře v blízkosti povrchu.

Základem UV spektroskopie je fotoemise vyvolaná fotony o nízké energii, maximálně desítky eV. Zdrojem záření jsou většinou výbojky v oboru energií $h\nu = 10$ až 40 eV poskytující ultrafialové záření, které je schopno vybudit elektrony z celého valenčního pásu. Nejpoužívanější jsou čáry He I s energií 21,2 eV, Ne I 16,8 eV a He II 40,2 eV.

Rozložení elektronů z valenčního pásu látky podle energií není (alespoň u kovů) příliš charakteristické pro atomy z nichž pocházejí, proto se tato metoda nehodí ke zjišťování složení látky. Vypovídá ovšem o hustotě obsazených stavů valenčního pásu, je citlivá zejména ke změnám struktury i obsazení, které doprovázejí povrchové procesy, například adsorpci. Protože se záření uvedených energií silně absorbuje, proniká do terče jen do malé hloubky. Z této hloubky vycházejí fotoelektrony, které mají též krátkou střední volnou dráhu. Hloubka, ze které dostáváme informaci, je jen 1 až 3 atomární vrstvy. Proto metoda UPS je povrchově citlivá. Vrstvy adsorbované na povrchu i ve vysokém vakuu mohou charakter spektra zcela setřít. U této metody jsou proto extrémní požadavky na očištění povrchu před měřením a na vakuum v systému.

Tvar spektra odrážející rozložení hustoty stavů ve valenčním pásu, může být porovnáván s hustotou spočítanou teoreticky. Hustota stavů může být ovlivněna povrchovými procesy (chemisorpcí, povrchovými chemickými reakcemi). Změny mohou být citlivě registrovány (viz [11] str. 281) a z nich je možno vyvodit závěry o charakteru povrchových vazeb.

Fyzikální princip fotoemise i experimentální uspořádání je obdobné jako v případě XPS (viz obr. 2.4), často se využívá úhlově rozlišené spektroskopie ARUPS, která vyžaduje možnost rotačního pohybu některého z prvků uspořádání vzorek-analyzátor obr. 2.8 (převzato z [12]).



Obr. 2.8 Uspořádání při měření metodou ARUPS a XPD

2.3.1 Fyzikální princip ARUPS

Obecná idea úhlově rozlišené ultrafialové fotoelektronové spektroskopie je znázorněna na obr. 2.8. Monochromatické záření o energii $h\nu$ je absorbováno krystalickým materiálem a měřená je intenzita vylétujících fotoelektronů jako funkce jejich kinetické energie nebo emisních úhlů Θ a Φ , (nejsou zde zahrnuty jiné experimentální parametry, jako jsou polarizace světla nebo spin elektronu). Vztah mezi vazebnou E_b a kinetickou E_k energií je dán rovnicí (2.3) resp. (2.4).

Úhlově rozlišená UPS je nevhodnější pro 2D elektronové systémy, kde kolmá složka vlnového vektoru k_{\perp} nehraje žádnou roli (důležitost třetího rozměru, směru kolmo k povrchu, se ztrácí). Důvodem je, že v ARUPS paralelní složka vlnového vektoru k_{\parallel} fotoelektronu se zachovává, ale k_{\perp} ne, k_{\perp} může být libovolná [7]. Paralelní složku povrchového vlnového vektoru pak lze spočítat z emisních úhlů dle vztahu:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \Theta \begin{pmatrix} \cos \Phi \\ \sin \Phi \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Abychom mohli dospět k rovnici (2.6), museli jsme ještě předpokládat, že vlnový vektor excitujícího fotonu je zanedbatelný v porovnání s vlnovým vektorem elektronu. Ke zjištění kolmé složky vlnového vektoru k_{\perp} , která zůstává neurčitá a k získání této hodnoty je potřebná dodatečná informace.

Teoreticky by tento problém řešilo, kdybychom znali konečný stav zkoumaného systému. Dobrý startující bod pro popis fotoexcitovaného elektronu uvnitř látky nám často poskytují už přímočaré aproximace konečného stavu volného elektronu.

Pro ARUPS data bylo navrhováno mnoho metod pro určování k_{\perp} z emisí, které jsou mimo normály (off-normal emission) [13]-[15]. Obvykle se předpokládá, že přímý mezipásový přechod nastává pro volné elektrony ve finálním pásu s konstantním vnitřním potenciálem. V tomto modelu konečné Blochovy stavy jsou popsány jako disperze volných elektronů vztahem

$$E_f(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2) + E_0 \quad (2.7)$$

Zde E_f je energie konečného stavu vztažena k hladině vakua a $E_0 = e\Phi + V_0$, kde $e\Phi$ a V_0 jsou výstupní práce a vnitřní potenciál, opět vztaženy k hladině vakua, ($E_0, V_0 < 0$). Zákon zachování energie a momentu hybnosti nám pak poskytuje vztah

$$E_f(\vec{k}) = E_i(\vec{k}) + h\nu \quad (2.8)$$

kde E_i je energie počátečního stavu, vztažena k Fermiho energii. Pokud známe výstupní práci $e\Phi$ a velikost měřené kinetické energie E_{kin} fotoelektronu, pak tyto veličiny souvisí s E_f vztahem

$$E_f = E_{kin} + e\Phi \quad (2.9)$$

Z rovnic (2.7)-(2.9) pak plynou vztahy pro k_{\perp} a k_{\parallel}

$$E_i(\vec{k}) = E_{kin} + e\Phi - h\nu \quad (2.10)$$

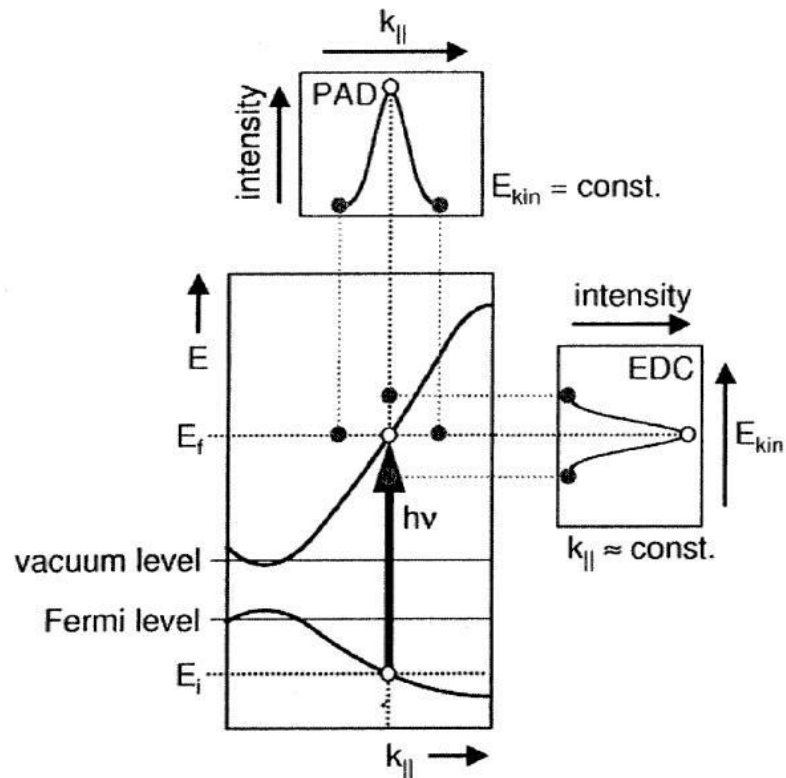
$$\hbar k_{\parallel} = [2mE_{kin}]^{1/2} \sin \Theta \quad (2.11)$$

$$\hbar k_{\perp} = [2m(E_{kin} \cos^2 \Theta - V_0)]^{1/2} \quad (2.12)$$

Počáteční stav vlnového vektoru \mathbf{k} je pak dán vztahy 2.11 a 2.12 tak, aby byla splněna rovnice 2.10 pro $E_i(\mathbf{k})$.

Na mapování pásové struktury pevné látky (PL) jsou v praxi nejčastěji používány 2 fotoemisioní módy při fixované fotonové energii $h\nu$. Tradičně se měří kompletní EDC

křivky (Energy Distribution Curves) pro míň úhlů v preferovaných vysoce symetrických směrech Brillouinovy zóny. V průběhu získávání EDC křivek vede změna kinetické energie E_k k současným změnám energií počátečního a koncového stavu. Pokud povolený přechod leží uvnitř skenovaného okénka energie, objeví se pík ve fotoemisním signálu. Jak je znázorněno na obr. 2.9 (viz [7]), EDC křivky plně odpovídají (1D) vertikálnímu řezu přes $(E, k_{||})$ prostor.



Obr. 2.9 Elektronové přechody při měření metodou ARUPS

Jako doplněk ke standardním EDC křivkám, se v poslední době stává populárním i uhlové rozdělení fotoelektronů PAD (Photoelectron angular distributions), také zvané ADC (Angular Distribution Curves). Ve skutečnosti, tato nová cesta získávání dat vytváří z metody ARUPS mocnou experimentální techniku, zejména pro zobrazení Fermiho ploch. V módu PAD se měří intenzita fotoelektronů s konstantní kinetickou energií E_k jako funkce emisních úhlů vztahených k vlnovému vektoru $k_{||}$ vztahem (2.5). S konstantní kinetickou energií E_k zůstávají konstantní i energie počátečního (initial) E_i a konečného (final) E_f stavu. PAD tedy odpovídá 2D horizontálnímu řezu přes $(E, k_{||})$ prostor, kde povolený přechod se bude opět objevovat jako ostrý nárůst ve fotoemisním signálu. PAD jsou používány k představě a zobrazení topologie povrchů s konstantní energií uvnitř k prostoru, obzvláště Fermiho ploch.

2.4 Teorie pásové struktury pevné látky

Při výkladu základů teorie elektronických jevů v pevných látkách (PL) se vychází z výkladu, že krystalická struktura dané látky je dána typem a velikostí sil, které působí mezi jednotlivými částicemi.

Pro popis elektronů v krystalické PL lze použít několik teorií, jako jsou Sommerfeldův model volných elektronů [16] nebo popis elektronů v periodickém poli mříže a mnoho jiných. Protože teorie, považující elektrony krystalu za úplně volné, není schopná dát odpověď na důležitou otázku, proč se krystaly některých látek chovají jako vodiče, jiné jako izolátory, zaměříme se na popis elektronů v periodickém poli mříže.

Odpověď na všechny tyto otázky nám dává teprve pásová struktura pevných látek, která bere v úvahu tu okolnost, že se elektrony v krystalické mříži nacházejí v periodicky se měnícím elektrickém poli, vytvářeném uzly krystalické mříže. Pásová teorie ovšem též není schopna řešit daný problém zcela přesně a musí zavádět určitá zjednodušení, resp. aproximace. Existují v podstatě dva hlavní přístupy k řešení této otázky, které vedou v podstatě ke stejným hlavním závěrům. Je to tzv. přiblížení silné vazby a přiblížení slabé vazby.

V *přiblížení slabé vazby* se vychází z představ o volných elektronech, ale uvnitř krystalu se zavádí periodický potenciál, způsobený krystalickou mříží, jehož působení jsou elektrony podrobeny, nejsou tedy zcela volné.

Periodický průběh potenciálu v krystalu vede k popisu elektronu Blochovými vlnovými funkcemi (2.13):

$$\Psi_k = A \cdot \exp\{i\vec{k}\vec{r}\} \quad (2.13)$$

kteří mají periodicky proměnnou amplitudu s periodou danou uspořádáním atomů. Tento popis je vhodný zejména pro polovodiče. Spektrum energií se rozpadá na pásy (pásy je možno z hlediska struktury atomů přiřadit jednotlivým atomárním hladinám). V pásu je spektrum energií spojité.

Pro určení stavu elektronu v jednotlivých pásích (vodivostním, valenčním) se používá řada aproximativních výpočtů, obvykle v adiabatickém a jedno-elektronovém přiblížení. Každý z nich je použitelný pro elektrony s určitou silou vazby k atomovému jádru a tedy i pro určitý typ látek. Vztah (2.13) platí pro elektron v dokonalém nekonečném krystalu.

Po elektron v dokonalém konečném krystalu rozměrů $L_x L_y L_z$, tedy pro elektrony v objemu opět platí popis Blochovými vlnami, ale na vlnové vektory je kladena omezující podmínka, která musí odpovídat rozměrům krystalu. Výpočty se zjednodušují zavedením cyklických podmínek. Výsledkem je rozpad energetického spektra v jednotlivých pásích

na diskretní hladiny, jejichž počet je roven počtu atomů tvořících krystal. Za normálních podmínek je možno spektrum považovat za kvazispojité.

I když je situace v trojrozměrném krystalu podstatně složitější, je výhodné ilustrovat základní vlastnosti vlnových funkcí v (nekonečné) krystalické látce Kronigovým-Pennyovým modelem pro jednorozměrný případ, tj. pro řetízek atomů. Průběh potenciálu se v něm aproximuje řetízem pravoúhlých bariér, který dovoluje snadné řešení Schrödingerovy rovnice ve dvou opakujících se oblastech s konstantním potenciálem. Řešení pro obě oblasti se „sešívá“ na hranici oblastí, kdy se vyžaduje spojitá funkce a její první derivace.

Výpočet vychází z toho, že hledané řešení Schrödingerovy rovnice v oblastech o hodnotách potenciálu $V=V_1$ (oblast I) a $V=0$ (oblast II) má tvar Blochovy funkce (2.14a, 2.14b):

$$I. \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V_1 \psi = E \psi \quad \psi_{kI} = A_I \cdot u_{kI}(x) \cdot \exp\{ikx\} \quad (2.14a)$$

$$II. \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi \quad \psi_{kII} = A_{II} \cdot u_{kII}(x) \cdot \exp\{ikx\} \quad (2.14b)$$

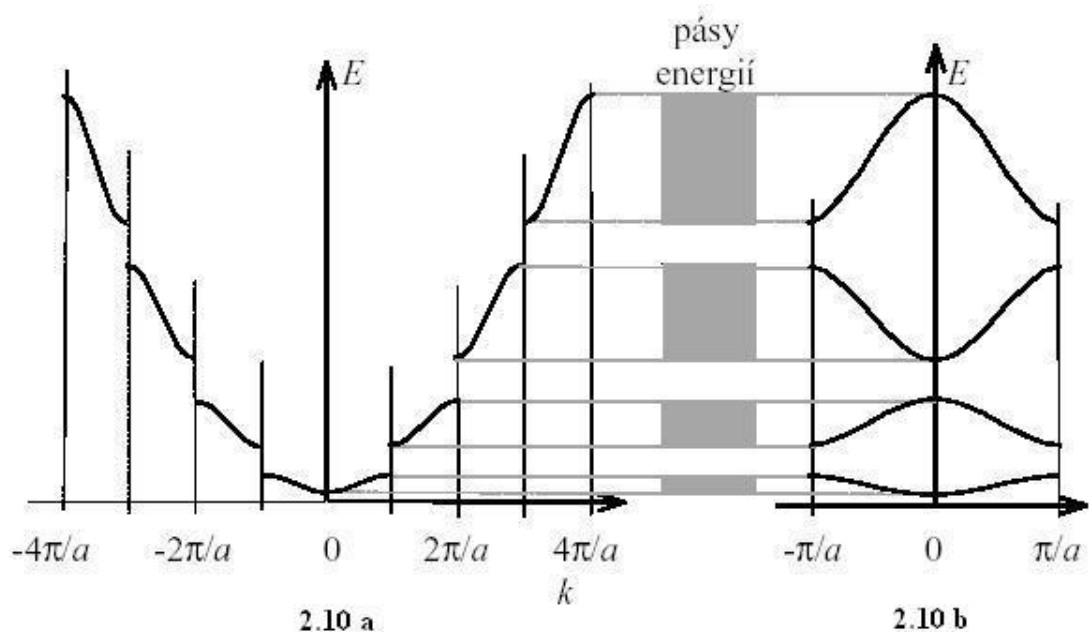
Dosazením Blochových funkcí do Schrödingerovy rovnice se získají diferenciální rovnice pro funkce u_{kI} a u_{kII} , pak se sešijí podmínky na okrajích. Těmto podmínkám pak vyhovují vlnové funkce, jejichž vlnové vektory po zjednodušení [8] splňují vztah (2.15):

$$\cos(ka) = \cos(k_0 a) + \frac{P}{k_0 a} \sin(k_0 a) \quad (2.15)$$

V konečném řetízku N atomů by se požadavkem $\psi(x) = \psi(x + Na)$ rozdělil každý ze spojitých pásů na N diskretních hladin. Odpovídající vlnové vektory mají v 1. pásu hodnoty $k = \pm 2n\pi / Na$, $n = 0 \dots N/2$. Při velkém počtu atomů se ovšem spektra energií považují za kvazispojitá.

$$\text{Převědeme-li rovnici (2.15) na tvar } k = \left(\frac{1}{a}\right) \cdot \arccos\left(\cos(k_0 a) + \frac{p \cdot \sin(k_0 a)}{k_0 a}\right) \text{ a}$$

použijeme vztah $E = k_0^2 \hbar^2 / 2m$, získáme dispersní křivku $E(k)$ (obr. 2.10). Uvnitř prvního pásu dovolených energií se k mění od $-\pi/a$ do $+\pi/a$. Tuto oblast nazýváme *první Brillouinovou zónou*. V další, druhé Brillouinově zóně se k mění od $\pm\pi/a$ do $\pm 2\pi/a$, atd. Na hranicích Brillouinových zón má energie nespojitost. Ta nastává při hodnotách $k = \pm n\pi / a$, kde n je celé číslo.



Obr. 2.10 Závislost energie na vlnovém vektoru

Na obr. 2.10 jsou znázorněny dispersní křivky i v redukované zóně (obr. 2.10b), kde se vlnový vektor mění jen v rozmezí $\pm\pi/a$. Je vidět, že se pásky dovolených energií s rostoucí energií rozšiřují. Právě tohoto znázornění se nejvíce využívá v praxi při mapování pásové struktury metodou ARUPS, jak bylo zmiňováno v předchozí podkapitole. Rozmezí $\pm\pi/a$ odpovídá vysoce symetrickým směrům, pro které se měří křivky EDC a PAD.

3 Experiment

Měření na systémech Pb/Ni a Ce/Pd byla prováděna na aparatuře XPS (resp. UPS) v laboratoři fyziky povrchů KEVF MFF UK. Metoda XPD byla budována v rámci práce [10], kdy byl postaven manipulátor umožňující lineární posun i rotaci vzorku, ohřev a měření teploty vzorku. Dále byl napsán software, který umožňuje ovládat rotaci vzorku pomocí krokových motorů, měřit XPS a UPS spektra v závislosti na úhlu a automaticky zpracovávat velké množství dat, získaných při těchto měřeních.

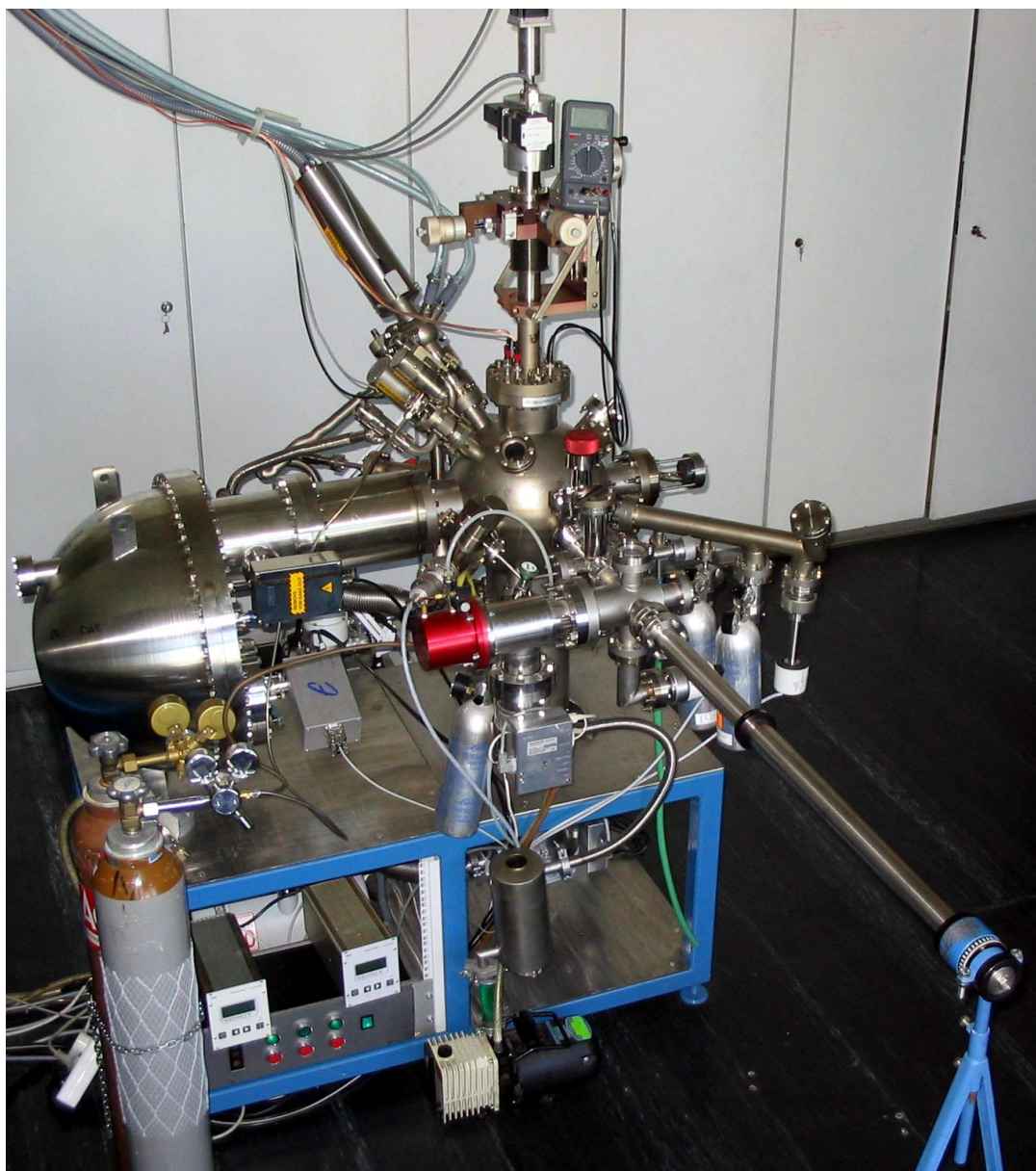
Metoda ARUPS byla poprvé v naší laboratoři použita na jaře 2005, kdy byla prováděna testovací měření na monokrystalu Ni(III). Naměřená data byla porovnávána s článkem Kreutz T.J., et al. [17], kde byl za podobných podmínek měřen monokrystal

Ni(III) metodou ARUPS. Díky dobré shodě mezi experimentálně získanými daty a daty z výše zmiňovaného článku, jsme usoudili správné použití naší měřicí aparatury pro tuto metodu zkoumání povrchu a aplikovali jsme ji pak i pro studium povrchu monokrystalu Pd(III) a systému Ce/Pd(III).

Metoda LEED nebyla na této aparatuře k dispozici, proto byla pro tuto práci zapůjčena data naměřená v laboratoři Material Science Beamline na synchrotronu Elettra v Terstu.

3.1 Měřicí aparatura

Měřicí aparatura pro měření XPS, XPD, UPS, ARUPS je znázorněna na obr. 3.1. Z hlavních částí vidíme kulovou hlavní komoru, která je směrem dolů napojena na turbomolekulární vývěvu. Vlevo je hemisférický analyzátor a nahoru je instalován manipulátor s ručními lineárními posuny a krokovými motory, řídícími rotaci vzorku. Vlevo od něj je pak vidět rentgenová lampa. Do popředí vybíhá magnetický transfer, který je připojen na vkládací komoru. Ta je od hlavní komory oddělena plochým ventilem. Vlevo od vkládací komory je přes elektropneumatický ventil připojena turbomolekulární vývěva.



Obr. 3.1 Měřící aparatura

Ultravakuová aparatura se skládá ze dvou komor, které jsou odděleny plochým ventilem. Menší vkládací komora je turbomolekulární a rotační vývěvou je čerpána na tlak kolem 10^{-5} Pa. Na vkládací komoru je připojen dlouhý magnetický transfer umožňující vkládání vzorku do hlavní komory bez přerušení vakua. Tlak ve vkládací komoře je měřen vakuoměrem s širokým rozsahem měřených tlaků (tzv. Full Range). Vkládací komora je též připravena na malý evakuovaný zásobník vzorků, pomocí kterého lze přenášet vzorky z jedné aparatury do druhé, aniž by byly vystaveny působení atmosféry. Hlavní komora je čerpána pomocí turbomolekulární a titanové sublimační vývěvy na tlak až 10^{-8} Pa. Titanová sublimační vývěva se používá pro zvýšení čerpací rychlosti a tím rychlejšího dosažení mezního tlaku. Spojení obou komor má nízkou vakuovou vodivost, proto se

otevřením spojovacího ventilu podstatně nenaruší vakuum v hlavní komoře. Tlak v hlavní komoře je měřen Penningovým vakuoměrem.

Držák se vzorkem se umísťuje na manipulátor, který umožňuje jednak lineární posun podél tří os a jednak rotaci vzorku kolem dvou os. Vzorek je od vstupní optiky analyzátoru vzdálen 3 cm, s rentgenovou lampou se lze v současnosti přiblížit až na 1,5 cm. Vzorek se ohřívá meandrem z odporového drátu až na teplotu 600 °C, teplota se měří termočlánkem typu K. Vzorek není napevno vodivě spojen s aparaturou, jeho potenciál je přes průchodku vyveden ven z komory, aby bylo možno například měřit proud na vzorek při iontovém bombardu.

Pro čištění iontovým bombardem a spektroskopii iontového rozptylu (Ion Scattering Spectroscopy ISS) je aparatura vybavena iontovým dělem firmy Omicron ISE10, které je diferenciálně čerpané. Použít lze ionty Ar^+ nebo He^+ o energiích do 5 keV. Při čištění povrchu je možno otáčet vzorkem kolem osy kolmé k povrchu vzorku. Tím se zabrání odprašování jen v jednom směru. Lze též měnit úhel dopadu iontů na vzorek změnou polárního úhlu. Na aparatuře jsou namontovány dva vypařovací zdroje MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source), kterými lze na vzorek napařovat cín a paládium. Ke zkalirování rychlosti napařování je na přírubě s rotační průchodkou namontována clona. Pokud ji natočíme mezi vypařovač a vzorek, můžeme pomocí citlivého pikoampérmetru měřit proud iontů vylétujících ze zdroje a měřením tohoto proudu zajistit definovanou vypařovací rychlost.

Jako zdroj rentgenového záření se používá vodou chlazená rentgenová lampa s dvojitou anodou (Mg, Al) od firmy Specs. Energií primárního záření lze volit buď $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ (čára Mg $K\alpha$) nebo $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ (čára Al $K\alpha$). Lampa má dva chladicí okruhy, vnitřní, který chladí anody, je uzavřený s průtokem 3,5 l/min a chladicí zařízení udržuje teplotu chladicí vody kolem 20 °C. Vnější otevřený okruh chladí plášť lampy průtokem kolem 1 l/min a je napájen z vodovodního rozvodu. Jako zdroj ultrafialového záření je používána heliová UV lampa. Nejpoužívanější je čára He I s energií 21,2 eV.

Důležitou částí aparatury je hemisférický analyzátor. Jedná se o typ Phoibos 150 od firmy Specs. Fotoelektrony vylétující ze vzorku vstupují do vstupní optiky analyzátoru. Vstupní optiku lze nastavit do různých módů (např. HM-High Magnification, MM-Medium Magnification, MA-medium area, LA-Large area, HPT-High Point Transmission, MPT-Medium Point Transmission), tím lze měnit velikost analyzované plochy. Vstupní optika též brzdí elektrony na konstantní kinetickou průletovou energii E_p (mód Fixed Analyzer Transmission-FAT) nebo je brzdí R-krát (mód Fixed Retarding Ratio-FRR). Následuje proměnná vstupní štěrbinu analyzátoru, kde je možno vybrat kruhovou štěrbinu o průměru 1, 3 nebo 7 mm, nebo obdélníkovou štěrbinu o různých rozměrech

0,2x20, 0,5x20, 1x20, 3x20 nebo 7x20 mm. Úhlová akceptance se nastavuje IRISovou clonou, což lze dobře využít pro úhlově rozlišené experimenty. Lze ji nastavovat do různých průměrů v závislosti na velikosti štěrbin (např. 2,5, 10, 20, 30 a 40 mm). Poté elektrony procházejí hemisférickým analyzátozem, za kterým je výstupní štěrbina opět nastavitelná na různé velikosti štěrbin. Za ní je umístěno devět kanálkových násobičů. Aparatura je také vybavena systémem pro napouštění plynů (O_2 , CO) a kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem.

Hlavní součástí systému manipulátoru je systém umožňující definovanou rotaci vzorkem. Tu zajišťuje manipulátor s goniometrem. Na manipulátoru jsou dva mikrometrické šrouby pro lineární posun ve směru horizontálních os z (normála vzorku) a x (tangenciální směr) a šroub pro posun ve směru vertikální osy y . Další součástí je krokový motor pro lineární posun a pro rotační posun. Na manipulátor je připojen goniometr. Lineární pohyb je pomocí převodu přenášen na rotaci vzorku v azimutálním směru, tj. kolem osy kolmé na povrch vzorku a procházející středem vzorku. Pozice vzorku na goniometru je volena tak, aby osa polární rotace manipulátoru procházela povrchem vzorku a osa azimutální rotace středem vzorku. Tím se zajistí, že při libovolném natočení vzorku bude střed vzorku stále na jednom místě, resp. ve středu aparatury. Na goniometr je namontován systém, umožňující uchycení držáku vzorku a obsahující topení. Pod držákem vzorku je v malých keramických trubičkách umístěn odporový drát, kterým se vzorek ohřívá.

3.2 Postup při měření a zpracování dat

Pokud chceme měřit nějaký vzorek, musíme ho nejprve připravit na vložení do aparatury. Vzorek (nejčastěji rozměrů okolo 1x1 cm) se musí připevnit na držák vzorku. To lze provést buď přilepením koloidním roztokem stříbra či uhlíkovou samolepkou, nebo malými pružnými sponkami z tenkého drátu, obvykle nerezového či wolframového. Potom se zavzdušní a otevře vkladací komora, držák se vzorkem se do ní vloží a našroubuje na transfer. Komora se uzavře a vyčerpá. Po dostatečném vyčerpání přípravné komory, které obvykle trvá kolem jedné hodiny, se otevře spojovací ventil do hlavní komory a vzorek se do ní transferem zasune. Manipulátor se nastaví do správné polohy mikrometrickými šrouby a jeho natočení se krokovými motory nastaví z řídicího počítače. Potom se držák se vzorkem nasune do kolejnic manipulátoru, odšroubuje z transferu, transfer se vysune zpět do vkladací komory a zavře se spojovací ventil. Nyní máme vzorek připraven pro experimenty. Podle potřeby jej nyní můžeme například očistit ohřevem či

iontovým bombardem, napařit na něj vrstvu, adsorbovat plyny a zkoumat různými metodami XPS, XPD, UPS ARUPS či ISS.

Spektra XPS a ISS se měří pomocí programu SpecsLab, měření metodou XPD nebo ARUPS zajišťuje program KolXPD, který umožňuje i zpracování a vizualizaci dat.

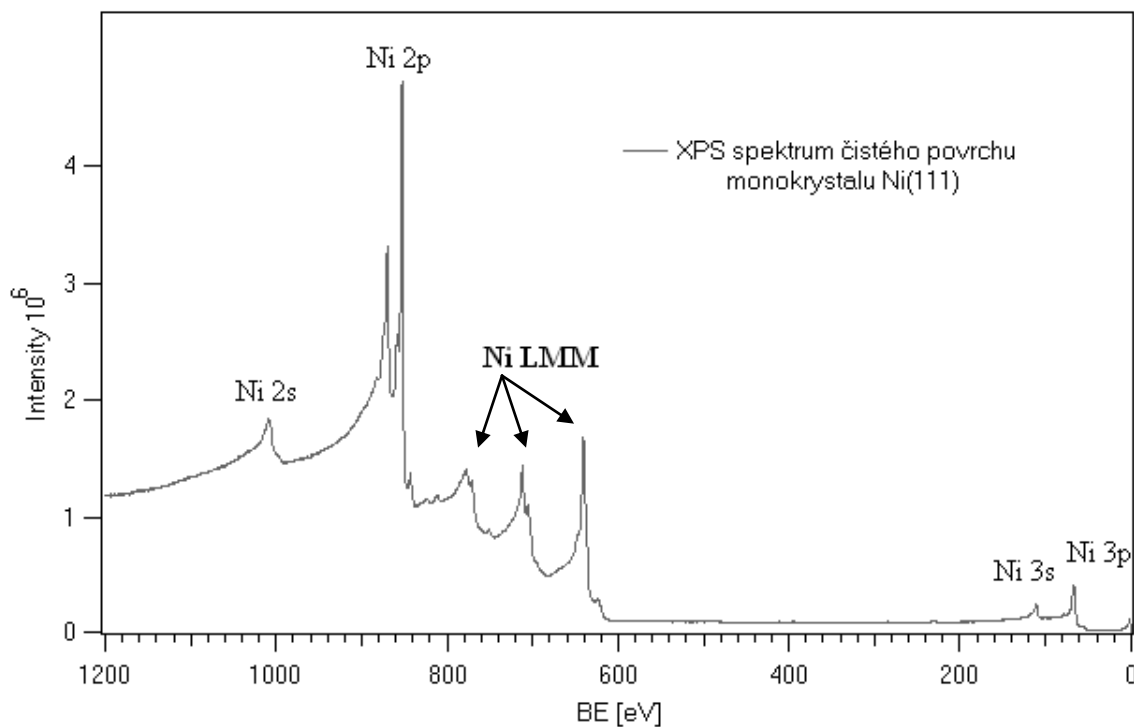
4 Výsledky a diskuze

Vzhledem ke skutečnosti, že úhlově rozlišená UPS data ještě nebyla v naší laboratoři měřena, před měřením systému Ce/Pd byla učiněna ověřovací měření, která měla demonstrovat funkčnost této metody. Ta byla provedena na monokrystalu Ni(III).

4.1 Ověřovací měření na monokrystalu Ni(III)

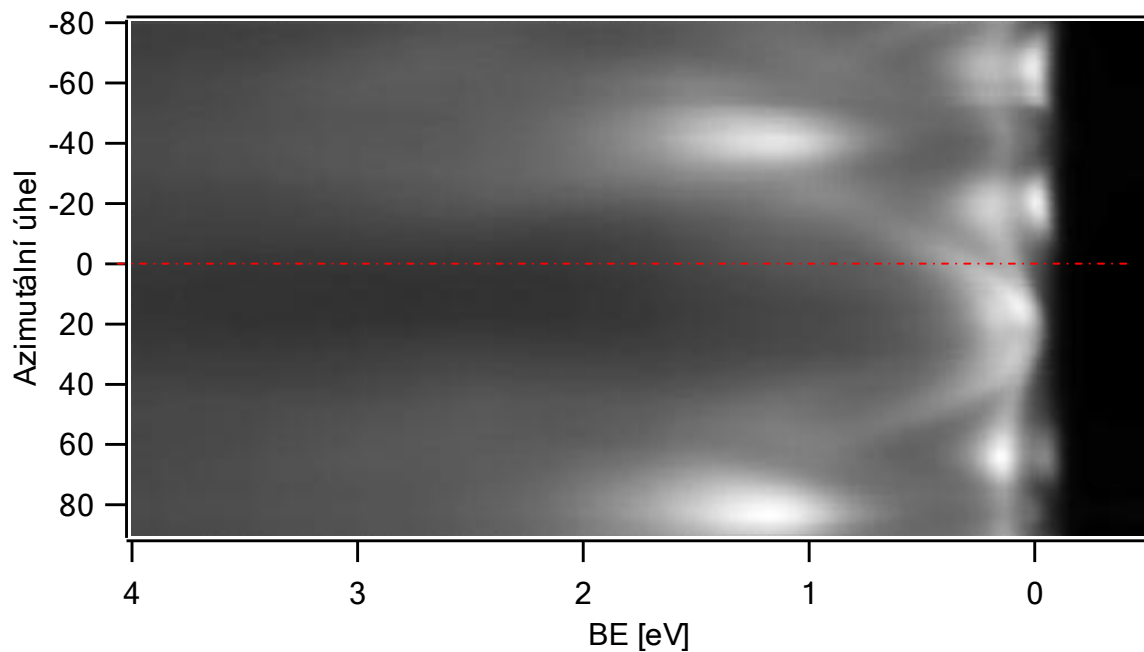
Pro experimentální ověření metody ARUPS byl vybrán monokrystal Ni(III), na povrchu kterého byla naměřena úhlově rozlišená UPS data pro pozorování změn ve valenčním pásu. Data byla také porovnána s publikovaným článkem *Temperature-dependent electronic structure of nickel metal* [17]. Shoda mezi námi naměřenými daty a článkem pak byla dobrým důkazem toho, že metoda ARUPS dobře funguje i na naší aparatuře a lze ji použít pro další měření na jiných systémech.

Měření byla prováděna na aparatuře popsané v 3. kapitole. Vzorek byl připravován cyklickým odprašováním a ohříváním do té doby, než byly odstraněny všechny nečistoty až do zanedbatelného množství. Podobně pak byl připraven i vzorek v systému Ce/Pd(III), který bude předmětem diskuze další kapitoly. Čistota vzorku byla sledována rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií XPS obr. 4.1.

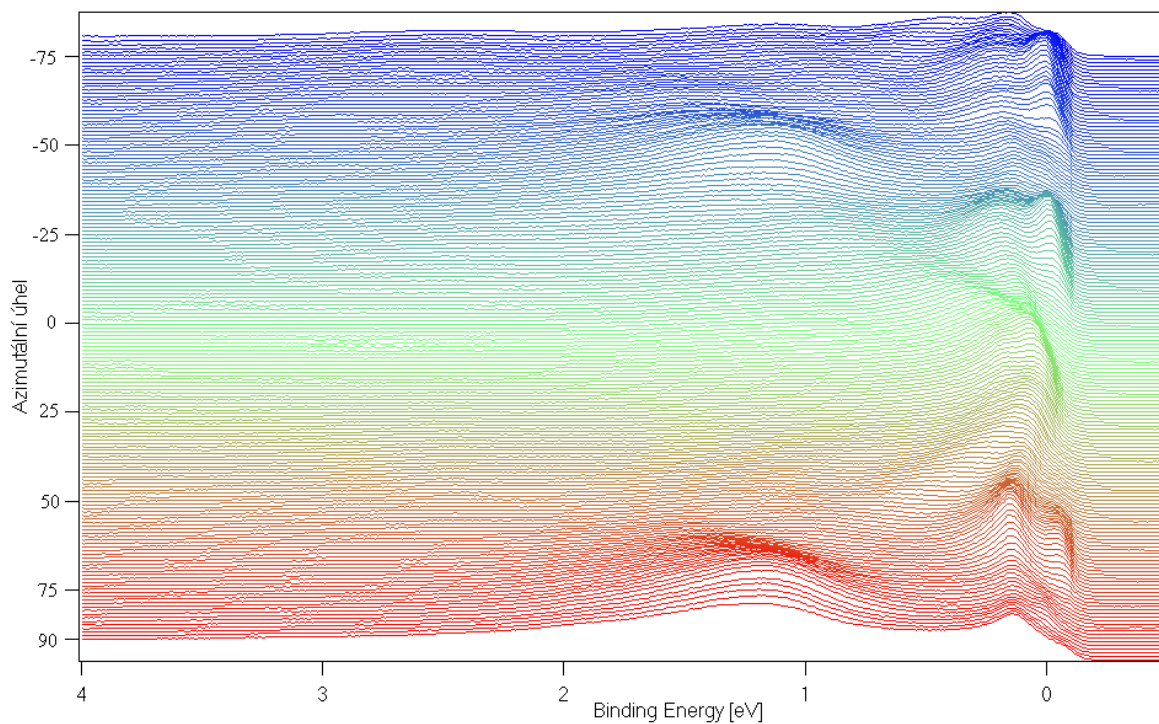


Obr. 4.1 XPS spektrum monokrystalu Ni(111)

Úhlově rozlišená UPS data byla získána při pokojové teplotě pro čistý povrch Ni(111). Abychom mohli naměřená data porovnat s literaturou, volili jsme podobné podmínky při měření jako jsou v článku [17]. Nejdříve jsme naměřili sérii spekter pro různé azimutální úhly tzv. „azimutální sken“. Při měření „azimutálního skenu“ jsme polární úhel Θ nastavili na pevnou hodnotu 45° a vzorkem jsme otáčeli v azimutálním směru v intervalu $\Phi = \langle -80^\circ, 90^\circ \rangle$. Daný rozsah je dán omezením aparatury resp. manipulátoru, s kterým lze otáčet pouze o 180° . Krok otáčení jsme zvolili 2° . Pro každý azimutální úhel bylo naměřeno energetické spektrum pro energie v intervalu od $-0,5$ do 4 eV. Tyto energie byly voleny tak, abychom mohli znázornit změny ve valenčním pásu. Naměřené úhlově rozlišené EDC křivky pro každý azimutální úhel pak byly naskládány vedle sebe tak, aby vznikl obrazec znázorňující strukturu valenčního pásu obr. 4.2. Obdobně lze tato data znázornit i jiným způsobem, který je vidět na obr. 4.3.



Obr. 4.2 Série EDC spekter (tzv. „ARUPS azimutální sken“) naměřených na monokrystalu Ni(III) za podmínek $\Theta=45^\circ$, $\Phi=\langle -80^\circ, 90^\circ \rangle$, BE=-0.5 - 4 eV (bez korekce)



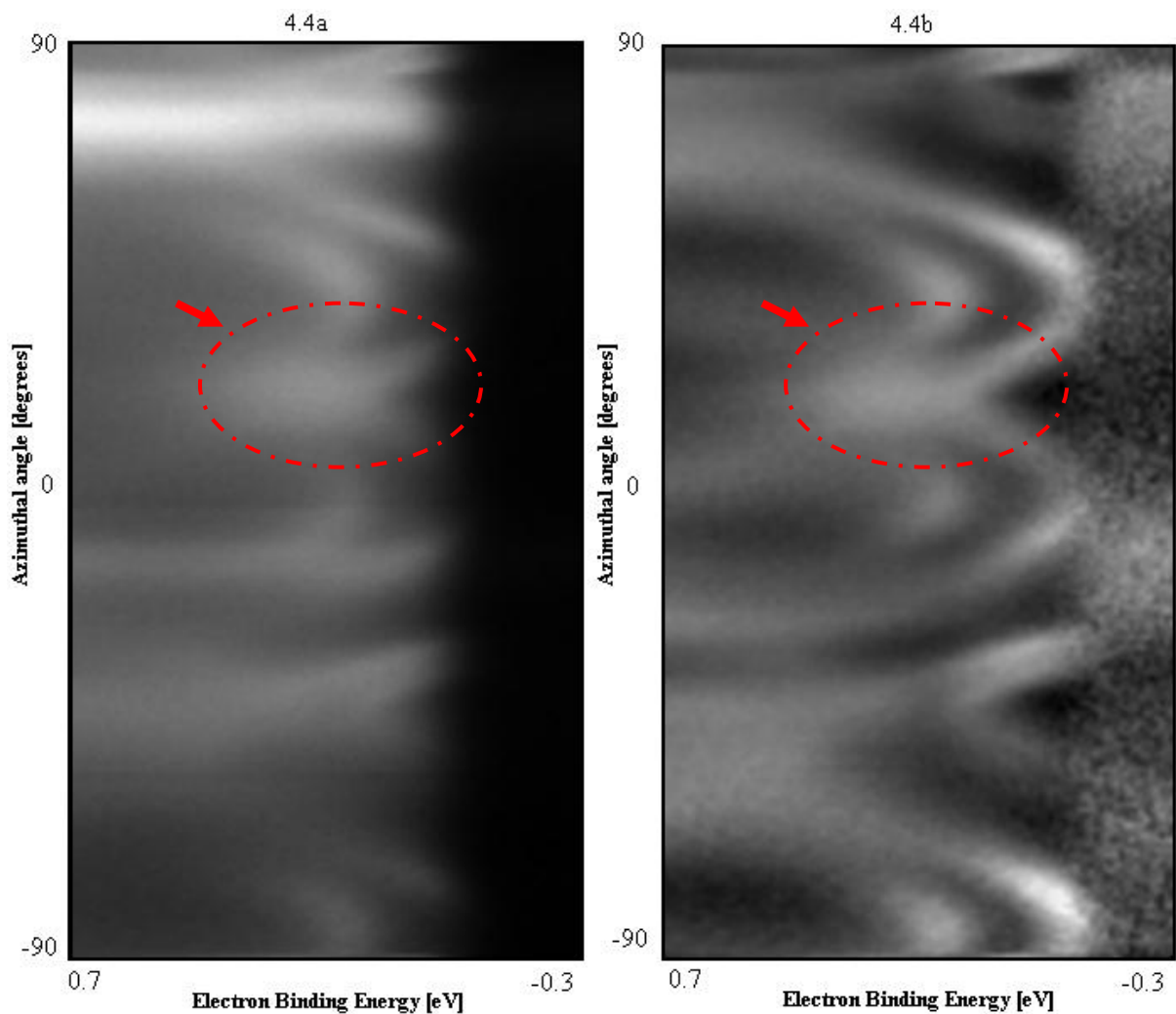
Obr. 4.3 Úhlově rozlišené EDC křivky získané na monokrystalu Ni(III) za stejných podmínek jako na obr. 4.2 $\Theta=45^\circ$, $\Phi=\langle -80^\circ, 90^\circ \rangle$, BE=-0.5 - 4 eV

Obr. 4.2 a 4.3 jsou prakticky tytéž obrázky, pouze jsou znázorněny jiným způsobem. Vodorovný řez v hodnotě $\Phi=0^\circ$ znázorněný červenou čarou na obr. 4.2 odpovídá EDC

křivce naměřené pro ten samý úhel $\Phi=0^\circ$ v obr. 4.3. V obr. 4.2 je intenzita znázornována v černobílé škále, kde černá barva odpovídá nejnižší intenzitě a bílá naopak nevyšší intenzitě. Na rozdíl od obr. 4.2 je v obr. 4.3 intenzita zobrazená třetí dimenzí a to výškou píku, který zdánlivě vystupuje z obrázku. Jestliže se v EDC spektrech objeví na některém místě intenzivní bílé místo, pak v tom samém místě nalezneme v EDC křivkách intenzivní píky a naopak. Také si můžeme povšimnout značnou proměnlivost valenčního pásu pro různé azimutální směry. S měnícím se azimutálním úhlem se také mění hustota stavů ve valenčním pásu, což odpovídá proměnlivosti valenčního pásu díky uspořádání atomů na povrchu.

Podobným způsobem lze znázornit i další naměřená data. Ukázkou porovnání experimentálně získaných dat a článku [17] jsou následující azimutální spektra, která byla získána stejným způsobem, jako výše prezentovaná data. Na obr. 4.4 jsou úhlově rozlišená spektra (azimutální sken) získána na monokrystalu Ni(III) pro interval $\Phi=\langle -90^\circ, 90^\circ \rangle$, kdy polární úhel byl držen konstantní na hodnotě $\Theta=76^\circ$. Polární úhel byl volen přibližně podle článku [17] tak, abychom mohli porovnat získané obrazce (data v článku byla měřena pro úhel $\Theta=78^\circ$, což odpovídá odchylce 2° od námi nastaveného úhlu). Azimut pro úhel $\Phi=0^\circ$ přibližně odpovídá azimutálnímu směru [-1-12]. Vazebná energie byla měněna v energetickém intervalu $E_B=\langle -0.3 \text{ eV}, 0.7 \text{ eV} \rangle$. V tomto intervalu lze právě pozorovat změny pásové struktury v blízkosti Fermiho hrany. Na obr. 4.4a je znázorněna pásová struktura v oblasti Fermiho hrany bez korekce (popsaná níže), tak jak byla data naměřena. Ačkoliv lze pozorovat výrazné změny v pásové struktuře i bez korekce, díky ní je však možné tyto změny zvýraznit ve větší míře (obr. 4.4b).

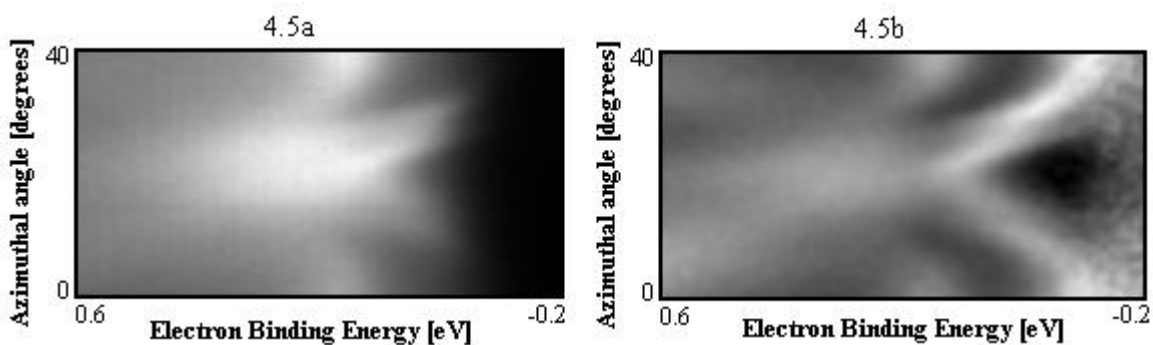
Korekce je prováděná v programu KolXPD jak v horizontálním, tak ve vertikálním směru, což znamená, že každý jeden řádek a sloupec byl normalizován podél osy x a podél osy y. Každý řádek se normuje tak, aby pod každým spektrem byl stejný obsah plochy. Ke korekci lze také použít další možnosti úprav, které KolXPD nabízí a to vyhlazení obrázku potlačením šumu nebo odečtení pozadí tak, že se propustí pouze vysoké frekvence a ty nízké se potlačí. Normalizace podél os x a y pomůže zesílit amplitudu modulací a zvýrazní některá místa, která jinak nevynikají. Na obrázku 4.4a a 4.4b je pak vidět rozdíl mezi daty s korekcí a bez korekce.



Obr. 4.4 Pásová struktura v oblasti Fermiho hrany a) bez korekce b) s korekcí

$$\Theta = 76^\circ, \Phi = \langle -90^\circ, 90^\circ \rangle, BE = \langle -0.3 \text{ eV}, 0.7 \text{ eV} \rangle$$

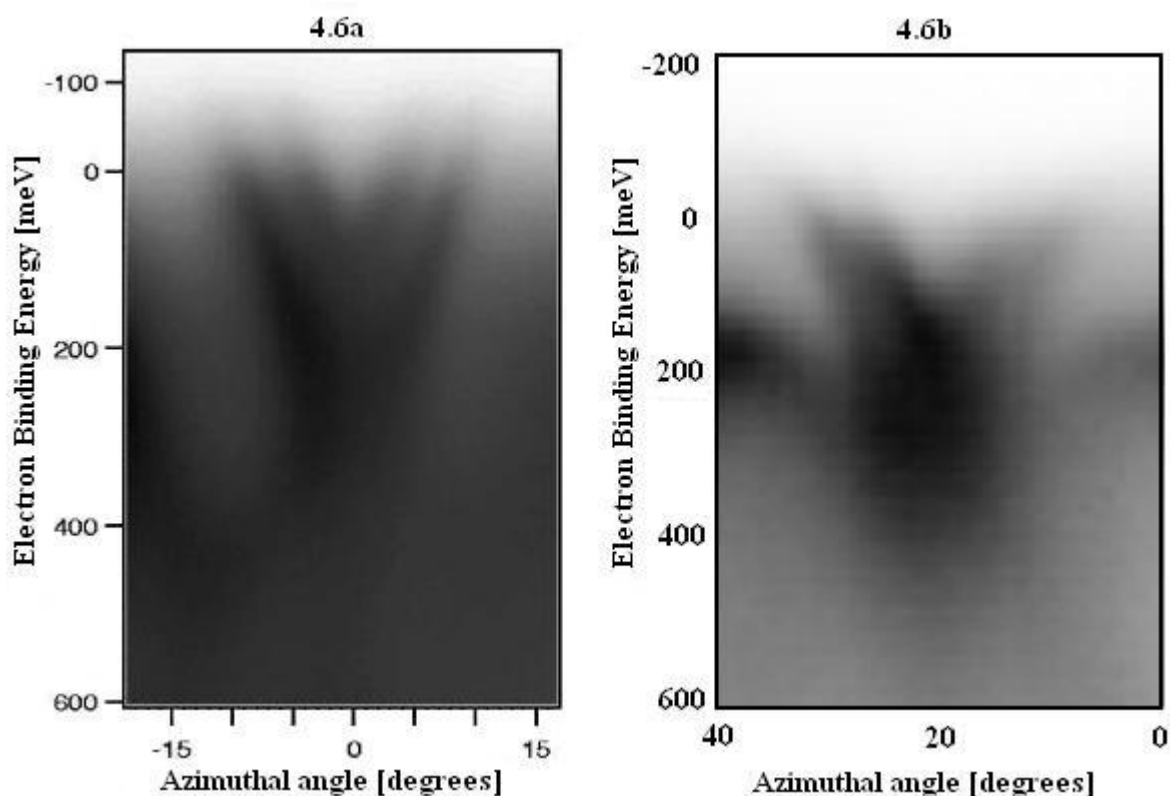
Abychom mohli porovnat konkrétní detaily obrázků s článkem [17], část označená v obr. 4.5. červenou elipsou byla změřena detailněji a to pro azimutální úhel $\Phi = \langle 0^\circ, 40^\circ \rangle$, polární úhel se nezměnil a zůstal $\Theta = 76^\circ$. Podrobný pohled na strukturu kolem azimutálního úhlu $0^\circ - 40^\circ$ je na obr. 4.5 s korekcí i bez ní.



Obr. 4.6 Detailní pohled na pásovou strukturu Ni(III) z obr. 4.4

a) bez korekce b) s korekcí $\Theta=76^\circ$, $\Phi=\langle 0^\circ, 40^\circ \rangle$, $BE=\langle -0.2 \text{ eV}, 0.6 \text{ eV} \rangle$

Tvar V, který je pozorovatelný jak na obr. 4.4, tak na obr. 4.5 odpovídá vzhledem k symetrii obrázků, změně rozštěpení (exchange-split) dvojici *sp* pásů (viz [17]) v blízkosti vysoce symetrického směru [-1-12]. K změně rozštěpení dochází v tomto případě 2-krát. Toto chování plyne z vlastností samotného niklu. Jeho magnetický moment je nesen elektrony z vodivostního pásu, které mohou být rozděleny do dvou tříd, a to na elektrony „spin-up“ a „spin-down“ [17]. Spin-up elektrony mají magnetický moment paralelně podél daného magnetického pole a spin-down elektrony antiparalelně. Změna vzájemného působení snižuje energii spin-up elektronů, zatímco zvyšující se energie spin-down elektronů způsobuje vznik dvou nepatrně odlišných pásových struktur. To vede k tzv. energetickému „exchange-splittingu“ ΔE_{ex} mezi těmito podskupinami elektronů [17]. Tato změna pak závisí na energii E, na vlnovém vektoru elektronů *k* a na teplotě T.



Obr. 4.6 Porovnání detailů azimutálních skenů pásové struktury

a) článek PR.B, 58 (1998) b) naměřená data

Na obr. 4.6 je přímé porovnání detailů pásové struktury v blízkosti Fermiho hrany. Obrázek na levé straně 4.6a je přímo z citovaného článku [17], zatímco obrázek napravo 4.6b odpovídá obr. 4.5a v opačných barvách. Černá barva zde odpovídá nejvyšším

intenzitám a bílá barva nejnižším intenzitám. Opačné barvy byly voleny tak, abychom mohli porovnat obrazce jak naměřené tak z literatury. Oba obrázky, které jsou zde znázorněny jsou bez korekce. Ačkoliv v článku [17] jsou i obrázky s korekcí, nebyly zde použity z důvodu, že korekce v článku mohla být jiná než námi použitá.

Porovnání obr. 4.6a a obr. 4.6b má demonstrovat správné použití metody ARUPS na naší měřicí aparatuře. Vzájemným srovnáním obou obrázků je vidět, že si obrazce navzájem odpovídají, i když námi naměřený detail je více rozmazán. Rozmazání je způsobeno tím, že jsme neměli stejně dobré úhlové a energetické rozlišení jako u dat prezentovaných v článku. Kvalitu dat také poznamenalo to, že jsme na rozdíl od článku neměli monochromatizovaný svazek.

Z pozorování si lze také povšimnout rozdíl v azimutálních úhlech mezi námi naměřenými daty a literaturou. Obrazec tvaru V je pozorovatelný v literatuře v rozmezí azimutálních úhlů přibližně -15° až 15° , zatím co v našich měřeních je ten samý obrázek pozorovatelný kolem úhlů 0° až 40° . Mezi obrázky je rozdíl asi 20° , což ale není chybou. Je to způsobeno tím, že v literatuře si volili azimut pro úhel $\Phi=0^\circ$ tak, aby odpovídal azimutálnímu směru [-1-12]. Pokud bychom určili nulu v azimutálním směru stejným způsobem, obrázky by si navzájem odpovídaly. Jde pouze o konvenci ve volbě azimutu. V našich datech směru [-1-12] odpovídá úhel 20° .

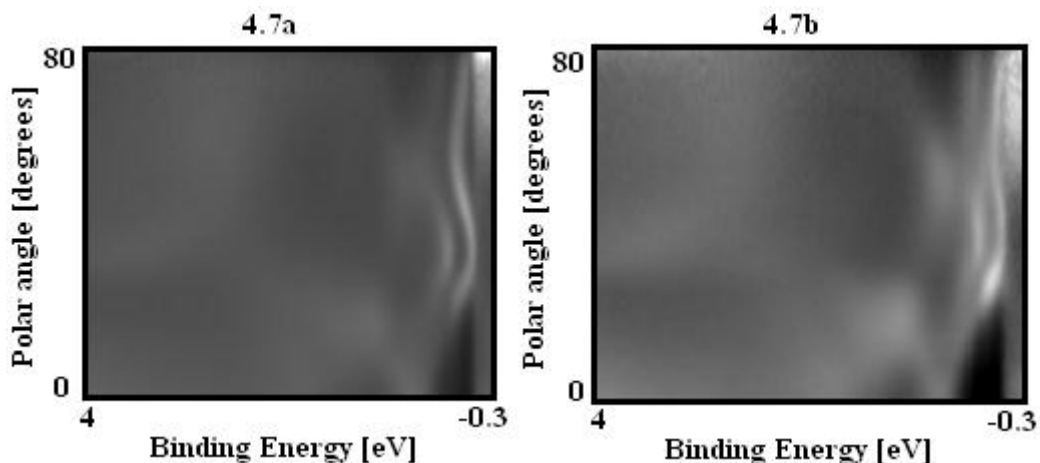
4.2 Ověřovací měření na systému Pb/Ni(111)

Na základě ověřovacích měření na monokrystalu Ni(111) jsme zjistili, že naše aparatura je vhodná pro mapování povrchu metodou ARUPS a výsledky získané na naší aparatuře se dobře shodují s naměřenými daty v článku [17]. Abychom ještě otestovali jak se budou chovat data na binárním povrchu, provedli jsme další měření na povrchu systému Pb/Ni(111).

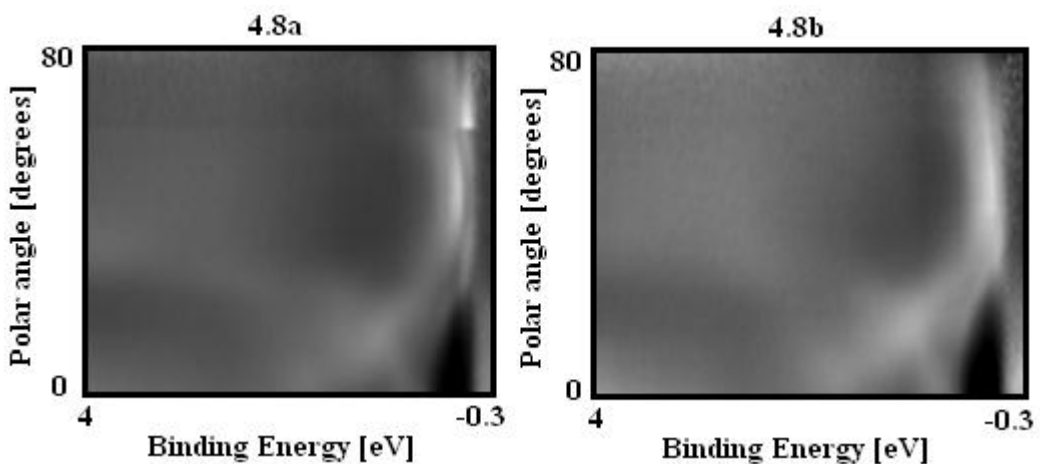
Na rozdíl od měření na povrchu monokrystalu Ni(111) jsme měření na povrchu Pb/Ni(111) prováděli v jiném módu a to tak, že jsme drželi konstantní azimutální úhel Φ a měnili jsme polární úhel Θ . Výsledkem pak byly EDC křivky jako funkce polárního úhlu Θ tzv. polární „skeny“ neboli spektra.

Vrstva Pb byla nanášena na povrch Ni(111) z vypařovacího zdroje MEBES tak, abychom dosáhli pokrytí vrstvou Pb cca 0,15 ML. Kontrola množství olova na povrchu niklu byla opět kontrolována metodou XPS.

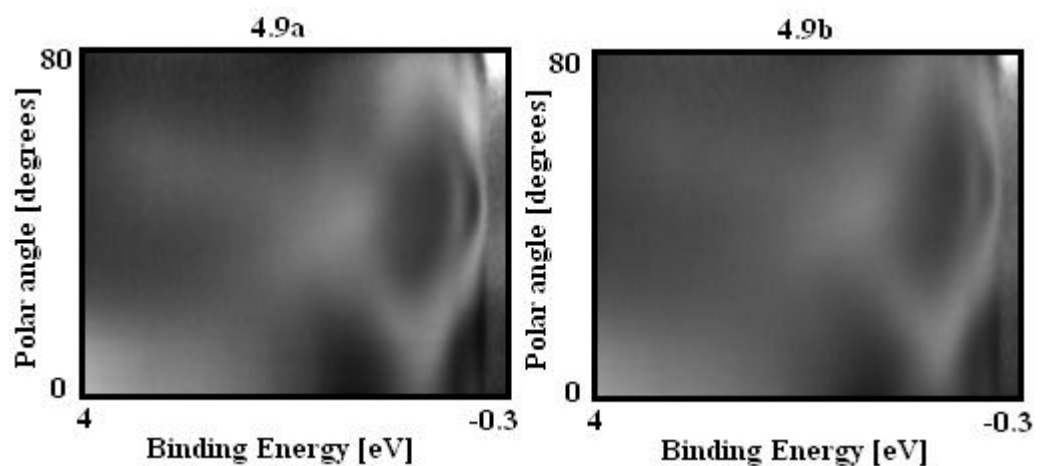
Měření byla prováděná v rozsahu polárních úhlů $\Theta = \langle 0^\circ, 80^\circ \rangle$ a pouze pro vybrané vysoce symetrické směry [-110], [-211], [-1-12].



Obr. 4.7 Porovnání polárních spekter pásové struktury a) Ni(III) b) Pb/Ni(III)
za podmínek $\Phi = -10^\circ$ (směr [-110]) $\Theta = \langle 0^\circ, 80^\circ \rangle$



Obr. 4.8 Porovnání polárních spekter pásové struktury a) Ni(III) b) Pb/Ni(III)
za podmínek $\Phi = 20^\circ$ (směr [-211]) $\Theta = \langle 0^\circ, 80^\circ \rangle$

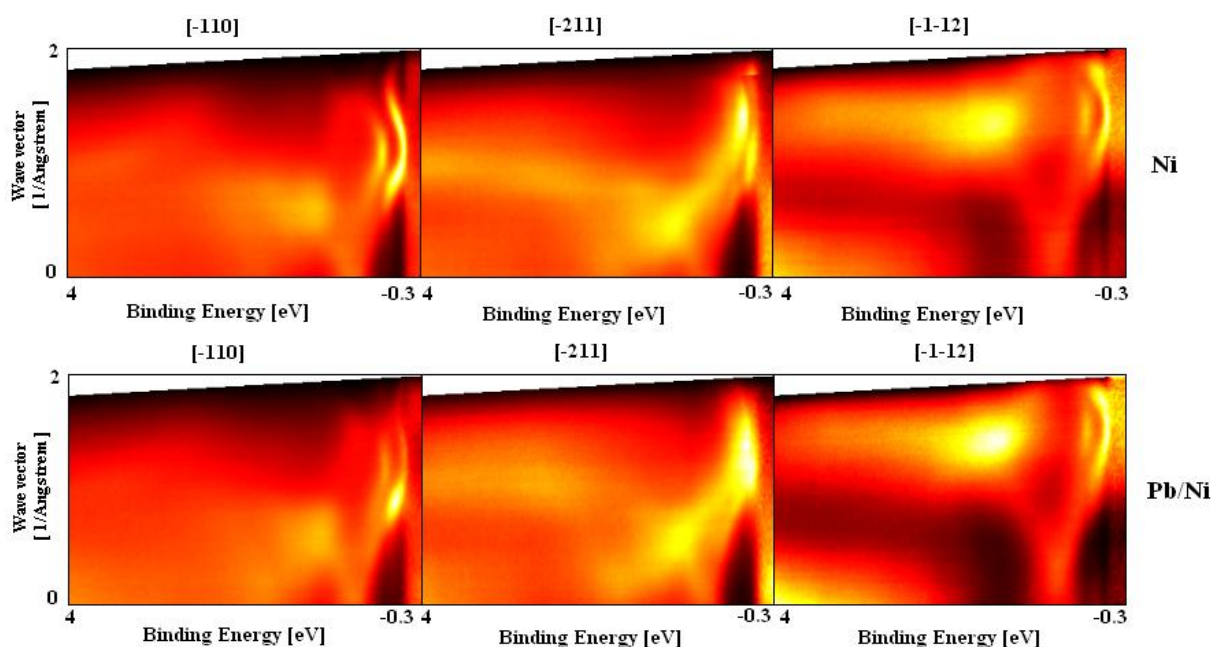


Obr. 4.9 Porovnání polárních spekter pásové struktury a) Ni(III) b) Pb/Ni(III)
za podmínek $\Phi = 80^\circ$ (směr [-1-12]) $\Theta = \langle 0^\circ, 80^\circ \rangle$

Na obr. 4.7 – obr. 4.9 je znázorněno porovnání polárních spekter, která byla získána z měření na čistém povrchu Ni(III) (obr. 4.7a – obr. 4.9a) a pak z měření na povrchu

Pb/Ni(111) (obr. 4.7b- obr. 4.9b). Všechny obrázky jsou zde znázorněny s korekcí. Podobně jako u obr. 4.4b byla provedena normalizace podél os x a y . Následně pak byl u obrázků pomocí programu KolXPD potlačen šum, čímž došlo k vyhlazení obrázků. Zde je nutno dodat, že polární spektra bez korekce nevykazují tak význačné tvary jako u obr. 4.4a, abychom mohli tato data prezentovat bez korekce. Na kvalitu dat může mít vliv i samotná struktura povrchu.

Polární spektra lze ještě znázornit dalším způsobem a to v závislosti na vlnovém vektoru $k_{||}$. Převod mezi polárním úhlem a vlnovým vektorem je dán vztahem (2.6). Spektra po převodu obr. 4.10 pak vypadají podobně jako polární spektra. Šikmost vrchní části spekter je způsobena převodem spekter z polárního úhlu do „ k -prostoru“. Tato transformace není pravouhlá.



Obr. 4.10 ARUPS spektra pro Ni a Pb/Ni v závislosti na vlnovém vektoru $k_{||}$

4.3 Výsledky měření na systému Ce/Pd(111)

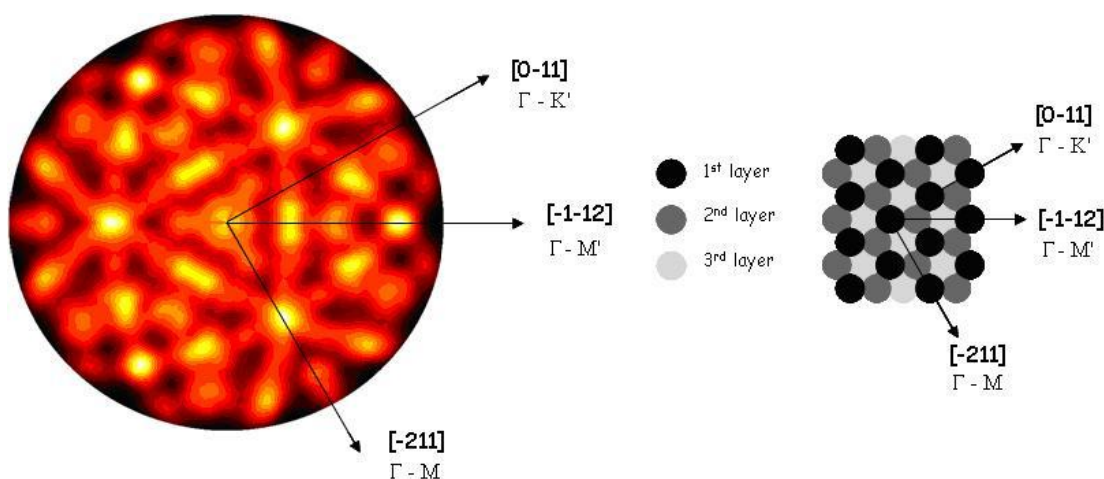
Experiment byl prováděn v UHV systému popsáném výše. Zkoumaným vzorkem byl monokrystalický terčík paládia o průměru 10 mm a orientovaný $0,2^\circ$ od roviny (111). Vzorek byl připravovaný cyklickým odprašováním a ohříváním do té doby, než byly odstraněny všechny nečistoty až do zanedbatelného množství.

Rozprašování bylo prováděno asi 30 minut svazkem iontů Ar^+ s energií 500 eV a ohřívání bylo na 500°C po dobu 30 minut. Čistota povrchu byla kontrolována sledováním XPS spekter, kde jsme pozornost soustředili zejména na OKLL hladinu a pík C 1s. XPS spektra byla získávána použitím rentgenového záření $\text{Al K}\alpha$ o energii $h\nu =$

1486,6 eV a průletová energie analyzátoru byla nastavena většinou na 10 eV. Abychom dosáhli vyšší povrchovou citlivost, spektra byla měřena pro dva polární úhly – při normální emisi 0° a při emisním úhlu 75° (vzhledem k normále vzorku).

Spektra ultrafialové fotoelektronové spektroskopie UPS byla získávána použitím čáry He I (21,21 eV) s průletovou energií 1 nebo 2 eV. Absolutní rozlišení 110 meV bylo určeno při měření šířky Fermiho hrany čistého paládia při pokojové teplotě. Cér byl vypařován z vypařovacího zdroje MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source) z molybdenového kelímku s vypařovací rychlosti 1 ML za 6 minut. Tlak v komoře byl většinou kolem 10^{-8} Pa, během vypařování Ce stoupl tlak přes 10^{-7} Pa.

Ke stanovení povrchové struktury monokrystalu Pd(111) byly použity metody LEED a XPD. Na obr. 4.11 je znázorněn XPD obrazec píku Pd $3d$, měřený na čistém povrchu Pd(111). V důsledku přímé fokusace fotoelektronů nám dává difrakční obrazec jakoby otisk krystalografické struktury blízko u povrchu. XPD obrazec čistého povrchu Pd(111) tak dobře odpovídá stereografické projekci krystalografické struktury Pd(111). Na obrázku jsou také vyznačeny významné směry $\Gamma-K'$ [0-11], $\Gamma-M'$ [-1-12] a $\Gamma-M$ [-211], pro které byly naměřeny EDC křivky metodou ARUPS.



Obr. 4.11 XPD obrazec Pd $3d$ měřen na čistém povrchu Pd(111)

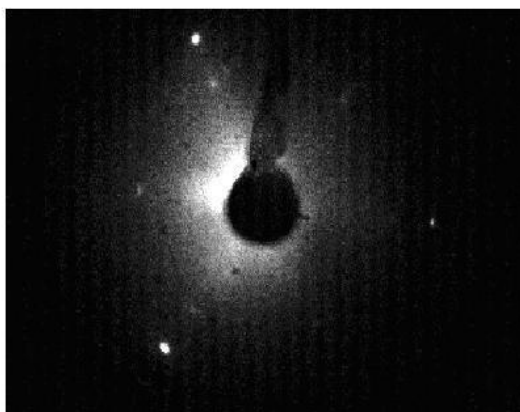
Po nanesení vrstvy Ce na monokrystal Pd(111) dostaneme prakticky identické obrazce pro složku Pd. Mezi nepokrytým a deponovaným povrchem jsou znát pouze nepatrné rozdíly, které ovšem nelze kvantitativně určit bez použití spolehlivé R-factor analýzy.

XPD obrazec Ce $3d$ měl difúzní charakter ukazující, že se pro atom Ce na povrchu nevyskytují směry typické pro emitující a rozptylující atom. Proto tedy můžeme usoudit, že atomy Ce se nacházejí v povrchové vrstvě. Abychom byli schopni stanovit strukturu přesněji, plánuje se do budoucna namontovat do komory zařízení LEED, které by umožňovalo současné měření XPD a LEED.

Jak již bylo v předchozí kapitole zmiňováno, na porovnání geometrické struktury pro čistý povrch Pd a po napaření Ce byla použita data z měření LEED prováděného na jiné aparatuře za stejných podmínek. Na obr. 4.12a, 4.13a jsou difraktogramy čistého Pd(111) (převzato z [18]) snímáné při energii elektronového svazku 84 a 61 eV. Na obr. 4.2b, 4.3b je ukázka geometrické struktury LEED systému Ce/Pd naměřená při energiích 80 a 62 eV.



4.12a

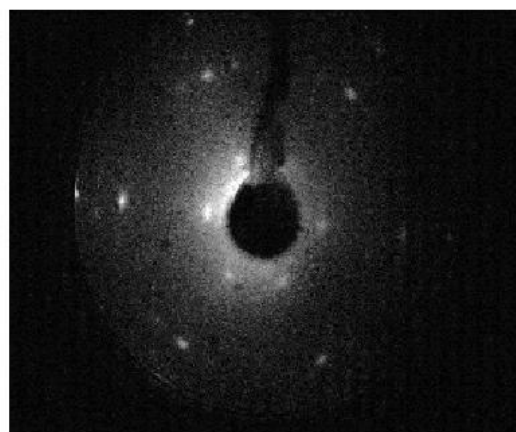


4.12b

Obr. 4.12a LEED obrazec Pd(111), E_p 84 eV Obr. 4.12b LEED obrazec Ce/Pd, E_p 80 eV



4.13a



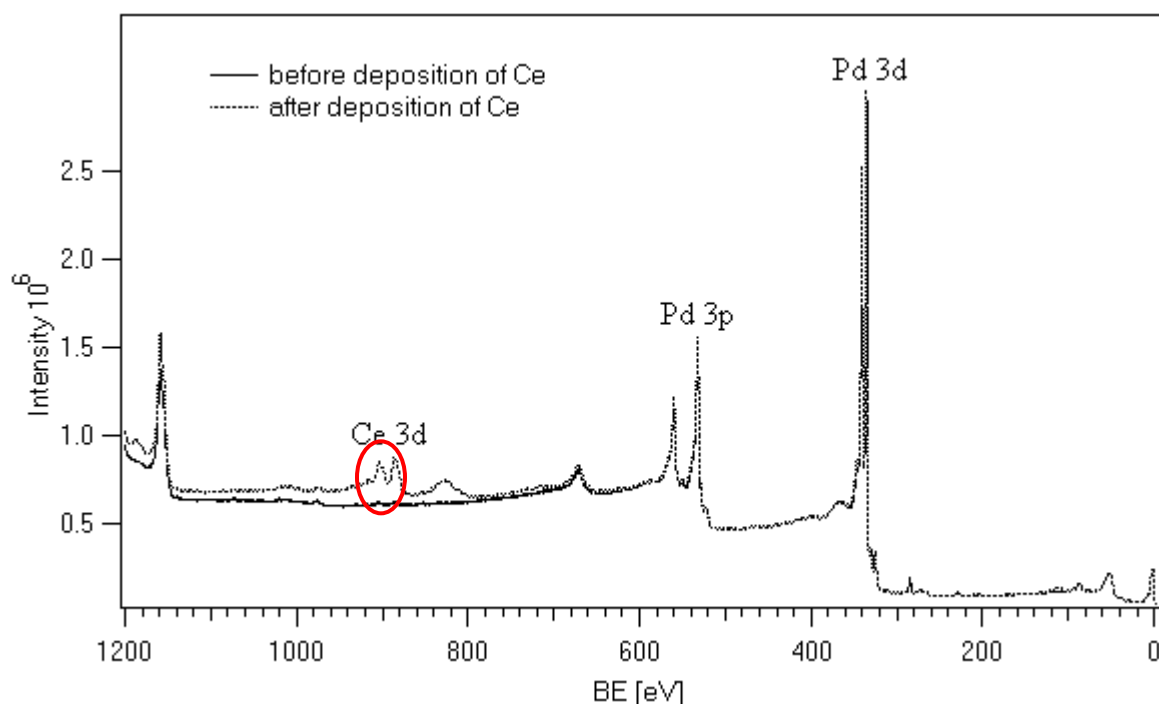
4.13b

Obr. 4.13a LEED obrazec Pd(111), E_p 61 eV Obr. 4.13b LEED obrazec Ce/Pd, E_p 62 eV

Z obrázků 4.12a – 4.13a je zřejmé, že Pd(111) vykazuje trojčetnou symetrii. Tyto poznatky nám signalizují, že povrch Pd(111) je čistý, dobře uspořádaný a nenachází se na něm žádná rekonstrukce. Trojčetnou symetrii lze pozorovat taky v obr. 4.11 získaného metodou XPD. Difrakce na obr. 4.12 a obr. 4.13 ukazuje, že po depozici je povrch orientovaný, nicméně s komplikovanou strukturou Ce, kterou se nepodařilo z LEED určit. Silná závislost na E_p ukazuje na velký vliv strukturního faktoru.

Cér byl napařován na čistý povrch paládia při pokojové teplotě. Byla napařena přibližně jedna monovrstva. XPS spektra píků Pd $3d$, Ce $3d$ a UPS spektra valenčního pásu byla pořízena před i po deponování Ce. Následně byl vzorek po dobu 50 minut postupně ohříván na teplotu 260 °C a sledoval se vývoj hladiny Ce $3d$. Tato měření byla

prováděna při emisním úhlu 75° vzhledem k normále vzorku. Na obrázku níže je vidět XPS spektrum (obr. 4.14) před a po napaření vrstvy céru na povrch monokrystalu Pd(111). Vyznačeny jsou hlavní píky, s kterými se budu zabývat v dalším popisu.

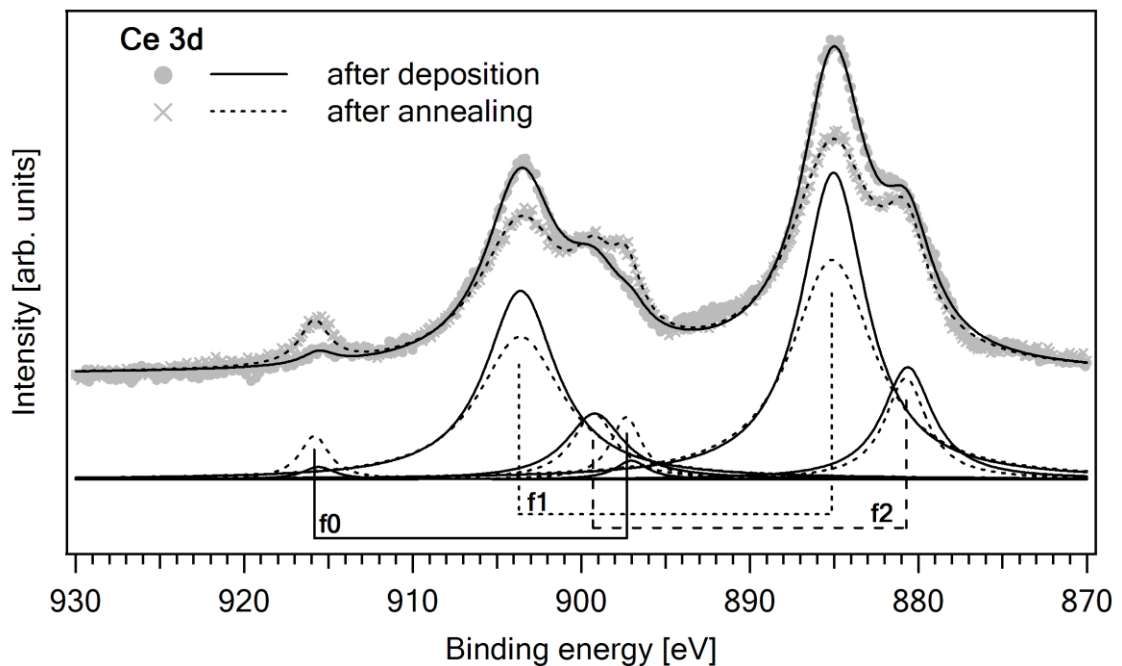


Obr. 4.14 XPS spektra pro čistý povrch Pd(111) a po napaření Ce

Při deponování Ce a následném ohřívání docházelo ke změnám píku Pd $3d_{5/2}$. Po napaření Ce došlo ke zvýšení vazební energie píku Pd $3d_{5/2}$ z hodnoty přibližně 334,95 eV ve stavu čistého Pd na hodnotu vazební energie asi 335,28 eV, nárůst byl přibližně $\Delta BE \approx 0,33$ eV. Tento nárůst odpovídá výsledkům v článku Berg C. et al. [19]. Zde je popsána souvislost mezi posunem hladin Pd $3d$ a tloušťkou pokrytí vrstvou céru. Posun hladin Pd $3d$ k vyšším vazebným energiím se zvyšuje se zvyšujícím se pokrytím vrstvy Ce.

Po následném ohřátí docházelo k dalším změnám. Vazebná energie se posunula k nižším hodnotám a snížila se z hodnoty 335,28 eV po napaření Ce na hodnotu přibližně 335,1 eV po ohřátí ($\Delta BE \approx 0,18$ eV). Celková změna vazebné energie před napařením Ce a po napaření Ce a ohřátí vzorku byla kolem $\Delta BE \approx 0,1$ eV [1]. Výsledná vazebná energie po napaření Ce se oproti čistému Pd zvýšila. Pík Pd $3d$ byl také užší jako v případě čistého Pd, což nasvědčuje skutečnosti, že se mohla vytvořit povrchová slitina Ce-Pd.

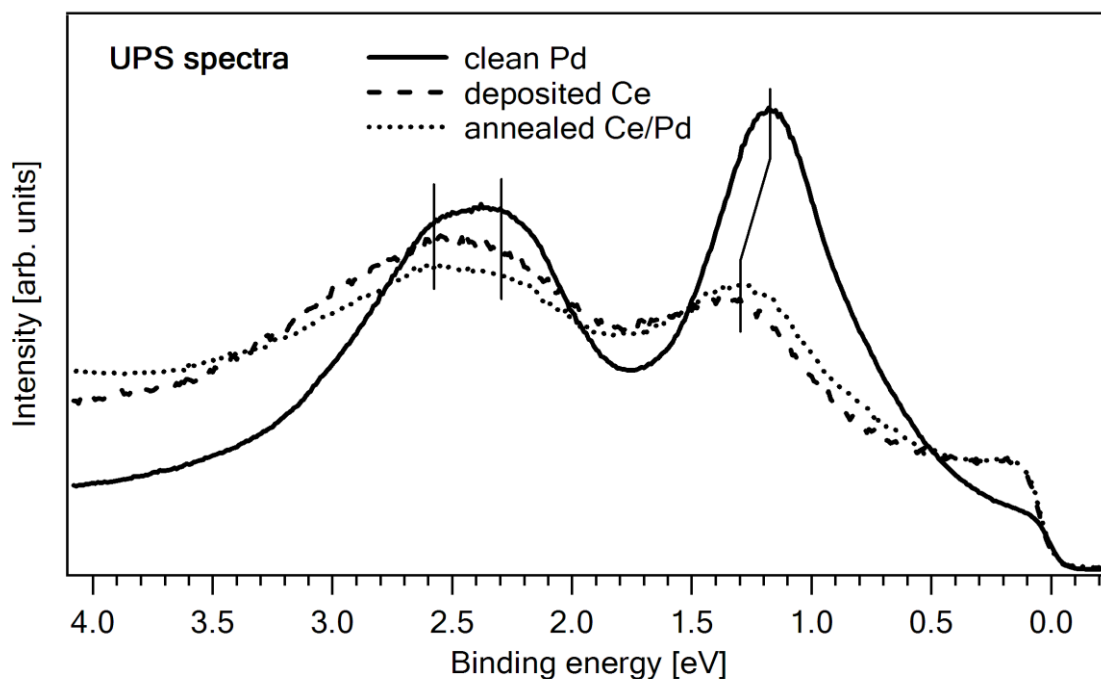
Význačné změny se objevily také v hladině Ce $3d$, které jsou znázorněny na obr. 4.15. Jde o zvětšení oblasti v červené elipse na obr. 4.14. Spektrum bylo opět měřeno při emisním úhlu 75° od normály vzorku. Ve spodní části obrázku jsou elementární dublety, ve vrchní části experimentální body a výsledky po fitování.



Obr. 4.15 XPS spektrum Ce 3d po depozici a ohřátí

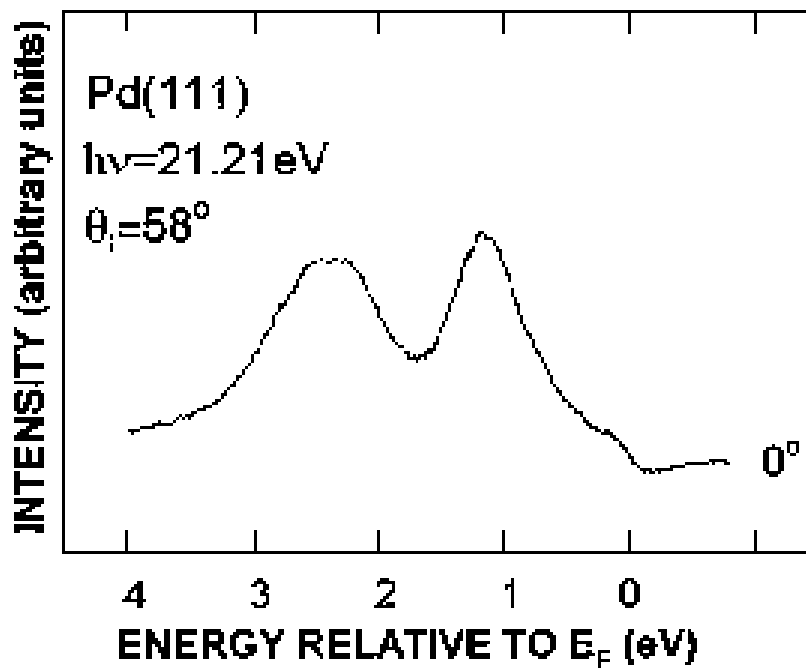
Spektra Ce 3d byla měřena každé 2 minuty v průběhu ohřívání, bylo odečteno Shirleyho pozadí a následně byla fitovaná Gaussovským-Lorentzovským rozdělením. Nejpatrnější změna byla pozorována v intenzitách dubletu f' a f . Výskyt signálu f' je důkazem toho, že dochází k smíchání jednotlivých složek Ce-Pd a tvorbě sloučeniny Ce-Pd [19]. Zatímco intenzita signálu z f' se stoupající teplotou postupně rostla, intenzita signálu z f se stoupající teplotou klesala [1]. Rovnovážný stav nastal přibližně kolem teploty 200 °C. Z toho plyne, že ohřívání zesiluje hybridizaci mezi stavy $4f$ a vodivostnými elektrony a vede k vytváření sloučeniny Ce-Pd.

UPS spektrum (obr. 4.16) bylo získáno při normální emisi. Ve snaze ukázat relativní změny ve valenční pásu, byla spektra normalizována tak, aby se jejich plochy rovnaly. Spektrum získané z čistého Pd je více než 10-krát intenzivnější než spektrum získané z Ce/Pd, a proto jejich porovnání bez normalizování by nebylo objektivní.



Obr. 4.16 Normalizovaná UPS spektra čistého Pd a Ce/Pd

Z obrázku lze vidět, že ve spektrech všech 3 systémů (čistý povrch Pd, Pd po napaření Ce a povrch po ohřátí) dominují tři hlavní píky a to na energiích přibližně 1.2 eV, 2.3 eV a 2.6 eV. Taky lze pozorovat relativní zvýšení intensity Fermiho hrany v důsledku napaření Ce. Námí naměřené UPS spektrum čistého Pd(111) odpovídá ARUPS studiím na Pd(111) v článku [18] při normální emisi, viz obr. 4.17. Je vidět dobrou shodu mezi obr. 4.16 a obr. 4.17, kdy polohy píků na energiích přibližně 1.2 eV a 2.4 eV si navzájem odpovídají.



Obr. 4.17 UPS spektrum čistého Pd(111) z [18]

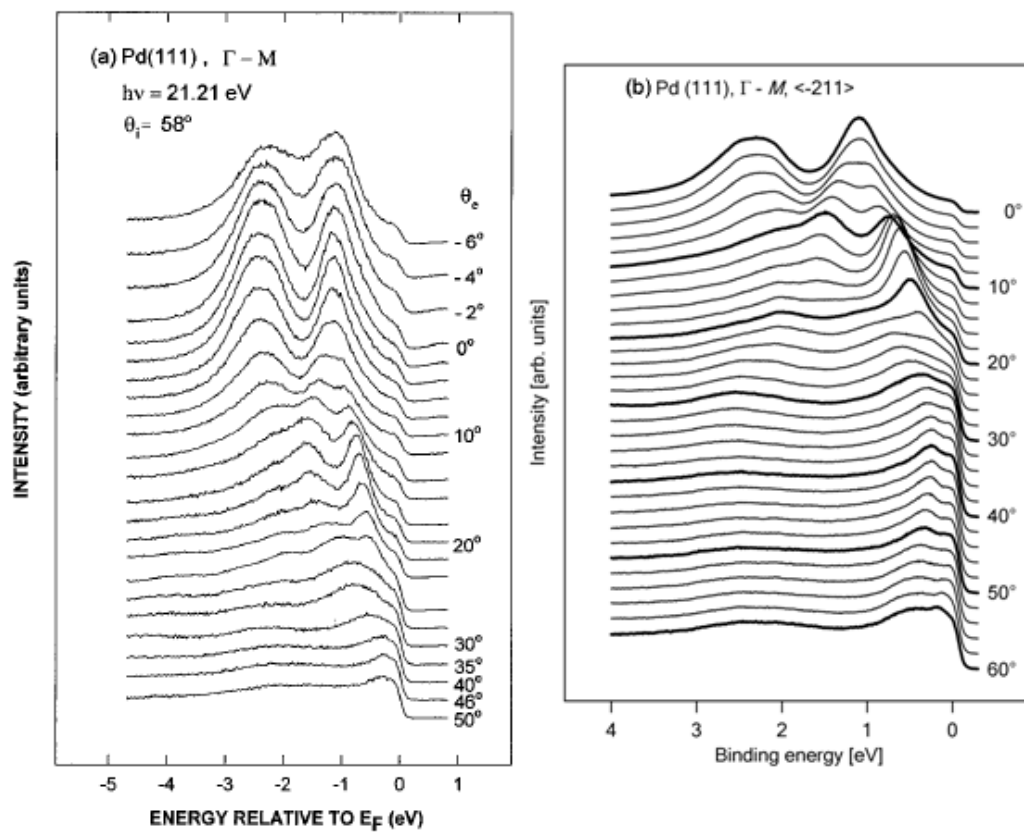
Naproti tomu struktury na obr. 4.16, které jsou na energiích 2.3 eV a 2.6 eV se v případě struktury Ce/Pd(111) (2x2) [6] objevují na různých vazebných energiích. Zde jsou hlavní píky na vazebných energiích 2 a 3 eV a odpovídají elektronické struktuře objemového $\text{CePd}_3(111)$ [6]. Píky na energii 1.2 eV se shodují u obou dvou případů.

K mapování elektronové struktury povrchu Pd a Ce/Pd byla použita úhlově rozlišená UPS. Přímé přechody, které převládají v úhlově rozlišených EDC křivkách získaných při nízkých energiích $h\nu$, lze použít k určení elektronové pásové struktury pevné látky. Nicméně určování 3D pásové struktury $E(\mathbf{k})$ z měřených ARUPS dat není triviální záležitostí, protože hodnota kolmé složky vlnového vektoru k_{\perp} v počátečním stavu může být kdekoliv na tyči v \mathbf{k} prostoru s fixovanou hodnotou k_{\parallel} . Tudíž k určení $E(\mathbf{k})$ křivek z dat ARUPS je nezbytné odhadnout k_{\perp} . Řešení této problematiky bylo naznačeno již v kapitole 2.3.1.

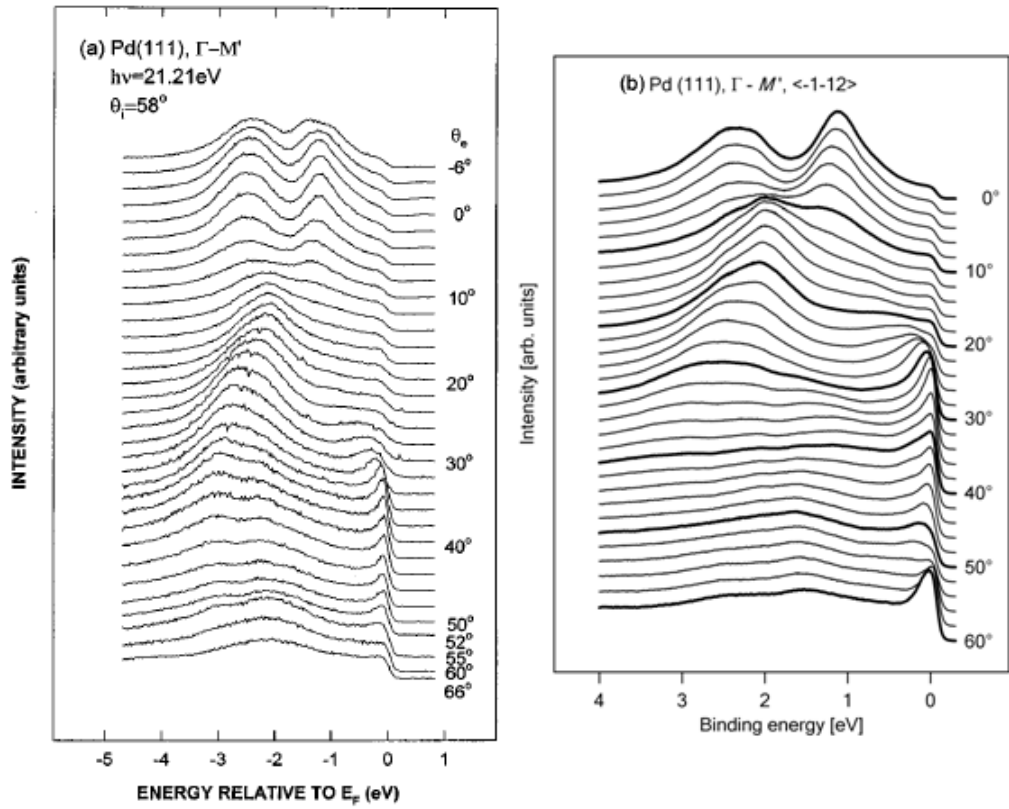
Na následujících obrázcích jsou úhlově rozlišené EDC křivky naměřeny na čistém povrchu Pd(111) obr. 4.18b - 4.20b. Vybrány byly směry, kdy vlnový vektor k_{\parallel} byl podél směrů $\Gamma-K'$ [0-11], $\Gamma-M'$ [-1-12] a $\Gamma-M$ [-211] v povrchové Brillouinové zóně (SBZ- surface BZ). Tyto úhly byly voleny podle článku [18], abychom mohli porovnat naměřená data s publikovaným článkem (obr. 4.18a - 4.20a).

Úhly udávající polární úhel emitovaného fotoelektronu určují složku počátečního stavu vlnového vektoru, která je rovnoběžná s povrchem. Pro normální emisi jsou

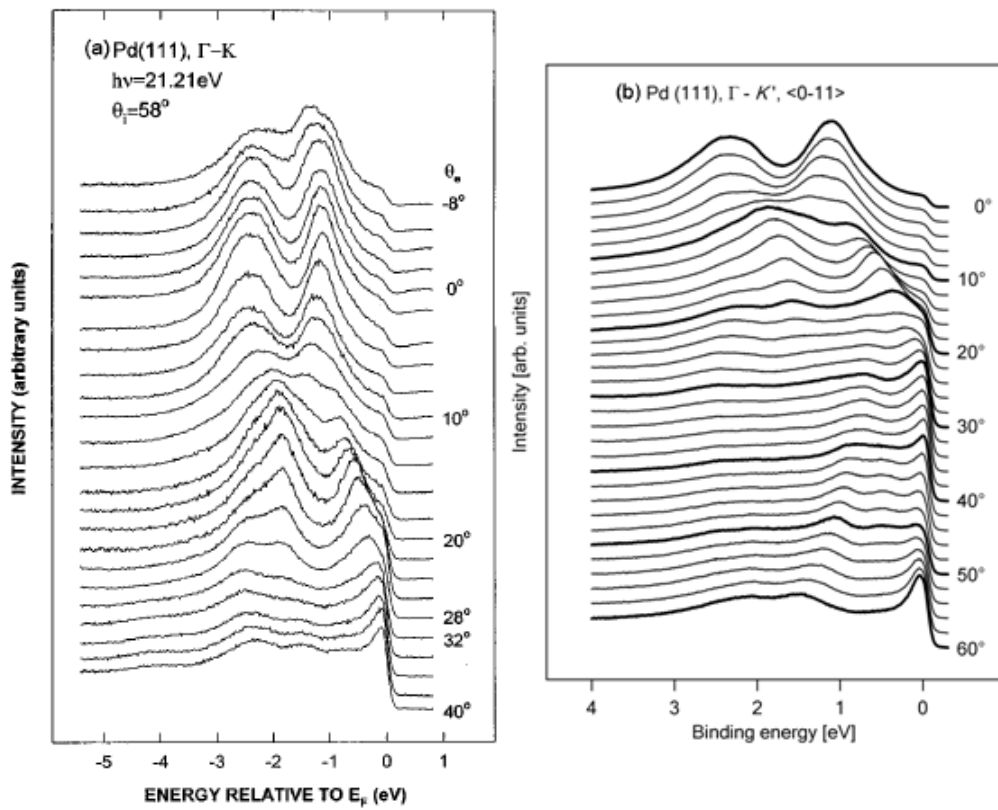
fotoelektrony emitovány z bodu Γ v SBZ, který odpovídá $k_{\parallel}=0 \text{ \AA}^{-1}$. Úhlově rozlišená UPS spektra měřena podél směrů $\Gamma-M$, $\Gamma-M'$ a $\Gamma-K'$ jsou v podstatě stejná jako v [18].



Obr. 4.18 Porovnání EDC křivek pro směr $\Gamma-M$ a) lit [18], b) měření



Obr. 4.19 Porovnání EDC křivek pro směr Γ - M' a) lit [18], b) měření

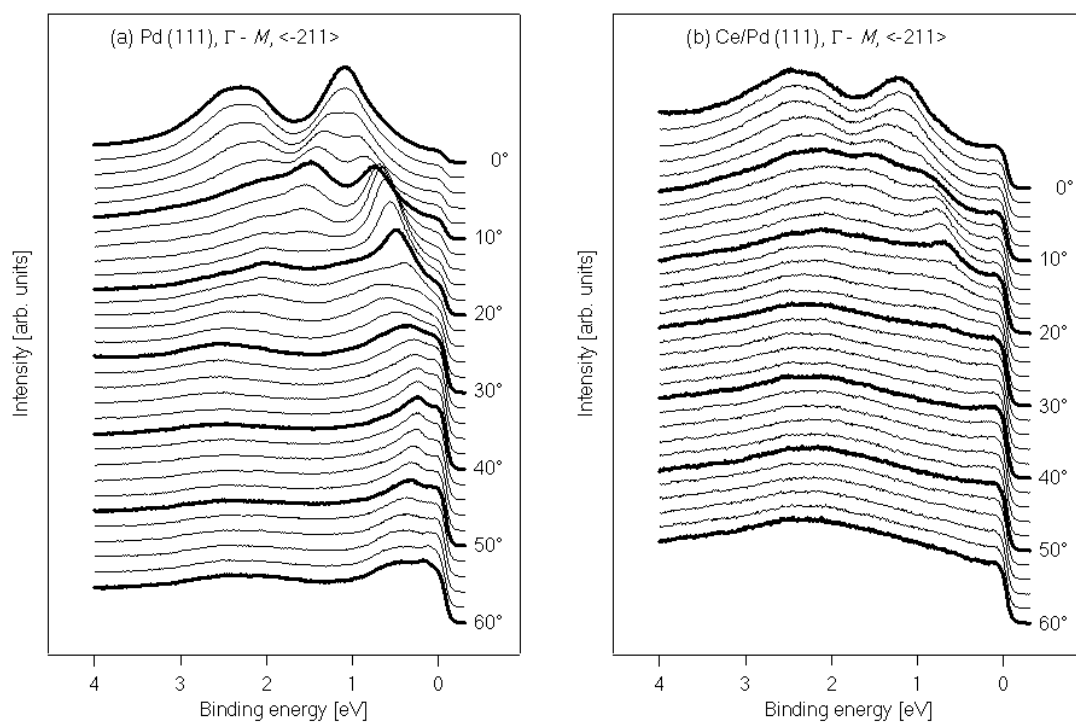


Obr. 4.20 Porovnání EDC křivek pro směr Γ - K' a) lit [18], b) měření

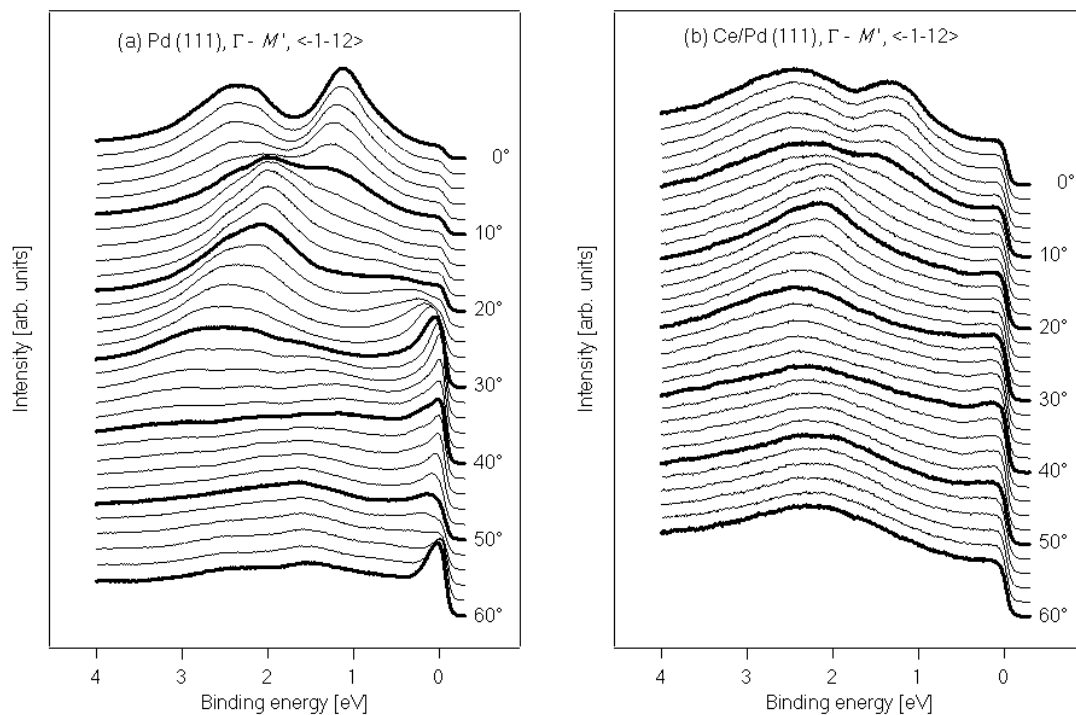
Jak je vidět v předchozích obrázcích, EDC křivky lze naskládat vedle sebe a tím získat takzvaný obrazec „carpet“ (koberec), který znázorňuje kompletní pásovou strukturu Pd(III) nebo Ce/Pd(III). Získají se tzv. „band maps“ (mapy pásů), které odpovídají hustotě obsazených a neobsazených stavů.

Křivky EDC v obr. 4.18 - 4.20 jsou pro normální emisi ($\Theta = 0^\circ$) v podstatě stejné jak pro naměřená data, tak pro data z [18]. Znázorňují význačné energetické disperze, které poskytují dobrý důkaz o tom, že prezentovaná data odrážejí skutečné rysy povrchu Pd(III).

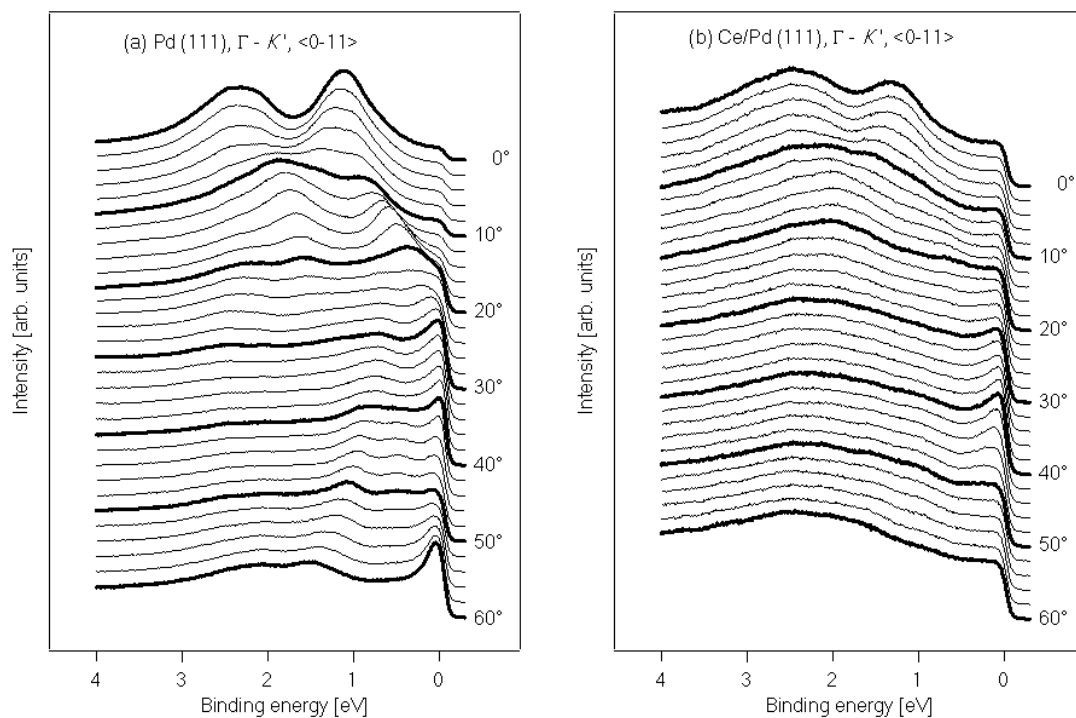
Na obr. 4.21 - 4.23 jsou křivky EDC získány po ohřátí Pd(III) s deponovanou vrstvou Ce porovnány s EDC křivkami získanými pro čistý povrch Pd(III), které byly znázorněny na obr. 4.18b - 4.20b.



Obr. 4.21 Porovnání EDC křivek pro směr Γ -M a) Pd(III) b) Ce/Pd(III)



Obr. 4.22 Porovnání EDC křivek pro směr $\Gamma - M'$ a) Pd(III) b) Ce/Pd(III)

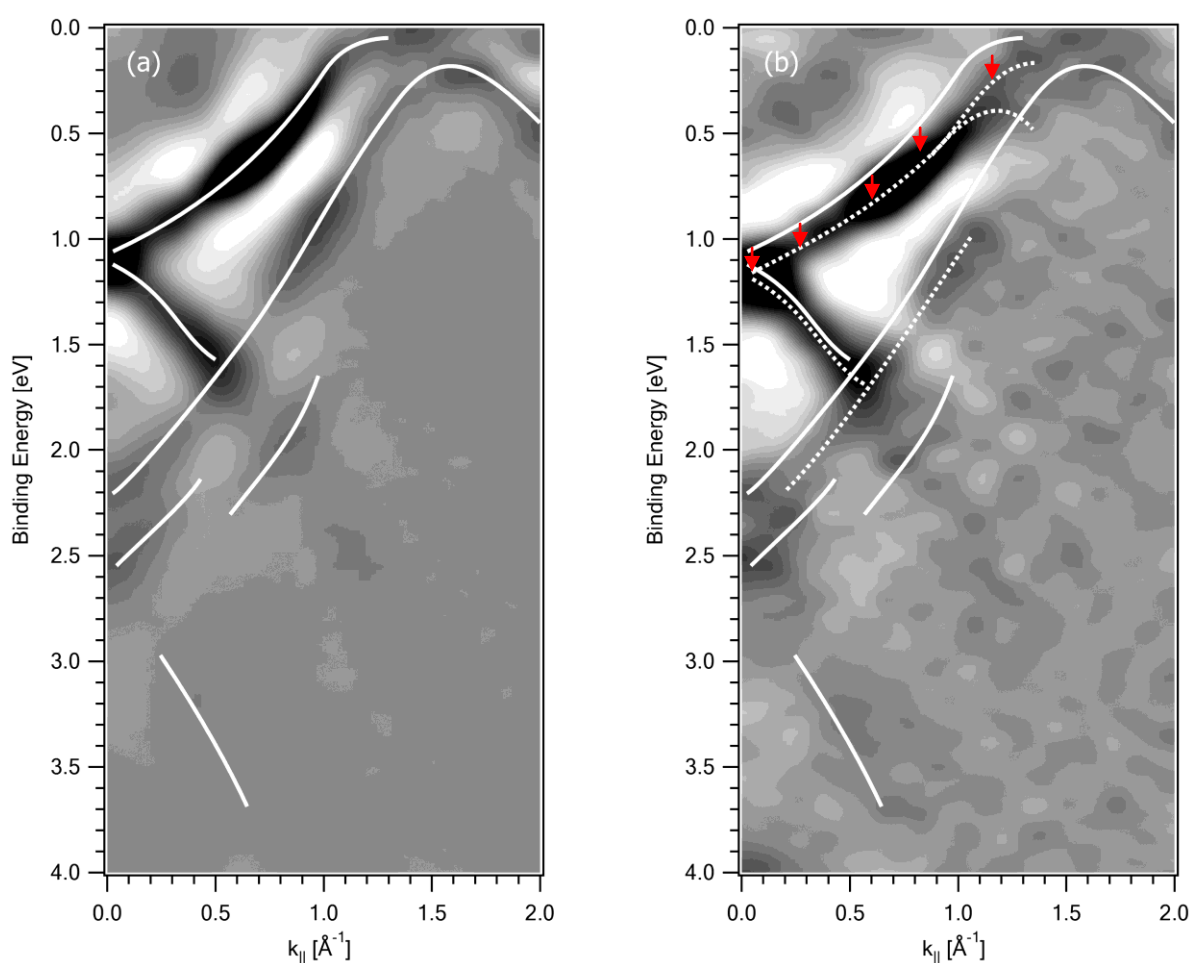


Obr. 4.23 Porovnání EDC křivek pro směr $\Gamma - K'$ a) Pd(III) b) Ce/Pd(III)

Zkoumáním pásové struktury systému Ce/Pd(III) a Pd(III) lze pozorovat, že povrchové stavy jsou citlivé na vznik povrchové slitiny. Obdobně jako u XPS spekter, dochází ke změnám i ve spektrech EDC křivek Ce/Pd(III), které jsou způsobeny

přítomnosti Ce. Z obrázků 4.21 - 4.23 je zřejmé, že po napaření a ohřátí se spektra změnila a došlo ke změně intenzit jednotlivých píků.

Naměřená data lze zobrazovat i v jiném módu jako na obr. 4.18 - 4.23, kdy jsou EDC křivky naskládány do tzv. „carpet“ obrázků. Tato data lze zobrazit stejně jako tomu bylo i v případě Ni(III) (obr. 4.2). Naměřené úhlově rozlišené EDC křivky pro každý polární úhel lze naskládat vedle sebe tak, aby vznikl obrazec znázorňující 2D strukturu valenčního pásu (obr. 4.24). Polární úhel lze převést na vlnový vektor $k_{||}$, který je zobrazen na obr. 4.24. Analogie mezi těmito zobrazovacími módy byla vysvětlena už v případě dat měřených na Ni(III).



Obr. 4.24 EDC křivky jako funkce $k_{||}$, měřené podél směru Γ - M pro

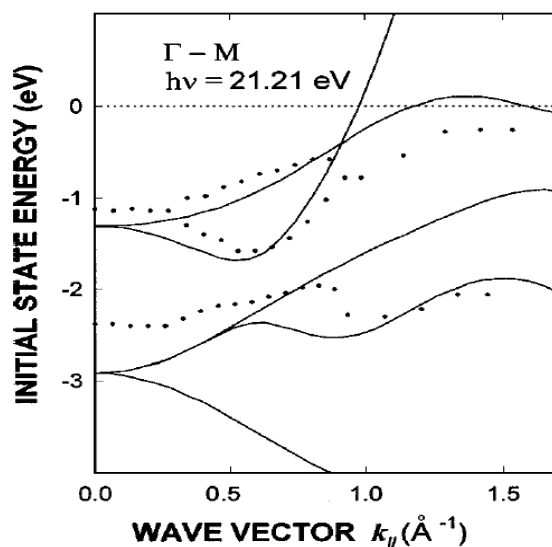
a) Pd(III) b) Ce/Pd(III)

Hlavní rysy pásové struktury jsou naznačeny bílými čarami. Tyto rysy lze pozorovat i v obr. 4.21. Pro porovnání pásové struktury čistého povrchu Pd(III) a systému Ce/Pd(III) byly do obr. 4.24b vyznačeny hlavní rysy pásové struktury z obr. 4.24a (bílá čára). Pozměněné povrchové črty jsou v obr. 4.24b vyznačeny tečkovanou čarou.

V důsledku změny hustoty stavů elektronů v orbitálu $4d$ nastává posun pásu Pd $4d$ k vyšším vazebným energiím, který způsobuje hybridizace se stavy Ce $4f$. Tento posun je v obrázku zřetelný a je naznačen šipkami. Například pro hodnoty $k_{||}$ kolem 1 \AA^{-1} podél směru Γ - M je v obr. 4.24a vidět, že pás d směřuje k Fermiho hladině směrem k neobsazeným stavům. Následně se tento pás posouvá dolů, což vede k vysoké hustotě stavů na Fermiho hraně. V případě povrchové struktury ovlivněné cérem je tento pás posunut k vyšším vazebným energiím přibližně o 0.1 eV, čímž se vysoká hustota stavů posouvá také v vyšším vazebným energiím, což vede ke změně Fermiho hrany. Na druhé straně, pokud budeme sledovat co se děje pro hodnoty $k_{||} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ podél téhož směru Γ - M , můžeme pozorovat, že se stavy Ce $4f$ táhnou dolů od Fermiho hladiny. To se pak projeví jako zvýšení Fermiho hrany. Důkazem toho je zvýšení Fermiho hrany po napaření vrstvy Ce na obr. 4.6.

Také můžeme pozorovat částečnou shodu mezi naší experimentálně získanou pásovou strukturou a pásovou strukturou získanou jak výpočty, tak měřeními v článku [18] obr. 4.25. Nicméně, shoda mezi námi naměřenými daty a mezi experimentálními daty v článku [18] by mohla být lepší. Vysvětlit to lze tím, že model volných elektronů v konečném stavu pravděpodobně nebyl dostatečně dobrý. Přesto je možné touto metodou určit změny v pásové struktuře, které byly vyvolané modifikací povrchové struktury v důsledku přítomnosti vrstvy Ce.

Pro teoretické výpočty pásové struktury objemového Pd v článku [18] byla použita metoda self-consistent LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbital) [20] s aproximací LDA (Local-Density-functional Approximation) [21]. Hustota stavů byla spočítána použitím metody lineárního tetraedru [22].



Obr. 4.25 Porovnání experimentální pásové struktury (tečkovaná čára) Pd(111) s teoretickou objemovou pásovou strukturou (plná čára) [18]

Jak je na obr. 4.25 vidět, obecné chování experimentální pásové struktury odpovídá dobře teoretické předpovědi. Na druhé straně, mezi teorií a experimentem lze najít i mnoho nezanedbatelných rozdílů. Jednou z nich je i skutečnost, že experimentální stavy jsou umístěné blíž k Fermiho hladině o přibližně 0.2 – 0.8 eV než teoreticky vypočtené stavy. Druhý rozdíl je pozorovatelný v šířce pásů. Experimentální šířka pásů je užší asi o 0.5 eV než šířka pásů spočtena metodou LDA. Podobné odchylky (řádově 0.5 eV) byly pozorovány mezi daty z LDA a UPS i pro jiné přechodové a vzácné kovy. S odchylkami bylo uvažováno i při neurčitostech v měření. Příkladem je předpoklad existence volných elektronů v konečném stavu, kdy nelze přesně určit velikost kolmé složky vlnového vektoru k_{\perp} . Dalším příkladem je závislost teoreticky získaných dat na použitých pásových metodách. Energie použité v metodě LDA jsou odlišné o cca 0.2 eV od spin-orbitálních interakcí $4d$ elektronů (0.3 eV ve směru Γ), což ale není zanedbatelná hodnota. Tudíž předchozí rozdíly mohou být přijatelné v rámci základních neurčitostí jak experimentálních tak při LDA výpočtech.

5 Závěr

V rámci celé práce byla studována atomární i elektronová struktura povrchů Ni(111), Pb/Ni(111) a Pd(111), Ce/Pd(111) s použitím metod XPS, XPD, LEED a ARUPS. Měření na monokrystalu Ni(111) a povrchu Pb/Ni(111) sloužila k seznámení se s metodou ARUPS,

kteřá byla pouřžita na naří aparatuře poprvé. Ověřili jsme pomocí článku [17], řže nařše aparatura je dobrě přizpůsobena těmto měřením. Důkazem byla dobrá shoda mezi námi naměřenými daty a daty z citovaného článku na obr. 4.6. Po otestování správné funkčnosti metody ARUPS, byla prováděna měření na monokrystalu Pd(III) a Ce/Pd(III).

Difraktogramy LEED ukazují, řže se jedná o povrch s krystalovou strukturou fcc(III). Mřířžová konstanta odpovídá objemové konstantě a signalizuje, řže se na povrchu Pd(III) nenachází povrchová rekonstrukce.

Díky UPS a XPS spektrům jsme sledovali, řže ultratenká vrstva céru deponovaná na povrch monokrystalu Pd(III) způsobuje vytváření povrchové slitiny Ce-Pd, kteřá je charakterizována hybridizací vodivostních a Ce *4f* elektronů. Lze to pozorovat z vývoje spekter valenčního pásu a vnitřních elektronových hladin. Hybridizace se objevuje dokonce už při nadeponované vrstvě Ce o tlouřštce 1 ML při pokojové teplotě. Ohřátí povrchu na teplotu 260 °C toto chování jen zvyšuje.

Experimentální pásová struktura byla určena z ARUPS studií pro $k_{||}$ podél směřů Γ - M , Γ - M' a Γ - K' . Pozorování úhlově rozliřšené elektronové struktury valenčního pásu ukazuje změnu pásů Pd *4d*, kdy dochází k částečnému doplnění těchto pásů o stavy Ce *4f*. Lze shrnout, řže valenční pás Ce-Pd se posouvá k vyšší vazebné energii podobně jak je to pozorováno pro tlustřší objemové struktury Ce/Pd(III) v [6]. Tato pozorování posunu valenčního pásu směrem od Fermiho hladiny, dokonce i pro extrémně tenkou dvojdimenzionální Ce-Pd povrchovou slitinu, se zdají být klíčovou charakteristickou vlastností, kteřá je zodpovědná za speciální katalytické vlastnosti Pd/CeO_x.

6 Literatura

- [1] Libra J., Matolín V.: *Angle resolved photoemission study of the Ce/Pd(III) interface*, Surf. Sci. 600, (2006) 2317.
- [2] Matolín V., Stará I., Tsud N., Johánek V.: *XPS and TDS study of CO interaction with Pd-AlOx systems*, Prog. Surf. Sci. 67 (2001) 167-181.
- [3] Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A., Salamanca L. N., Coronado J. M., Anderson J. A., Conesa J. C., Soria J.: *Catalysis* 187 (1999) 474.
- [4] Wang X., Gorte R.J., *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 209.
- [5] Thevenin P. O., Alcalde A., Pettersson L. J., Järås S. G., Fierro J. L. G., *Catalysis* 215 (2003) 78.
- [6] Schneider W., Molodtsov S. L., Richter M., Gantz Th., Engelman P., Laubschat C., *Physical Review B*, 57 (1998) 14930.
- [7] Schattke W., Van Hove M. A., *Solid-state photoemission and Related Methods* (Weinheim, 2003), Chap. 5.

- [8] Tomková E.: Texty k přednášce *Fyzika Povrchů*, <http://physics.mff.cuni.cz/kevf/>.
- [9] Matolín V.: Texty k přednášce *Metody přípravy povrchů pro fyzikální elektroniku* <http://physics.mff.cuni.cz/kevf/>.
- [10] Libra J.: *Diplomová práce*, KEVF, MFF UK, Praha 2002.
- [11] Eckertová Ludmila, a kol.: *Fyzikální elektronika pevných látek*, Praha 1992.
- [12] Aebi P., et al.: *Angle-scanned photoemission: Fermi surface mapping and structural determination*, Surface Science **402-404** (1998) 614-622.
- [13] Chiang T.-C., Knapp J. A., Aono M. and Eastman D. E., Physical Review B, **21**, (1980) 3513.
- [14] Plummer E. W. and Eberhardt W., Adv. Chem. Phys. **49**, (1982) 533.
- [15] Hüfner S., Photoelectron Spectroscopy (Springer-Verlag, New York, 1995), Chap. 7.
- [16] Eckertová L.: *Fyzikální elektronika II, Teoretické základy elektroniky pevných látek*, Praha 1975.
- [17] Kreuz T. J., Greber T., Aebi P., Osterwalder J.: *Temperature-dependent electronic structure of nickel metal*, Physical Review B, **58**, Num. 3, (1998).
- [18] Kang J.-S., Hwang D.W., Olson C.G., Youn S.J., Kang K.-C., Min B.I.: *Energy dispersions and bandwidth in Pd 4d photoemission spectra*, Physical Review B, **56** (1997) 10605.
- [19] Berg C., Raaen S., J. Phys. Condens. Matter **4**, (1992) 8021.
- [20] Woodward C., Min B. I., Benedek R. and Garner J., Phys. Rev. B **39**, (1989) 4853.
- [21] Hohenberg P. and Kohn W., Phys. Rev. B **136**, (1964) 864.
- [22] Jepsen O. and Andersen O. K., Solid State Commun. **9**, (1971) 1763.