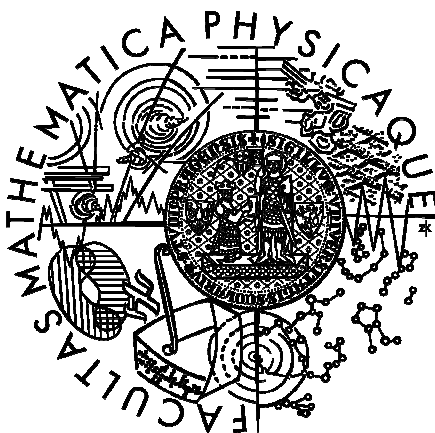


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Petr Hanyš

Nízkoteplotní oxidace CO na bimetalických strukturách

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: F-5 Fyzika povrchů a rozhraní

Praha 2011

Děkuji především vedoucímu diplomové práce Doc. RNDr. Václavu Nehasilovi, Dr., za jeho nesmírně obětavý přístup, nekonečnou trpělivost a podnětné diskuse, které tuto práci posunovaly dopředu. Bez jeho počátečních návrhů, cenných rad, znalostí a zkušeností na poli fyziky povrchů by tato práce nevznikla. Děkuji také Mgr. Igoru Píšovi a Mgr. Petru Janečkovi za občasnou výpomoc s experimenty a ostatním členům skupiny povrchů za podnětné rady v průběhu této práce, za vstřícný přístup a ochotnou spolupráci. Mé díky patří i kolegům z japonského institutu NIMS, kteří vytvořili výborné pracovní prostředí během mého tamního pobytu. Mé rodině a zejména pak manželce patří velký dík za trpělivost a ochotu tolerovat mou vysokou zaneprázdněnost v době dokončování práce.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 1. června 2011

Petr Hanyš

Název práce: Nízkoteplotní oxidace CO na bimetalických strukturách

Autor: Petr Hanyš

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Práce se zabývá studiem bimetalického systému Sn-Rh v podobě modelového systému Sn/Rh(111), nesených částic Rh+Sn/Al₂O₃ a Rh/SnO₂ a práškových vzorků Rh/SnO₂ a Rh+Sn/Al₂O₃ metodami fotoelektronové spektroskopie využívající synchrotronové záření (SRPES), rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), termodesorpční spektroskopie (TDS), molekulárních svazků (MB), transmisní a řádkovací elektronové mikroskopie (TEM, SEM), práškové rentgenové difrakce (XRD) a pomocí vysokotlakého reaktoru. Bylo zjištěno, že vytváření slitiny Rh-Sn ovlivňuje katalytické vlastnosti Rh, snižuje adsorpční energii i kapacitu pro CO. Dále pak, že přítomnost Rh v tomto bimetalickém systému zprostředkovává reverzibilní oxidaci/redukci Sn/SnO₂, přičemž oxid Sn funguje jako zdroj kyslíku pro nízkoteplotní oxidaci CO.

Klíčová slova: bimetalické systémy, rhodium, cín, nízkoteplotní oxidace CO

Title: Low temperature CO oxidation on bimetallic structures

Author: Petr Hanyš

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Bimetallic system Sn-Rh in the form of the model Sn/Rh(111) system, supported Rh+Sn/Al₂O₃ and Rh/SnO₂ clusters and Rh/SnO₂ and Rh+Sn/Al₂O₃ powder samples was studied using synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SRPES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermal desorption spectroscopy (TDS), molecular beams (MB), transmission and scanning electron microscopy (TEM, SEM), powder X-ray diffraction (XRD) and high pressure reactor within the framework of the study. It was found that formation of Sn-Rh alloy influences catalytic properties of Rh by lowering CO adsorption energy and capacity. It was also found that presence of Rh in this bimetallic system mediates reversible oxidation/reduction of Sn/SnO₂, whereas Sn oxide acts as an oxygen reservoir for low temperature CO oxidation.

Keywords: bimetallic systems, rhodium, tin, low temperature CO oxidation

Obsah

Forma práce	8
Část I	
Úvod	9
Kapitola 1	
Úvod do problematiky	10
Kapitola 2	
Katalytická oxidace CO	16
Adsorpce CO na površích přechodových kovů a jejich slitin	17
Část II	
Experimentální část	19
Kapitola 3	
Použité experimentální metody	20
3.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (<i>XPS, SRPES</i>)	20
3.2 Difrakce pomalých elektronů (<i>LEED</i>)	21
3.3 Augerova elektronová spektroskopie (<i>AES</i>)	21
3.4 Termodesorpční spektroskopie (<i>TDS</i>)	22
3.5 Metoda molekulárních svazků (<i>MB</i>)	22
3.6 TG-DTA	23
3.7 Prášková rentgenová difrakce (<i>powder-XRD</i>)	23

Kapitola 4

Popis experimentálních aparatur 25

4.1	Katedra fyziky povrchů a plazmatu.....	25
4.2	Materials Science Beamline (MSB)	27
4.3	National Institute for Materials Science (NIMS)	28

Část IV

Výsledky a diskuze 30

Kapitola 5

Modelový systém Sn/Rh(111) 31

5.1	Příprava substrátu <i>Rh(111)</i> pro modelové studie	31
5.2	Zpracování <i>XPS</i> a <i>SRPE</i> spekter	32
5.3	Depozice (růst) <i>Sn</i> vrstvy.....	33
5.4	Tvorba slitiny <i>Sn-Rh(111)</i>	44
5.5	Adsorpce <i>CO</i> na <i>Sn/Rh(111)</i>	57
5.6	Adsorpce <i>O₂</i> na <i>Sn/Rh(111)</i>	76
5.7	Oxidace <i>Sn/Rh(111)</i>	83
5.8	Teplotní stabilita <i>SnO_x/Rh(111)</i>	95

Kapitola 6

Nesené částice na *Al₂O₃* 102

6.1	Příprava substrátů γ - <i>Al₂O₃</i> pro depozici <i>Rh</i> a <i>Sn</i>	103
6.2	Příprava substrátů α - <i>Al₂O₃</i>	103
6.3	Studium oxidace a redukce <i>Sn/γ-Al₂O₃</i> a <i>Rh+Sn/γ-Al₂O₃</i> metodou <i>XPS</i>	1044
6.4	Studium systému <i>Rh+Sn/α-Al₂O₃</i> metodami <i>TDS</i> , <i>MB</i> a <i>XPS</i>	117

Kapitola 7

Systém Rh/SnO₂ 135

7.1 Příprava polykrystalických substrátů SnO ₂	135
7.2 Studium systému Rh/SnO ₂ metodou XPS.....	136
7.3 Studium oxidace CO metodami MB a XPS.....	140

Kapitola 8

Práškové vzorky 148

8.1 Příprava práškových vzorků.....	148
8.2 Výsledky studia systému Rh/SnO ₂	151
8.3 Výsledky studia systému Rh+Sn/Al ₂ O ₃	158

Část V

Závěr 167

Část VI

Literatura 172

Forma práce

Předkládaná disertační práce se skládá z textu, jehož hlavní částí jsou vlastní získané experimentální výsledky a jejich interpretace. Výsledky se týkají bimetalického systému *Sn-Rh* a katalytické oxidace *CO* na tomto systému. Protože výsledky byly získány na různých formách vzorků (modelové orientované systémy, deponované kovové částice, prášky připravené chemickou cestou), byly použity i různé metody pro jejich studium. Jednotlivé typy vzorků byly studovány na různých pracovištích (KFPP MFF UK, Praha; Materials Science Beamline, Synchrotron Elettra, Terst; National Institute for Materials Science, Tsukuba). To vedlo k rozdělení výsledků do čtyř hlavních kapitol podle typu použitých vzorků a experimentálních metod. Jelikož si každý typ vzorků vyžádal odlišný způsob přípravy, jsou postupy přípravy uvedeny vždy na začátku kapitoly s výsledky studia příslušných systémů. Práce je zakončena kapitolou Závěr, kde jsou sloučeny získané výsledky týkající se nízkoteplotní oxidace *CO* na zkoumaném systému a zdůrazněny jeho obecné vlastnosti.

Část I

Úvod

Kapitola 1

Úvod do problematiky

Bimetalické (obecně multimetalické) systémy již našly široké uplatnění v mnoha průmyslových aplikacích, a to jak v katalýze, tak v elektrochemických technologiích, nebo v mikroelektronice. Proto bylo a stále je věnováno značné úsilí výzkumu strukturních, elektronických a chemických vlastností těchto systémů. Hlavní příčinou velkého zájmu o tyto materiály právě v oblasti katalýzy je to, že systémy tvořené směsí (slitinou) několika kovů v mnoha případech vykazují lepší katalytické parametry - tedy aktivitu¹, selektivitu², příp. stabilitu než samotné složky, kterými jsou tyto systémy tvořeny [1,2]. Přidáním druhého kovu a vytvořením slitiny lze také zvýšit aktivitu katalyzátoru při nižších teplotách a tím snížit provozní teplotu některých systémů. Mezi další důvody použití bimetalických systémů v katalýze patří i výroba levnějších katalyzátorů, které se dosahuje částečným nebo úplným nahrazením drahých kovů (*Rh*, *Pt*, *Pd*...) materiály finančně dostupnějšími (*Sn*, *Ni*, *Cu*, *Al*, *Zn*...). Použití bimetalických systémů také umožňuje vytvořit katalyzátory pro procesy ohleduplnější k životnímu prostředí potlačením škodlivých vedlejších produktů, snížením energetické náročnosti (tedy i levnější) nebo nalézt katalyzátor pro nově objevené chemické reakce.

¹*Aktivita* katalyzátoru je dána rychlostí reakce, probíhající na jeho povrchu, tj. rychlostí přeměny reaktantu na produkty uváděnou obvykle v jednotkách molekul produktu vzniklých na jedné aktivní adsorpční pozici katalyzátoru za jednotku času.

²*Selektivita* katalyzátoru udává schopnost katalyzovat danou reakci za současného potlačení jiných reakcí, které mohou pro uvažovaný proces v principu nastat. Je definována jako poměr rychlosti dané reakce a součtu rychlostí všech možných reakcí.

Komerčně dostupné katalyzátory jsou často konstruovány empirickou cestou, bez důkladné znalosti elementárních fyzikálních a chemických procesů na atomární úrovni. Z toho plyne důležitost studia vlastností katalytických systémů i jejich reaktivity. Jelikož se katalytické procesy odehrávají na povrchu těchto systémů, jsou pro jejich zkoumání zvláště vhodné metody fyziky povrchů. Poznatky získané během takového výzkumu pak mohou být využity při vývoji a návrhu nových katalyzátorů s lepšími vlastnostmi. Krásným příkladem takového přístupu je studie [3], ve které se autorům podařilo s použitím výsledků získaných metodami fyziky povrchů nalézt nový typ katalyzátoru pro výrobu vodíku ze zemního plynu.

Značná část základního výzkumu v oblasti bimetalických katalyzátorů se soustředila na pochopení role tzv. *ensemble* a *ligand* efektů [4,5], jež určují právě aktivitu a selektivitu bimetalického katalyzátoru. Ensemble efekt souvisí s významem počtu a druhu atomů, které se uplatňují v katalytickém procesu. Je tedy určen geometrickou strukturou a chemickým složením povrchu katalyzátoru. *Ligand* efekt zahrnuje změny v aktivitě a selektivě katalyzátoru způsobené vzájemnou elektronickou interakcí jednotlivých složek bimetalického systému. Je tedy dán tvorbou slitiny jednotlivých složek a změnou elektronové struktury povrchu s tím spojenou. Protože tyto dva efekty spolu velmi úzce souvisí, jejich odlišení je v praxi většinou obtížné [6]. Nicméně se dají nalézt cesty, kterými lze jejich vliv oddělit [6].

Zatímco objemová struktura je u katalyzátoru většinou známa, se strukturou povrchu je to často naopak. Z tohoto důvodu se vlastnosti bimetalických systémů často studují na modelových katalyzátorech, kde jedna ze složek je ve formě dobře definovaného monokrystalického povrchu [7-10]. Ani v těchto případech však vždy nelze vliv *ensemble* a *ligand* efektů od sebe odlišit, protože jak změna složení zkoumaného systému tak změna geometrické struktury jeho povrchu zároveň způsobí také změnu jeho elektronických vlastností.

Jak vyplývá z předcházejících odstavců, je v zásadě možné ovlivňovat reaktivitu povrchu bimetalického katalyzátoru změnou struktury jeho povrchu na atomární úrovni.

U bimetalických systémů jsou v principu tři způsoby, kterými lze vytvořit ze dvou kovů katalyzátor:

1. depozice tenké vrstvy jednoho kovu na povrch druhého kovu
2. depozice tenké vrstvy jednoho kovu na povrch oxidu druhého kovu, případně obráceně (tzv. inverzní modelový katalyzátor)
3. depozice tenké vrstvy dvou kovů na povrchu „inertního“ substrátu

„Inertním“ substrátem je myšlen takový substrát, u kterého nedochází k výrazné elektronické interakci s kovy deponovanými na jeho povrch a neovlivňuje tedy příliš jejich elektronovou strukturu. I v takovém případě ale může docházet k jejímu ovlivnění nepřímo geometrickou strukturou povrchu substrátu, který je v přímém kontaktu s oběma kovy. Tím se mění jejich přirozená geometrická struktura a má to vliv i na elektronické vlastnosti, které s ní souvisí [11].

Kovové částice deponované na povrchu jiných kovů nebo jejich oxidů mají velký vliv na vlastnosti tohoto povrchu. Částice (klastry) kovu, nebo dokonce vrstva kovu adsorbovaná na povrch oxidu nebo jiného kovu, často velmi významně změní jak jeho krystalografické parametry a morfologii, tak jeho elektronovou strukturu [12]. To pak ovlivní katalytické, příp. senzorycké vlastnosti povrchu jako je aktivita, selektivita ale i stabilita katalyzátoru nebo citlivost a selektivita senzoru vůči detekovanému plynu [2].

V mnoha případech obohacením kovového resp. oxidového povrchu jiným kovem získáme bimetalickou strukturu, jejíž vlastnosti jsou v mnoha směrech odlišné od vlastností původního jednosložkového substrátu. [2].

Většina komerčních katalyzátorů má podobu malých kovových částic deponovaných na SiO_2 nebo Al_2O_3 , které mají práškovou formu. Téměř ve všech případech se tyto substráty chovají jako inertní podložka a jejich prášková forma zajišťuje maximální plochu katalyticky aktivního povrchu. Protože v tomto případě je interakce oxidu s adsorbovaným kovem velmi slabá, nebyly v tomto směru prováděny rozsáhlejší studie [13].

Naproti tomu bylo zjištěno, že adsorpce kovových částic na povrch polovodičových oxidů jako ZnO nebo SnO_2 významně ovlivňuje změnu povrchové vodivosti substrátu s adsorpcí plynů. To mělo za následek množství prací, které

studovaly modelové systémy cílem popsání a pochopení fyzikálních principů důležitých pro funkci senzorů plynů [13-15].

Dalšími příklady substrátů pro systém 2. typu jsou TiO_2 , CeO_2 nebo Fe_3O_4 . TiO_2 našel díky silné interakci s deponovanými kovy využití zejména ve fotokatalýze [16]. CeO_2 získal v posledních letech neméně pozornosti a široké uplatnění na poli katalýzy. Jeho schopnost vratného přechodu mezi CeO_2 a Ce_2O_3 z něj činí slibný materiál, jehož katalytické vlastnosti mohou být měněny přidáním vhodného kovu nebo oxidu [17-19]. Ukazuje se, že nahrazením Ce^{4+} jiným vhodným kationtem zvyšuje schopnost CeO_2 se redukovat při nižších teplotách a fungovat jako rezervoár kyslíku pro reakce. Například smíšené oxidy $Ce_{0,8}Sn_{0,2}O_2$ a $Ce_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ vykazují vyšší katalytickou aktivitu a nižší hodnoty aktivačních energií než samotný SnO_2 nebo CeO_2 [20]. K podobným závěrům se dospělo u pevného roztoku $Ce_{0,5}Sn_{0,5}O_2$, u kterého byla prokázána i vratnost redoxních procesů při nízkých teplotách [21]. Podíl kyslíku z rozhraní aktivních částic Pd a monokrystalického substrátu $Fe_3O_4(111)$ na oxidaci CO byl prokázán v práci [22].

Z pohledu tématu této práce se jeví zajímavou práce [23], kde autoři studovali oxidaci CO na $Pt/Rh/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$. Zjistili, že kromě reakční cesty katalyzované pouze vzácným kovem existuje ještě další, která zahrnuje CO adsorbovaný na vzácném kovu a kyslík z CeO_2 na rozhraní mezi vzácným kovem a CeO_2 substrátem. Důležitost role kyslíkových vakancí na rozhraní kovových částic a substrátu při oxidaci CO ukazují i další práce [24-26]. Blízkým systémem se zabývá i práce [27], která zkoumá produkci CO_2 při desorpci CO z povrchu Rh/CeO_2 s adsorbovaným O_2 . Autoři v ní zjistili přítomnost nového typu adsorpčních pozic pro CO na Rh částicích, podmíněných přítomností substrátu CeO_2 .

V porovnání s monokrystalickými povrchy Rh byla adsorpce a oxidace CO na Rh částicích, nesených na monokrystalech oxidů, studována méně. Kovové částice nesené na površích oxidů se mohou chovat odlišně od čistých kovů díky interakci mezi kovem a substrátem, jak již bylo zmíněno výše [12].

Takové efekty jsou u povrchů CeO_2 dobře známé [28]. Na kovových částicích nesených na CeO_2 se pravděpodobnost disociace CO mění v závislosti na míře redukce CeO_2 nebo na vlastnostech substrátu [29-32]. Tvorba CO_2 na kovových částicích závisí také na struktuře CeO_2 substrátu [30]. Přítomnost substrátu CeO_2

podporuje i metanaci CO na částicích Rh [33]. Byly navrženy rozličné mechanismy, kterými může substrát ovlivňovat oxidační reakce. Jedním z nich je strukturní změna nesených kovových částic, která vyvolá změnu energií molekulových vazeb. Substrát zde také může být zdrojem kyslíku a aktivně tak přispívat k oxidaci CO [30]. Příbuzným inverzním modelovým systémem $CeO_2/Rh(111)$ se zabývá i práce [34], jejíž závěry také potvrzují důležitou roli CeO_2 při oxidaci CO u tohoto systému.

Zatímco bimetalické systémy obsahující Ce se v poslední době těší velkému zájmu na poli katalýzy, SnO_2 dopovaný různými kovy byl zkoumán zejména v souvislosti s detektory plynů [35-38]. Na těchto systémech dochází vlivem detekovaného plynu ke tvorbě kyslíkových vakancí, čímž dojde ke zvýšení koncentrace elektronů ve vodivostním pásu a tím i vodivosti vrstvy. Dopováním základního materiálu oxidu různými kovy (Rh , Pt , Pd , $Cu...$) se zvyšuje citlivost, případně selektivita senzoru. V případě dopování SnO_2 malým množstvím Rh byl zjištěn silný nárůst citlivosti senzoru vůči CO [39]. V článku [40] popisují autoři vliv příměsi Rh na mikrostrukturu, elektrické a detekční vlastnosti polykrystalického SnO_2 . Autoři se zmiňují o tom, že Rh deponované na SnO_2 neoxiduje a zachovává si kovovou formu, ale bez uvedení podrobností nebo citace. V práci [41] byl pozorován vliv Rh na elektrické vlastnosti SnO_2 senzorů v atmosféře různých plynů. Problematice studované v této disertační práci je příbuzná i modelová studie [42], která studovala chování Sn , deponovaného na monokrystal $Rh(111)$. Autoři se v ní soustředili zejména na studium strukturních vlastností uspořádané slitiny Sn/Rh na povrchu vzorku ale jejich výsledky získané metodou TDS ukázaly i snížení adsorpční energie na tomto systému ve srovnání s čistým $Rh(111)$.

Studiem systému Rh/SnO_2 se zabývala i práce, jejíž autoři jsou z naší laboratoře [43], ve které byl sledován růst Rh částic na SnO_2 a následná interakce tohoto systému s molekulami CO metodami AES, EELS, MB a TDS. Jejimi hlavními závěry bylo, že napařované Rh tvoří na povrchu malé, pravděpodobně ploché částice a během CO adsorpčně/desorpčních cyklů se SnO_2 na povrchu redukuje. V diplomové práci [44] bylo zjištěno, že k částečné redukci SnO_2 substrátu na SnO_x dochází již při depozici Rh a při ohřevu vzniká na povrchu kovový Sn , který je pravděpodobně ve slitině s Rh .

Výše uvedené výsledky naznačili možnou podobnost v chování SnO_2 a CeO_2 jako substrátu pro částice katalyticky aktivního kovu, což vedlo k dalšímu a podrobnějšímu zkoumání systémů Rh/Sn a Rh/SnO_2 a jejich interakce s O_2 a CO . Cílem bylo prověřit možnost reverzibility redukce SnO_2 substrátu v přítomnosti Rh a jeho roli při oxidaci CO . Dále pak prozkoumat vliv bimetalické interakce a vytvoření slitiny Rh a Sn na adsorpční vlastnosti systému Rh+Sn vzhledem k CO a O_2 . Studie byly prováděny na vzorcích s různou morfologií, od modelového systému na monokrystalickém substrátu, přes nesené částice a nespojitě vrstvy v podmínkách nízkých tlaků, až po práškové vzorky s morfologií blízkou reálným katalyzátorům při atmosférickém tlaku. Výsledky získané v rámci tohoto studia jsou uvedeny v kapitolách 5 – 8 této práce.

Kapitola 2

Katalytická oxidace CO

Katalytická oxidace CO na površích kovů ze skupiny platiny (Ni , Pt , Ir , Rh , Pd) je již od dob klasické práce Langmuira [45] v roce 1922 předmětem studia velikého množství experimentálních i teoretických prací, jejichž přehled lze nalézt např. v [46]. Je to dáno jejím vysokým praktickým významem souvisejícím s kontrolou znečištění ovzduší zejména v katalyzátorech automobilů [47] a v posledních letech také k odstranění CO z povrchu elektrod v palivových článcích [48,49]. Kromě jejího vysokého praktického významu je katalytická oxidace CO pro svou relativní jednoduchost ideální pro studium metodami povrchové fyziky [50]. Vzniklé studie pak vedly k pochopení základních povrchových procesů, které tato reakce zahrnuje.

Katalytická oxidace CO na površích přechodových kovů probíhá *Langmuir–Hinshelwoodovým* mechanismem mezi chemisorbovanými molekulami CO a disociativně adsorbovanými atomy kyslíku. V případě Rh , Pt , Ir i Pd při stechiometrických reakčních podmínkách, nebo blízko nich, je reakční mechanismus při tlacích blízkých jedné atmosféře podobný tomu v podmínkách ultravysokého vakua (UHV) [46,51].

Vliv struktury povrchu na oxidaci CO se u různých přechodových kovů liší. Zatímco v případě Pd studie naznačují, že oxidace CO není ovlivněna strukturou povrchu, u Rh , Ir a Pt byl tento vliv pozorován [46]. V případě nesených částic závisí na jejich velikosti i díky snadnější oxidaci aktivního kovu v případě malých částic [52-54].

Adsorpce CO na površích přechodových kovů a jejich slitin

Jelikož je adsorpce CO jedním z kroků katalytické oxidace CO, existuje na toto téma enormní množství experimentálních i teoretických studií. Dosavadní výsledky ukazují, že mechanismus adsorpce CO na površích přechodových kovů je podobný mechanismu formování chemických vazeb v karbonylech kovů [55,56]. S tím souvisí relativně silná lokalizace vazby mezi CO a kovem, omezená na několik málo atomů, tvořících adsorpční pozici.

Dnes již pevně zavedený teoretický model popisuje adsorpci CO na povrchu přechodových kovů pomocí elektronické interakce mezi molekulovými orbitály CO a valenčními elektrony kovového substrátu. Jako první představil tento model Blyholder [55] již v roce 1964. Přestože se od té doby dočkal různých upřesnění [57], hlavní mechanismus modelu je většinou vědecké komunity přijímán dodnes. Model zahrnuje přesun elektronové hustoty z *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*) orbitalu molekuly CO (hladina 5σ , obsazená párem elektronů, lokalizovaná hlavně na uhlíkovém konci molekuly) do kovu a současně přesun elektronové hustoty z *d* orbitalů kovu do *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*) orbitalu molekuly CO (antivazebná hladina $2\pi^*$), který vede k oslabení vazby C-O. Míra interakce závisí na průběhu hustoty stavů a jejich obsazení ve valenčním pásu kovu [57,58].

Adsorpce CO může na povrchu přechodových kovů probíhat v závislosti na jejich elektronové struktuře jak molekulárně, tak disociativně. K molekulární adsorpci CO dochází například na povrchu Ni [59], k molekulární i disociativní adsorpci pak např. na površích Fe [60] a W [61].

Elektronová struktura valenčního pásu kovového povrchu ovlivňuje i preferenci adsorpční pozice molekuly CO. Na Rh a Pt je preferovaná pozice nad kovovým atomem (*on-top*), zatímco v případě Ni a Pd je to pozice mezi třemi atomy kovu (*hollow*) [62]. Ukazuje se, že důvodem těchto odlišností je rozdílná poloha a zaplněnost *d* stavů ve valenčním pásu [57,63]. Např. těžiště valenčního pásu Pd leží o cca. 1 eV výše než v případě Pt. Díky tomu dojde v případě Pd k většímu přesunu elektronové hustoty z *d* orbitalů kovu do orbitalu $2\pi^*$ molekuly CO. Důsledkem je

snaha molekul CO zaujmout na povrchu $Pd(111)$ adsorpční pozice s vyšším koordinačním číslem [63].

Kromě elektronové struktury povrchu ovlivňuje adsorpci CO také jeho geometrická struktura. Významným faktorem v heterogenní katalýze obecně je rozměr částic (klastřů) aktivního kovu [64]. Studie na monokrystalických površích Rh [65-67] a na částicích různé velikosti [68-70] ukázaly že disociativně adsorpce je v případě Rh spojena s přítomností defektů, hran a atomárních schodů, její pravděpodobnost se mění s rozměrem částic a jejich geometrickou strukturou. Stejně chování ukázaly studie [71-77] i v případě částic Pd . Katalytické vlastnosti nesených částic ovlivňuje i jejich interakce s podložkou. V případě Rh byl pozorován vliv orientace substrátu Al_2O_3 na adsorpční energii CO i na míru disociace CO, způsobený změnou morfologie částic [78]. Naproti tomu pořadí preference adsorpčních pozic je na velikosti částic nebo orientaci povrchové roviny nezávislé [79,80]. Specifické vlastnosti povrchu $Rh(111)$ vůči adsorpci CO jsou shrnuty v části zabývající se výsledky adsorpce CO na $Sn/Rh(111)$ v kapitole 5.

Vytvořením bimetalického systému dojde obecně ke změně elektronové struktury kovového povrchu a v mnoha případech to silně ovlivní jeho adsorpční vlastnosti [81]. Při vzájemné interakci dvou kovů ve slitině dojde k vytvoření nové, společné elektronové struktury valenčního pásu. Jelikož adsorpční energie molekuly CO na povrchu s elektronickou strukturou valenčního pásu úzce souvisí, může díky tomu dojít ke změně adsorpční energie molekuly CO i ke změně její adsorpční pozice. Obojí bylo pozorováno na řadě systémů, z nichž některé jsou blízké systému Sn/Rh , studovanému v této práci, např. Sn/Pt , Sn/Ni , Sn/Pd , Pb/Pd a Pb/Rh [82-87]. Jelikož je adsorpční energie CO důležitým faktorem, ovlivňujícím aktivační energii katalytické oxidace CO, může bimetalická interakce ve slitině výrazně ovlivnit také reaktivitu vůči oxidaci CO, což ukázala např. i nedávná studie v případě bimetalického systému Rh-Pd [88].

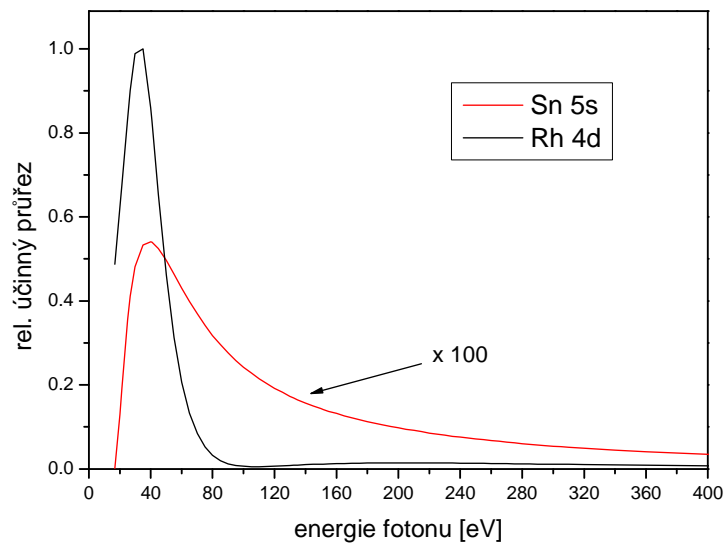
Část II
Experimentální část

Kapitola 3

Použité experimentální metody

3.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (*XPS*, *SRPES*)

Metoda *XPS* je povrchově selektivní, nedestruktivní technika, dávající v jednom experimentu informace o chemickém složení a elektronové struktuře povrchů pevných látek. Tato metoda je dnes již široce používána a popsána v mnoha učebnicích, např. [89].



Obrázek 3.1: Srovnání průběhu závislosti fotoionizačního účinného průřezu na energii fotonu pro dva různé orbitaly – Sn 5s a Rh 4d [90]. Hodnoty byly normovány na maximum účinného průřezu Rh 4d. Křivka závislosti pro orbital Sn 5s je vynásobena 100× pro možnost vizuálního porovnání.

Modifikací metody XPS je fotoelektronová spektroskopie využívající synchrotronového záření (SRPES). Výhodou použití synchrotronového záření je možnost měnit informační hloubku či při fotoemisi potlačit nebo naopak zesílit příspěvek z energeticky totožných hladin různých prvků (např. ve valenčním pásu). Toho lze dosáhnout díky odlišnému průběhu závislosti fotoionizačního účinného průřezu na energii fotonu. Tento princip demonstruje obr. 3.1. Na něm je zobrazena teoretická závislost relativního účinného průřezu na energii primárních fotonů pro hladiny *Sn 5s* a *Rh 4d* [90]. Je z něj patrné, že volbou energie primárních fotonů např. 110 eV dojde k výraznému relativnímu posílení signálu z hladiny *Sn 5s* vůči hladině *Rh 4d* ve srovnání s energií 35 eV, kde je maximum pro hladinu *Rh 4d*. Při použití vhodných energií synchrotronového záření také lze, ve srovnání s laboratorním zdrojem rentgenového záření u metody XPS, získat mnohem vyšší intenzitu emisního signálu, zejména z valenčním pásu.

3.2 Difrakce pomalých elektronů (LEED)

Difrakce pomalých elektronů patří k nejvyužívanějším metodám fyziky povrchů používaným ke získání informací o struktuře povrchu pevných látek. Popis metody a postupů získání informací z experimentálních dat lze nalézt např. v [91]. V této práci byla metoda použita pro sledování rekonstrukce povrchu po depozici *Sn* na povrch monokrystalu *Rh(111)* a během vytváření slitiny během jeho ohřevu v kapitole 5.

3.3 Augerova elektronová spektroskopie(AES)

Augerova elektronová spektroskopie patří k nepoužívanějším metodám elektronové spektroskopie, popsána v mnoha publikacích [90,92]. Metoda poskytuje informace o zastoupení prvků v povrchové vrstvě a o jejich chemickém stavu. Podrobné informace o kvantitativní analýze metodou AES lze nalézt v [92]. V této práci byly použity metoda AES buzená rentgenovým zářením (XAES) v kombinaci s XPS kvůli určení *modifikovaného Augerova parametru*. Ten se používá ke zjištění chemického stavu v případě měření nabíjejících se vzorků [92].

3.4 Termodesorpční spektroskopie (TDS)

Metoda TDS (Thermal Desorption Spectroscopy, někdy též ozn. TPD – Temperature Programmed Desorption) je založena na sledování parciálních tlaků plynů desorbujících z povrchu vzorku, zahřívaného definovaným způsobem (v našem případě lineární nárůst, $T = T_0 + \beta t$). Z naměřených průběhů parciálních tlaků (případně celkového tlaku) v závislosti na čase nebo na teplotě (takzvané termodesorpční spektrum) je možné určit důležité parametry adsorpce, popř. desorpce, jako energii desorpce, řád desorpce, případně další [93]. Základní postupy stanovení těchto veličin užitím termodesorpční spektroskopie s teplotním řízením vytvořili současně a nezávisle na sobě Redhead [94] a Carter [95]. Podrobný popis různých metod určování parametrů desorpce lze najít v [96]. V této práci byla energie desorpce určena z maxima desorpčního píku Redheadovou metodou [94].

3.5 Metoda molekulárních svazků (MB)

Metoda molekulárních svazků má několik modifikací, popsanych v [97]. Pěkný příklad jejího použití pro studium oxidace CO na povrchu $Rh(110)$ lze nalézt v [98], kde je také odvozen teoretický model dané reakce a provedeno jeho srovnání s výsledky experimentů různého typu. V této práci byla metoda použita ve dvou následujících režimech:

1. Reakce v přechodovém stavu: Na povrch vzorku byla nejprve adsorbována saturační vrstva kyslíku. Poté byl na povrch o konstantní teplotě puštěn svazek molekul CO a byl sledován časový vývoj proudu molekul CO , O_2 a CO_2 odcházejících z povrchu.
2. Ustálený: Na povrch byly puštěny svazky molekul CO a O_2 , které spolu reagovaly. Teplota vzorku se s časem měnila (byl použit regulovaný lineární nárůst a samovolný pokles) a sledoval se vývoj zastoupení produktů reakce v závislosti na teplotě.

Kvazi-stacionární režim umožňuje určit ideální teplotu pro průběh reakce a maximální produkci CO_2 . Rychlost nárůstu byla pomalejší než v případě metody

TDS (14 K/min.), protože bylo snahou, aby reakce probíhala pokud možno v ustáleném stavu. Přesto byla reakční křivka měřena oběma směry – při nárůstu i poklesu teploty, aby bylo možno odhadnout časovou „hysterezi“ procesu, která je dána rychlostí změny povrchové koncentrace reaktantů. V případě *Rh* je při nárůstu teploty povrch saturován molekulami *CO* a reakce začne probíhat až při teplotě dostatečné pro jejich desorpci. Naopak při poklesu teploty je nejprve na povrchu vzorku adsorbován pouze kyslík a reakce

3.6 TG-DTA

Tato metoda slouží ke studiu teplotní stability a fázových přechodů látek. Jde o kombinaci *teplotní gravimetrie (TG)* a *diferenciální termální analýzy (DTA)*. Vzorek se zahřívá ve vhodné atmosféře (vzduch, dusík, argon...) definovaným způsobem a sleduje se hmotnostní úbytek, popř. přírůstek v závislosti na teplotě. Při současném použití obou metod se zároveň měří i teplotní rozdíl mezi zkoumaným vzorkem a stabilní referencí, jejíž hmotnost ani tepelná kapacita se během ohřevu nemění (prášek Al_2O_3). To umožňuje odlišit endotermické a exotermické změny ve vzorku, případně studovat fázové přechody. Základní popis metody a jejího použití lze nalézt např. v [99]. V této práci byla metoda použita pro určení minimální teploty potřebné k rozkladu organických prekurzorů (*Rh* acetát, *Sn* acetát) při výrobě práškových vzorků.

3.7 Prášková rentgenová difrakce (powder-XRD)

Ke studiu krystalografie připravených práškových katalyzátorů byla použita metoda XRD. Tato nedestruktivní metoda využívá difrakce rentgenového záření na krystalografických rovinách vzorku. V této práci byl použit difraktometr s *Braggovým-Brentanovým* uspořádáním (podrobnosti viz např. [100]). Úhlová závislost intenzity difraktovaného záření obsahuje difrakční píky, z jejichž polohy lze snadno určit mezivínné vzdálenosti v krystalcích vzorku a jejich porovnáním s databází známých vzorků určit zastoupení jednotlivých fází v analyzovaném vzorku. Použité záření (Cu K α , $h\nu = 8.27$ keV) proniká do (a uniká z) hloubky

řádově 100 μm , takže v případě malých částic (u práškových vzorků) poskytuje metoda integrální informaci z celého objemu vzorku. Z pološířky difrakčních linií lze navíc odhadnout střední velikost krystalků d s použitím *Scherrerovy formule*

$$d = K \left(\frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta} \right) \quad (3.1)$$

v níž λ je vlnová délka použitého záření, θ je difrakční úhel, B pološířka difrakční linie ve směru θ , měřená ve škále difrakčních úhlů 2θ , a K je faktor související s tvarem difrakční linie, blízký jedničce [100]. Tato formule je sice pouhým přiblížením a platí v omezeném rozsahu velikostí krystalů ($d < 0.1 \mu\text{m}$), lze ji však dobře použít ke kvalitativnímu srovnání velikosti krystalů morfologicky podobných vzorků.

Kapitola 4

Popis experimentálních aparatur

Výsledky publikované v této práci byly získány na třech různých pracovištích. Popis experimentálních zařízení je proto pro přehlednost rozdělen podle těchto pracovišť do tří oddílů.

4.1 Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Pro studium nesených částic na podložkách SnO_2 a Al_2O_3 v podmínkách ultravakua (UHV) byla v této práci využito experimentální zařízení na Katedře fyziky povrchů a plazmatu (KFPP), ve skupině povrchů. Jednalo se o ultravakuovou aparaturu, s mezním tlakem 5×10^{-9} Pa, určenou k experimentům se vzorky v pevném skupenství. Z atmosférického tlaku je aparatura předčerpána dvěma kryosorpčními vývěvami na tlak $\sim 10^{-3}$ Pa a poté titanovou triodovou vývěvou a pomocnou sublimační vývěvou.

Schématický náčrt s uspořádáním jeho nejdůležitějších prvků je na obr. 4.1. Uvnitř hlavní komory byl otočný karusel se třemi držáky vzorků, umožňující nastavení úhlu a polohy vzorku ve všech třech směrech. Jedna z pozic pro vzorek byla uzemněna a byla vybavena možností ohřevu vzorku pomocí elektronů urychlovaných ze žhavené wolframové katody. Držák bylo možné chladit odvodem tepla pomocí masivního měděného lanka, spojujícího držák vzorku s nádobkou na kapalný dusík. Na držáku vzorku byl umístěn termočlánek, který sloužil ke snímání teploty při záznamu TDS spektra. Signál z něj rovněž využíval regulační obvod, fungující na principu zpětné vazby, který sloužil k nastavení rychlosti nárůstu teploty a maximální teploty dosažené při ohřevu. Hlavní komora byla spojena deskovým

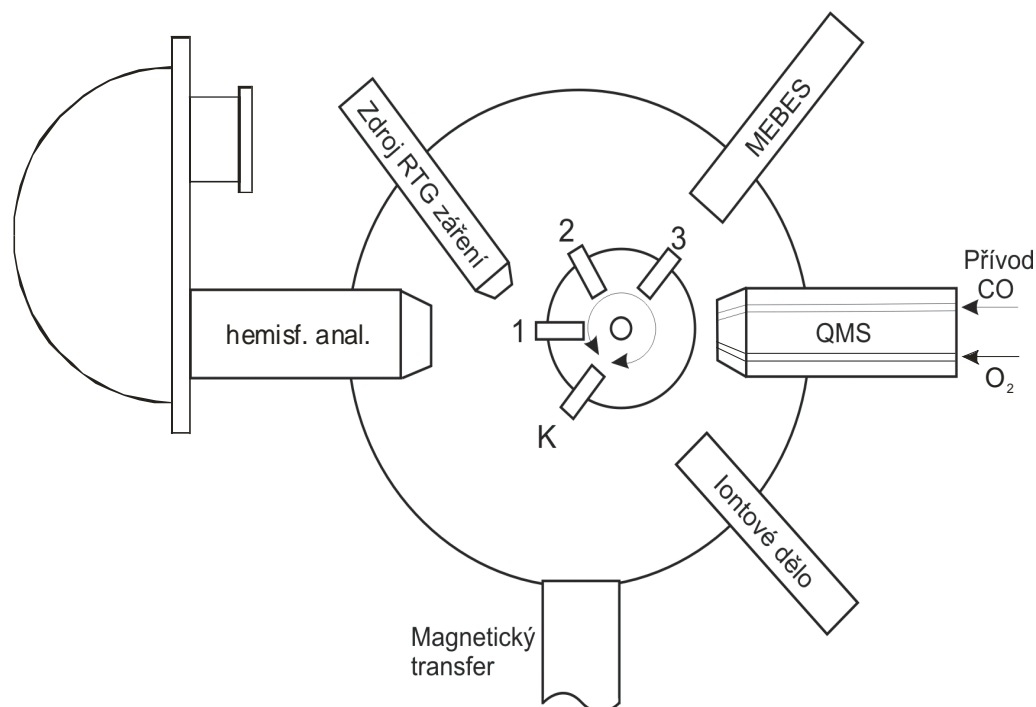
ventilem s vkládací komorou, která byla čerpána turbomolekulární vývěvou. Ve spojení s magnetickým transférem to umožňovalo vkládání vzorků bez přerušení vakua v hlavní komoře. K čištění vzorků *in situ* sloužilo iontové dělo, které umožňovalo urychlit ionty až na energii 3 keV a při energii iontů 1 keV, použité v této práci, dosahovalo plošné hustoty iontového proudu v oblasti vzorku $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Aparatura byla vybavena rentgenovou lampou od firmy Vacuum Systems Ltd.. Ta slouží jako zdroj rentgenového záření při zkoumání vzorků metodou XPS a byla vybavená hliníkovou a hořčíkovou anodou, díky čemuž bylo možné použít budící fotony o dvou různých energiích (1486.6 eV a 1253.6 eV). K energetické analýze sekundárních elektronů emitovaných ze vzorku sloužil hemisférický analyzátor Omikron EA 125 s 5-ti kanálovým detektorem.

Jako zdroj proudu plynů, používaných při zkoumání interakce vzorků s plyny, sloužily dvě přívodní trysky, používané při metodě MB, umožňující použít zároveň dva různé plyny. Geometrie jejich uspořádání dovoľovala těsný kontakt se vstupní štěrbinou QMS o průměru 3 mm. To zaručovalo velmi dobré odstínění signálu zbytkové atmosféry z aparatury a z povrchu desorbujících částí držáku při ohřevu vzorku. Ke sledování parciálních tlaků plynů při měřeních metodami TDS a MB byl v hlavní komoře umístěn diferenciatně čerpaný kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QMS) od firmy Inficon.

K depozici tenkých kovových vrstev na vzorek sloužila dvě různá vypařovadla. Prvním bylo *Micro Electron Beam Evaporation Source* (MEBES), zkonstruované k použití pro kovy s vysokým bodem tání a nízkou tenzí par [101]. Toto zařízení bylo v práci použito k depozici tenkých vrstev *Rh*. Rychlost depozice bylo možné při dané geometrii kontrolovat velikostí emisního proudu z katody na hrot. Pro depozici cínu pak byl použit zdroj s odlišnou konstrukcí, vhodný pro kovy s nižším bodem tání. V něm byl deponovaný kov umístěn v safírovém kelímku, který byl upevněn v košíku z wolframového drátu. Ke kelímku byl přichycen termočlánek, který umožňoval sledovat jeho teplotu. Kelímek a materiál v něm byl ohříván průchodem proudu wolframovým drátem. Velikostí tohoto proudu se nastavovala teplota kelímku a tím i depoziční rychlost. Podrobnější informace o vypařovadle *Sn* lze nalézt v práci [102]. Depoziční rychlost obou vypařovadel bylo možné kalibrovat

pomocí krystalového měřiče tloušťek od firmy Tektra, který byl umístěn na otočném karuselu v hlavní komoře.



Obrázek 4.1: Hlavní komora vakuové aparatury při pohledu shora. 1, 2, 3 – pozice pro uchycení vzorku, K – krystalový měřič tloušťek, QMS – kvadrupólový hmotnostní spektrometr. MEBES – zařízení pro depozici kovových vrstev.

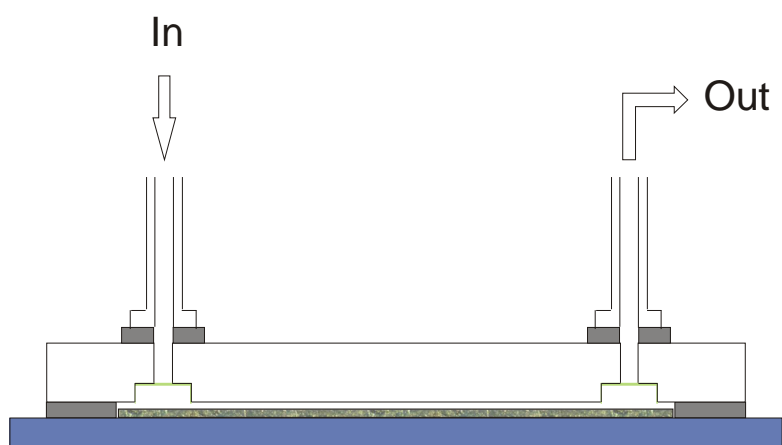
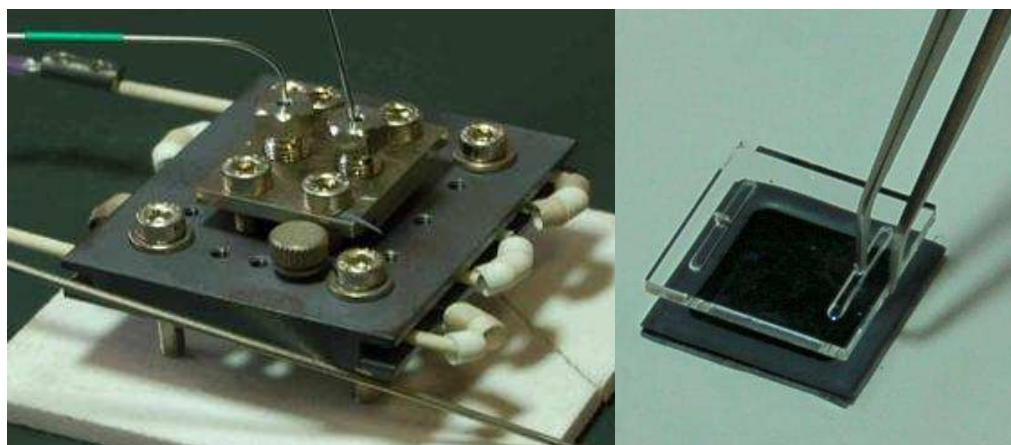
4.2 Materials Science Beamline (MSB)

Výsledky studia modelového systému $\text{Sn/Rh}(111)$ prezentované v kapitole 5. byly získány na pracovišti MSB na synchrotronu Elettra v Terstu, Itálii. Jedná se o společné pracoviště Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR a Karlovy univerzity. Na něm bylo možno provádět studie s využitím synchrotronového záření (metoda *SRPES*). Pracoviště MSB využívá záření vzniklého při urychlení elektronů v tzv. „bending“ magnetu. Ze spojitého spektra tohoto záření je možné vybrat fotony o požadované energii pomocí monochromátoru, jenž využívá difrakce záření na monokrystalu. Průměr fotonového svazku dopadajícího na vzorek byl přibližně 0.5 mm.

Podrobný popis použitého monochromátoru lze nalézt v publikaci [103]. Používané uspořádání poskytuje možnost výběru energie fotonů v rozmezí 50-600 eV. Hlavní experimentální ultravakuová komora byla vybavena hemisférickým analyzátozem, elektronovou optikou a digitální kamerou pro pozorování metodou LEED a vypařovadlem pro depozici *Sn* [104]. Interakce s plyny (*CO* a *O₂*) probíhala napuštěním experimentální komory na požadovaný tlak přes jehlový ventil.

4.3 National Institute for Materials Science (NIMS)

Výsledky studia práškových vzorků prezentované v kapitole 8, s výjimkou měření metodou *XPS*, byly získány během pobytu autora v Tsukubě, Japonsku, v rámci spolupráce s tamním institutem pro materiálový výzkum (*National Institute for Materials Science*). Výzkum probíhal ve skupině *Fuel Cell Materials Center*, zabývající se výzkumem a vývojem materiálů pro palivové články. Jejím vedoucím byl Dr. Toshiyuki Mori. Pracoviště bylo dobře vybaveno pro přípravu a zkoumání vlastností reálných katalyzátorů v práškové formě. Ke kontrole mikroskopické struktury byla využívána řádkovací elektronová mikroskopie (*SEM*), transmisní elektronová mikroskopie (*TEM*), a řádkovací transmisní elektronová mikroskopie (*STEM*). Ke zjištění krystalografické struktury vzorků byla využívána prášková rentgenová difrakce (*XRD*). K výzkumu reaktivity byl použit vysokotlaký průtokový mikroreaktor navržený Prof. Vladimírem Matolínem. Schéma jeho uspořádání je znázorněno na obr. 4.3, spolu s fotografiemi. Do střední části silikonového „waferu“ o tloušťce 0.5 mm a ostatních rozměrech 1.5×1.5 cm byl nejprve nanesen katalyzátor. Kolem něj pak bylo položeno silikonové těsnění a na něj destička z křemenného skla s otvory pro přívod reagujících plynů a odvod produktů reakce. Celý systém byl položen na masivní měděné desce, kterou bylo možné definovaně hřát pomocí tantalového vinutí a regulačního obvodu do teploty 300 °C. Produkty reakce byly odváděny trubičkami spojenými přes jehlový ventil s vakuovou komorou čerpanou tubromolekulární vývěvou. Atmosféra v této komoře byla monitorována pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru, což umožňovalo stanovit relativní zastoupení produktů reakce.



Obrázek 4.3: Fotografie a schématický náčrt vysokotlakého mikroreaktoru použitého pro studium reaktivity práškových vzorků za atmosférického tlaku.

Část IV

Výsledky a diskuze

Kapitola 5

Modelový systém Sn/Rh(111)

Všechny modelové studie v této kapitole byly kvůli výhodám použití synchrotronového záření realizovány na pracovišti MSB na synchrotronu Elettra v Terstu. Použité experimentální techniky byly tedy vymezeny možnostmi tamní aparatury. Šlo především o metodu *SRPES* a dále pak *LEED*. Všechna *SRPE* spektra byla měřena ve směru kolmém k povrchu vzorku při pokojové teplotě (*RT*). Použité energie primárního záření byly $h\nu = 54$ eV, $h\nu = 133$ eV, $h\nu = 405$ eV a $h\nu = 625$ eV. Celkové experimentální rozlišení určené z měření Fermiho meze bylo při těchto energiích postupně 0.14, 0.16, 0.35 a 0.68 eV.

5.1 Příprava substrátu *Rh(111)* pro modelové studie

Jako substrát pro modelové studie bimetalického systému *Sn+Rh* byl použit monokrystal *Rh* s rovinou řezu (*111*) ve tvaru disku s průměrem 10 mm a tloušťkou 1.5 mm. Výchozí monokrystalická tyčinka o atomární čistotě 99.99 % byla vyrobena firmou MaTecK GmbH. Disk byl uříznut, zorientován a vyleštěn v laboratořích synchrotronu Elettra. Poté byl čištěn in situ několika cykly ohřevu v atmosféře O_2 (970 K, 1×10^{-7} Torr O_2) a iontového bombardu ionty Ar^+ (energie iontů $E_i = 1$ keV, proud na vzorek $I_i = 20$ μ A, několik desítek minut při 1070 K, poté bombard při následném spontánním chladnutí na pokojovou teplotu ~ 300 K) a rychlého ohřevu na 1270 K. Ohřev v kyslíku měl za úkol zbavit povrch zbytků uhlíku, při rychlém ohřevu na závěr každého cyklu potom došlo k desorpci kyslíku zbylého na povrchu po předchozím kroku. Ohřev na vysokou teplotu zároveň napomáhá vyhlazení povrchu narušeného iontovým bombardem. Tyto cykly byly opakovány do té doby,

než přítomnost nečistot (v našem případě uhlíku a kyslíku) klesla pod detekční možnosti SRPES při primárních energiích fotonů 405 eV (pro $C 1s$) a 625 eV ($O 1s$). Takto očištěný krystal $Rh(111)$ byl rovněž zkontrolován metodou LEED, která ukázala ostrý difrakční obrazec 1×1 se šestičetnou symetrií typický pro rovinu (111) materiálů se strukturou fcc . Výše popsaným způsobem byl monokrystal Rh čištěn na začátku všech experimentů popisovaných v této kapitole.

5.2 Zpracování XPS a SRPE spekter

Jak bylo již uvedeno dříve v popisu metody SRPES, spektra získaná s využitím synchrotronového záření se díky nižší energetické disperzi primárního záření vycházejícího z monochromátoru vyznačují lepším energetickým rozlišením ve srovnání s laboratorní XPS, tj. nižší pološířkou píků ve spektru. K tomu navíc přispívá i vysoká intenzita záření, která dovoluje použít nižší hodnotu průletové energie analyzátoru. To vede k tomu, že ve spektru lze rozlišit i velmi blízké píky, které v případě použití běžné laboratorní rentgenové lampy splývají. Pomocí analýzy ve vhodném programu lze potom určit vazebnou energii píků s vysokou přesností v řádu setin eV. Jelikož energii primárních fotonů určuje nastavení monochromátoru, může se pokaždé nepatrně lišit. V našem případě se při opakovaném nastavení stejné energie její hodnota lišila až o desetiny eV. K dosažení vysoké přesnosti v určení E_b bylo třeba osy vazebné energie získaných spekter kalibrovat pomocí polohy *Fermiho meze* vzorku. To umožnilo určit polohu píků ve spektrech s dostatečnou přesností. Pro analýzu spekter byl použit program KolXPD, který je popsán v [105]. Pro fitování většiny píků bylo použito funkce typu *Doniach-Šunjić* [106], která zohledňuje asymetrii píku vzniklou excitací párů elektron-díra na *Fermiho hladině* [107]. Funkce *Doniach-Šunjić* byla sice původně odvozena pro tvar fotoemisních linií kovů s konstantní hustotou stavů na *Fermiho hladině*, ale běžně se používá i pro simulaci tvaru linií jiných kovů nebo systémů adsorbát-kov. Pro spektra $C 1s$ a $O 1s$ adsorbovaných molekul CO byla tato funkce použita také, protože dobře aproximuje zahrnutí komponent způsobených excitací vibračních stavů molekuly, které jsou rozlišitelné pouze v nejlepších experimentálních podmínkách [108].

Abychom zahrnuli také experimentální a teplotní rozšíření, rozšíření píku v důsledku nehomogenity vzorku a mnohočástečné efekty [109], byla použita konvoluce s *Gaussovou* funkcí. V některých případech (u píků oxidů) bylo místo funkce typu *Doniach-Šunjić* použito symetrické *Voightovy* funkce. Od spektra byla odečtena kombinace lineárního a *Shirleyho* pozadí [110]. Intenzita píků byla získána integrací jejich plochy po odečtení pozadí. V případě *SRPE* spekter byla tato hodnota ještě vydělena intenzitou primárního záření dopadajícího na vzorek. Pološířkou bez dalšího označení se v celém textu rozumí celková šířka píku v poloviční výšce jeho maxima po odečtení pozadí.

5.3 Depozice (růst) *Sn* vrstvy

Na čistý substrát připravený postupem popsaným výše byl kvůli studiu interakce dvou kovů a vlivu této interakce na adsorpční vlastnosti získaného systému deponován cín. Depozice cínu proběhla za použití vypařovačla popsaného v [104]. Tlak v aparatuře byl během depozice menší než 1×10^{-9} Pa. Jelikož experimentální aparatura na pracovišti MSB neposkytovala možnost měřit depoziční rychlost, bylo nutné tloušťku deponované vrstvy určit nepřímým jiným postupem. Především, že jde jen o přibližný odhad. Pro účely této práce však není přesné určení deponovaného množství podstatné, jelikož se nesoustředí na růstový mód vrstvy, ale zejména na adsorpční vlastnosti slitiny vzniklé následným ohřevem. Jednou z možností, jak určit tloušťku deponované vrstvy, je použití vztahu

$$d = -\ln\left(\frac{I_S}{I_{S0}}\right) \cdot \lambda_a(E_k) \cdot \cos \varphi \quad (5.1),$$

v němž I_S a I_{S0} je měřená intenzita libovolného píku substrátu před a po depozici vrstvy tloušťky d , λ_a je neelastická střední volná dráha v materiálu deponované vrstvy při kinetické energii elektronů E_K emitovaných z příslušné energetické hladiny a φ je detekční úhel [92].

Pro velmi tenké vrstvy je pro lepší představu výhodné vyjadřovat množství depozitu pomocí relativního pokrytí θ v monovrstvách (ML). Nejnázornější je

definovat 1 ML jako jedno-atomární vrstvu se stejnou plošnou hustotou atomů jako povrchová rovina substrátu. Tak je tento pojem chápán i v této práci. V našem případě je substrátem $Rh(111)$, s plošnou hustotou atomů $\sigma_{Rh(111)} = 0.16 \text{ \AA}^{-2}$. Pro přepočítání tloušťky vrstvy d , určené ze vzorce (5.1), na relativní pokrytí θ použijeme vztah

$$\theta = \frac{\rho_{Sn}}{\sigma_{Rh(111)}} \cdot d \cong 0.46 \cdot d \quad (5.2),$$

v němž ρ_{Sn} je objemová hustota atomů v Sn s tetragonální strukturou ($\rho_{Sn} = 0.0739 \text{ \AA}^{-3}$).

Sn byl deponován ve třech krocích - 12, 24 a 70 min. Po poslední depozici klesla intenzita $Rh 3d$ při 405 eV na 13.5 %, při 625 eV na 20.5 %. Výpočet podle vzorce (5.1) ($\lambda_a = 4.6$ a 7.72 \AA) dává hodnoty tloušťky 9.2 resp. 12.2 \AA .

Další možností, jak odhadnout množství deponovaného Sn, je použití výsledků pozorování metodou *LEED* v kombinaci s analýzou píků $Rh 3d$ a $Sn 4d$. Po první depozici byl metodou *LEED* pozorován difrakční obrazec na obr. 5.1 a). Ten je velmi podobný tomu, který byl pozorován po depozici 0.65 ML Sn na povrch $Rh(111)$ v práci [111], ačkoli v našem případě byly dobře pozorovány pouze nejjasnější difrakční stopy. V práci [111] byla zkoumána struktura vrstev Sn na $Rh(111)$ s relativním pokrytím v rozmezí 0.45 – 0.65 ML metodami řádkovací tunelové mikroskopie (*STM*) a *LEED*. Kromě difrakčních stop substrátu, označených kroužkem, jsou patrné stopy pocházející z nesoudělné rekonstrukce podobné rekonstrukci $c(2 \times 4)$ ale „stlačené“ ve směru $[\bar{1} 10]$, jak je znázorněno na obr. 5.1 b). Podle výše zmíněné studie nastává kontrakce při pokrytích nad 0.5 ML, které odpovídá rekonstrukci $c(2 \times 4)$. Stupeň kontrakce se zvyšuje s rostoucím pokrytím a dosahuje maxima při hodnotě pokrytí 0.6 ML. Při další depozici Sn se ve druhé vrstvě začínají tvořit ostrůvky podél horních hran schodů. Autoři se nicméně zmiňují o nesouladu mezi množstvím Sn určeným z pozorování *STM* a z kalibrace Sn vypařovačla pomocí kmitajícího křemenného krystalu. Vysvětlují to mimo jiné vysokou mobilitou atomů Sn při pokrytích menších než 1 ML, což způsobilo, že část atomů Sn byla pro metodu *STM* neviditelná. Vede to k závěru, že interakce

deponované vrstvy Sn s Rh substrátem je slabá. Důsledkem je zanedbatelná preference adsorpční pozice pro Sn na Rh(111), což umožňuje zformování nesoudělné struktury s vyšší plošnou hustotou atomů Sn. V našem případě byl kompresní faktor spočítaný z polohy difrakčních stop 1.3 (vzhledem k $c(2 \times 4)$), což odpovídá pokrytí 0.65 ML. Můžeme tedy říci, že jsme dosáhli dokončení první vrstvy již po první depozici a množství deponovaného Sn bylo minimálně 0.65 ML.

Depoziční rychlost lze také pro srovnání odhadnout z intenzity píku Sn 3d nebo Sn 4d po první depozici, pokud použijeme jako referenci spektrum ideální povrchové slitiny s rekonstrukcí $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Ta byla popsána v [42] a zabývá se jí i část této kapitoly. Když vyjdeme ze známého pokrytí 0.33 ML Sn pro tuto rekonstrukci, získáme po 12 minutové depozici hodnoty pokrytí 0.62 (z intenzity píku Sn 3d, $h\nu = 625$ eV), 0.85 (Sn 4d, $h\nu = 405$ eV), 0.64 (Sn 4d, $h\nu = 133$ eV) a 0.68 ML (Sn 4d, $h\nu = 54$ eV). V případě uspořádaných povrchů můžou difrakční efekty znatelně ovlivnit měřenou intenzitu a výrazně tak zkreslit výše uvedený odhad. Jelikož však hodnoty získané ze spekter změřených při třech různých primárních energiích a tedy i kinetických energiích emitovaných elektronů ($E_K = 137, 109$ a 30 eV) jsou tak podobné, můžeme říct, že difrakce nemá v tomto případě na výsledky velký vliv. Jen ve čtvrtém případě ($h\nu = 405$ eV, $E_K = 381$ eV) je získaná hodnota poněkud vyšší. Při této kinetické energii už je vliv difrakce minimální, důvodem vyšší hodnoty je větší střední volná dráha elektronů s touto energií. To vede k zahrnutí emise z Sn v hlubších vrstvách do měřeného signálu. Je to zároveň další známka toho, že Sn je již po první depozici přítomen ve více než jedné vrstvě. Hodnoty pokrytí určené z fotoelektronových spekter jsou tedy nejspíš podhodnocené díky stínění signálu z hlubších vrstev. Ke stejnému závěru dojdeme, ať už uvažujeme růstový mód *Stranski – Krastanov*, ve kterém se po dokončení první vrstvy na ní vytvářejí 3-dimenzionální ostrůvky, nebo mód *Frank – van der Merwe*, kdy každá další vrstva začne růst až po dokončení té předchozí. Navíc i po vytvoření uspořádané slitiny nebyla koncentrace Sn pod povrchem úplně nulová. Později bude ještě ukázáno, že Sn částečně difunduje do Rh již za pokojové teploty, což dále zvyšuje podhodnocení určených hodnot množství napařeného Sn. Z předchozích úvah vyplývá, že množství deponovaného Sn bylo po první depozici o něco vyšší než

0.85 ML. Jelikož je hodnota 0.85 ML spodní odhad a přesné množství není pro účely této práce důležité, budeme pro jednoduchost v dalším textu i v obrázcích pro deponovaná množství používat označení 1, 2 a 6 ML.

Všimněme si teď změny ve spektru *Rh 3d* na obrázku 5.2 a), která nastala po depozici *Sn*. V případě čistého *Rh(111)* lze pík rozložit na dvě složky. Dominantní složka (v grafu označená B) na vazebné energii $E_B = 307.17$ eV přísluší emisi z objemových vrstev. Méně intenzivní složku (S) na nižší vazebné energii $E_B = 306.65$ eV tvoří emise z atomů v povrchové vrstvě [112,113]. Jejich relativní intenzita ve spektru je 59 % (B) a 41 % (S). Parametry jednotlivých komponent pro různá deponovaná množství jsou shrnuty v tabulce 5.1 a. Po depozici 1 ML *Sn* se pík *Rh 3d* posunul směrem k nižším vazebným energiím a jeho tvar se změnil. Ve spektru již nelze snadno rozeznat objemovou a povrchovou složku. Kdyby napařený *Sn* jednoduše pokryl povrch *Rh*, nezpůsobilo by to měřitelný posun objemového píku. Posun E_B vnitřních hladin atomů je totiž způsoben zejména změnou jeho nejbližšího chemického okolí [114], ke které by však v tomto případě došlo pouze u krajní vrstvy *Rh*. Mohlo by tedy dojít pouze k posunu hladin atomů z krajní *Rh* vrstvy, které by byly v kontaktu s atomy *Sn*, a tedy k posunu původně povrchové složky píku. Pokud spektrum po depozici 1 ML *Sn* nafitujeme pomocí dvou komponent, objemové a „krajní“ (v obr. označená I), přičemž objemové složce ponecháme stejné parametry jako v případě čistého povrchu, získáme pro relativní intenzity objemové a „krajní“ složky hodnoty 28 % a 72 %. Pro vazebnou energii „krajní“ složky získáme hodnotu 306.93 eV. Pokles relativní intenzity objemové složky je příliš velký na to, aby byl způsoben pouze difrakčními efekty. To nutí k závěru, že *Sn* difundoval pod povrch, kde se smísil s *Rh* atomy. Tyto atomy pak ve spektru vytvořily pík na $E_B = 306.93$ eV. Atomy *Rh* neovlivněné interakcí s *Sn* se tak nacházely ve větší hloubce a to způsobilo pozorovaný pokles relativní intenzity objemového píku. Po depozici 2 ML *Sn* byl metodou LEED pozorován pouze difúzní rozptyl, difrakční efekty se tedy na tomto neuspořádaném povrchu nemohly výrazněji projevit. Přesto po této depozici relativní intenzita objemové komponenty dále klesla na 21 %, potvrzujíc tak promísení *Sn* a *Rh* atomů. Asymetrie píku se po depozici *Sn* snížila, což je v souladu souhlasí se snížením hustoty stavů na *Fermiho*

mezi ve slitině pozorované po depozici Sn ve valenčním pásu na obrázcích 5.3 a 5.4 a také ve slitině vytvořené ohřevem popsané v následující části.

Nyní obraťme pozornost ke spektrům Sn 4d po depozici 1, 2 a 6 ML na obr. 5.2 b) změřeným s primární energií $h\nu = 133$ eV. Dublet Sn 4d po první depozici má viditelně asymetrický tvar a je rozšířen směrem k vyšším vazebným energiím. K dosažení rozumné shody s naměřenými daty je při fitování potřeba použít dva dublety, jejichž poloha se liší o 0.27 eV. Jsou na vazebné energii 23.85 and 24.12 eV a jejich relativní intenzita je 77% a 23 %. Parametry píků jsou uvedeny v tabulce 5.1 b). Ze spektra Sn 4d po první depozici změřeného s $h\nu = 405$ eV byly získány hodnoty intenzit 61 % a 39 %. Jelikož primární energie 405 eV má v tomto případě vyšší informační hloubku, pík na 24.12 eV přísluší zřejmě emisi z hlubších vrstev, kde je Sn v nějaké formě slitiny smíchán s atomy Rh. Hodnota E_B měřená na referenční Sn fólii byla 23.88 eV, tedy prakticky stejná jako u první komponenty. To ukazuje na její původ z povrchové vrstvy, kde Sn není ovlivněn interakcí s Rh. Jak bude ukázáno později, vazebná energie píku Sn 4d po vytvoření vícevrstvé slitiny ohřevem vrstvy Sn o tloušťce 6 ML byla $E_B = 24.05$ eV, byl tedy posunut také k vyšším hodnotám E_B . To, že o něco méně, je nejspíš dáno hlavně tím, že koncentrace Sn a Rh se v obou případech liší a že v případě ohřevu 6 ML Sn/Rh(111) byla koncentrace Sn různá v různé hloubce a k píku Sn 4d tak přispívaly atomy s různým chemickým okolím od převahy Sn na povrchu až po převahu Rh ve vyšších hloubkách, což vedlo k širšímu píku s maximem mezi čistým Sn a Sn ve vícevrstvé slitině.

Pokud je nám známo, systém Sn/Rh(111) nebyl zatím pomocí fotoelektronové spektroskopie s vysokým rozlišením studován, ale získané výsledky můžeme srovnat s výsledky studie Sn na Ni(111) [115] který podobně jako Sn/Rh(111) vytváří při ohřevu povrchovou slitinu s rekonstrukcí $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. V ní autoři uvádějí hodnotu $E_B = 23.73$ eV pro atomy Sn adsorbovaných na pozicích *three-fold hollow* i pro Sn v povrchové slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Podobné výsledky uvádí i další práce zabývající se stejným systémem [116], v níž byla navíc vyšší hodnota E_B (23.97 ± 0.03 eV) pozorována i pro vrstvy s tloušťkou několika ML. V našem případě je hodnota E_B obou komponent asi o 0.1 eV vyšší. Pro komponentu na nižší E_B je to v souladu se

slabší interakcí Sn a Rh [42,111] ve srovnání s Ni [116]. Vyšší hodnota E_B druhé komponenty v našem případě je navíc způsobena i tím, že je spojena s emisí z Sn ve slitině na rozhraní Rh a Sn.

Po depozici 2 ML a 6 ML Sn byl metodou LEED pozorován pouze difúzní rozptyl, nebyly vidět ani difrakční stopy substrátu. Spektrum po depozici 2 ML Sn na obr. 5.2 můžeme opět nafitovat pomocí dvou složek, nyní na vazebných energiích 23.87 eV a 24.10 eV s relativními intenzitami 56% a 44%. To znamená, že se zvýšila

Tabulka 5.1 a. Parametry objemové (B) a povrchové (S) komponenty nebo komponenty rozhraní (I) píku Rh $3d_{5/2}$ po depozici dvou různých množství Sn. Spektra byla měřena s primární energií 405 eV. E_B – vazebná energie komponenty, relativní intenzita – podíl intenzity příslušné komponenty a celkové intenzity píku, L_w – Lorentzovská pološířka, G_w – Gaussovská pološířka, α - parametr asymetrie.

	E_B [eV]		relativní intenzita		L_w [eV]	G_w [eV]	$\alpha, \alpha(I)$
	B	S (I)	B	S (I)			
<i>Rh(111)</i>	307.17	306.65	0.59	0.41	0.30	0.30	0.18
1 ML Sn	307.17	306.93	0.28	0.72	0.27 (I)	0.38 (I)	0.11 (I)
2 ML Sn	307.17	306.97	0.21	0.79	0.20 (I)	0.46 (I)	0.06 (I)

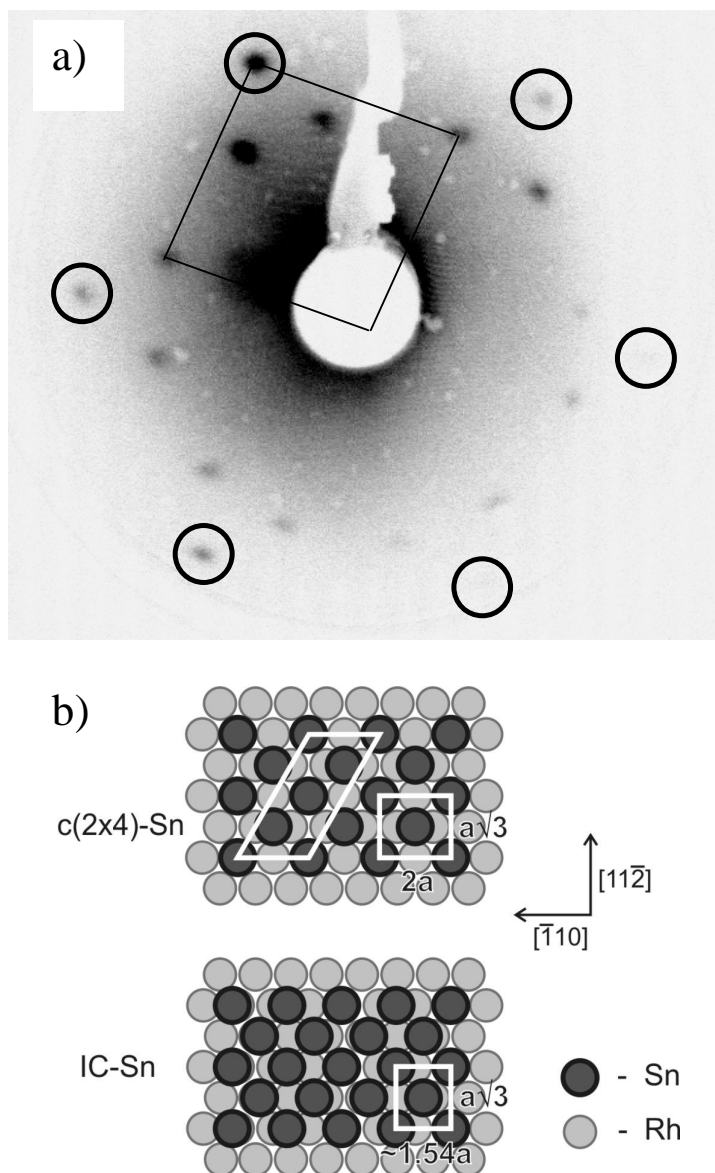
Tabulka 5.1 b. Parametry komponent Sn $4d$ měřených po depozici různých množství Sn s primární energií 133 eV. Pro popis jednotlivých sloupců viz tab. 5.1 a.

	E_B [eV]		relativní intenzita		L_w [eV]	G_w [eV]	α
	1. pík	2. pík	1. pík	2. pík			
1 ML Sn	23.85	24.12	0.77	0.23	0.23	0.21	0.08
2 ML Sn	23.87	24.10	0.56	0.44	0.18	0.30	0.11
6 ML Sn	23.94	---	1	---	0.16	0.34	0.12

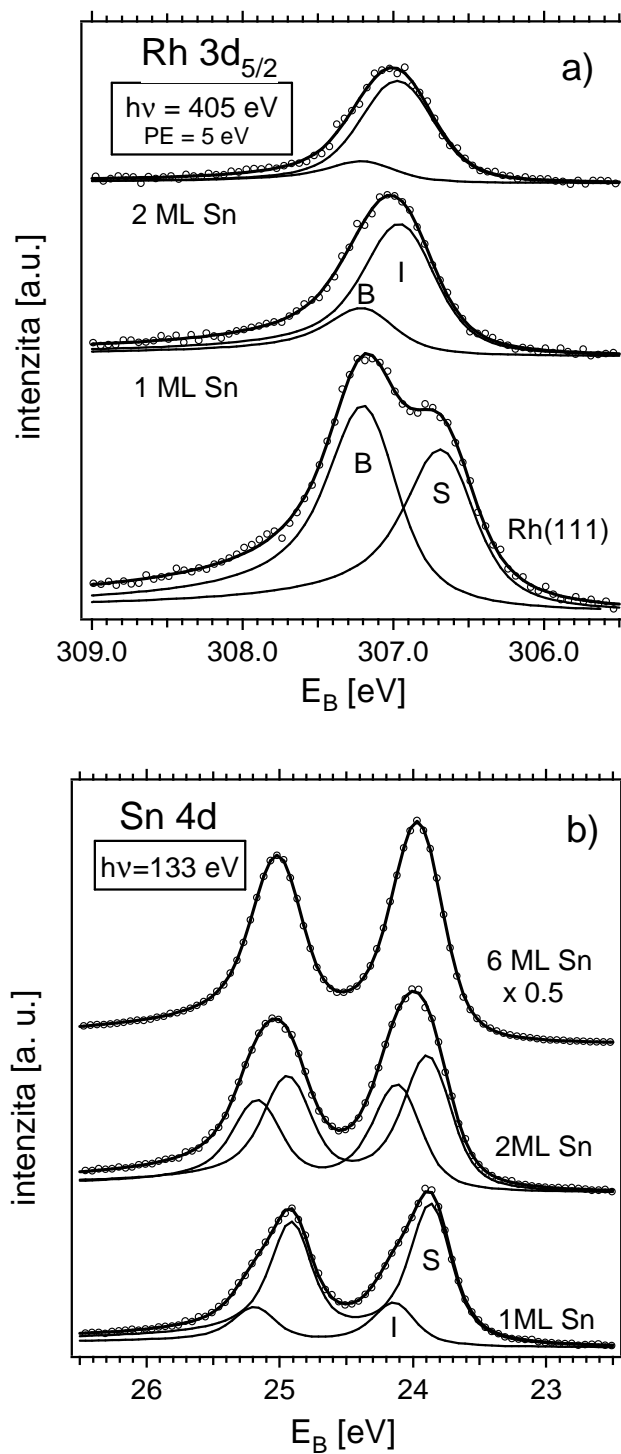
relativní intenzita složky na vyšší E_B , která byla po první depozici přisouzena zejména Sn ve slitině. Po druhé depozici však již dekompozice spektra na dvě komponenty není tak jednoznačná. Při použití dvou komponent je jejich gaussovská

pološířka vyšší než po první depozici, což ukazuje na přítomnost dalších složek s velmi podobnou polohou ve spektru. Téměř stejně dobré shody s experimentálními daty lze dosáhnout i s použitím pouze jednoho dubletu s vyšší pološířkou na $E_B = 23.97$ eV. To je velmi blízko hodnotě získané po depozici 6 ML Sn (23.94 eV) a přesně to odpovídá hodnotě pro vrstvu Sn o tloušťce 3 ML a více uvedenou v práci [116]. Spektrum po depozici 6 ML Sn bylo nafitováno pomocí jediného dubletu, protože zde již nebylo možné rozlišit jednotlivé komponenty. Vyšší gaussosvská pološířka však opět ukazuje na smíchání příspěvků Sn s různou mírou interakce s Rh. Tento jediný pík pak v sobě zahrnuje emisi z atomů Sn od povrchu, kde není ovlivněn interakcí s Rh, až po hlubší vrstvy, kde je naopak ve slitině s Rh.

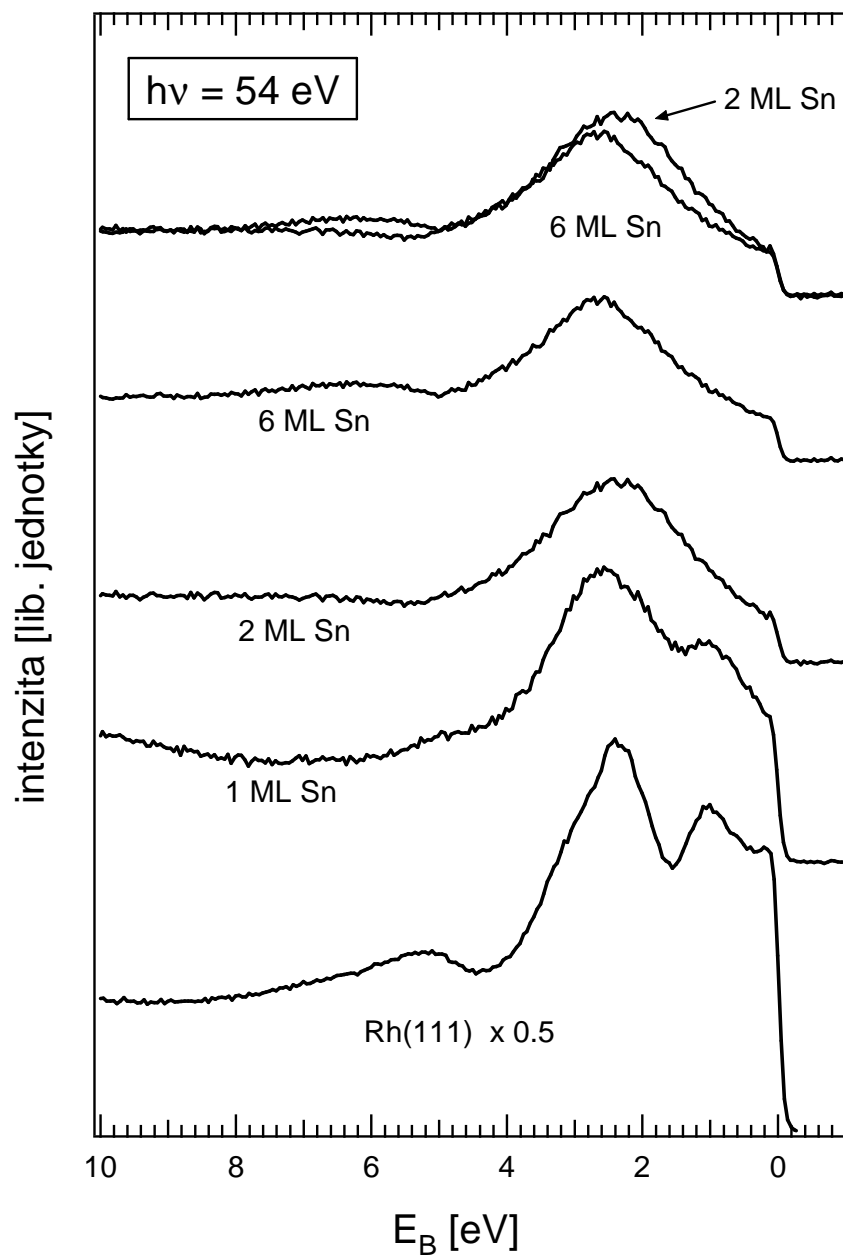
Spektra valenčního pásu změřená s $h\nu = 54$ eV jsou na obr. 5.3. Spektrum čistého Rh(111) bylo na obrázku vynásobeno faktorem 0.5. Po depozici Sn byl signál z Rh utlumen, přičemž mezi spektry po depozici 2 a 6 ML Sn již není velký rozdíl. Spektra valenčního pásu měřená s $h\nu = 133$ eV na obr. 5.4 přináší podobnou informaci. Jen po první depozici se objevil pík na ~ 0.65 eV, který není přítomen ve spektru čistého Rh ani potom ve spektrech po dalších depozicích, kde je signál z Rh prakticky zcela utlumen. Ten pravděpodobně přísluší emisi ze slitiny na rozhraní deponované vrstvy a substrátu.



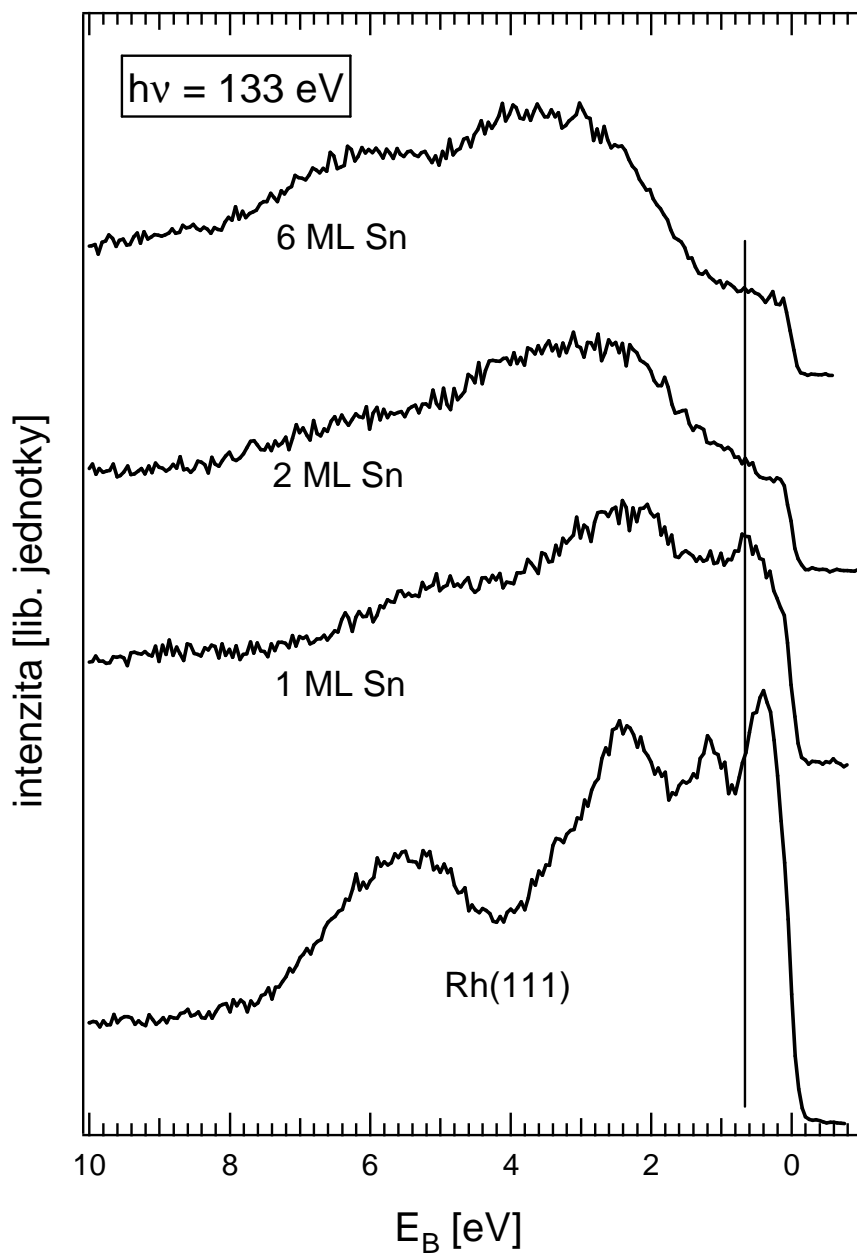
Obrázek 5.1: (a) – difrakce LEED po 12-minutové depozici Sn na Rh(111). V obrázku je vyznačena reciproká rombová elementární buňka. Kroužky jsou označeny difrakční stopy substrátu. (b) – strukturní model povrchu Sn/Rh(111) s rekonstrukcí C(2×4) – Sn a nesoudělné rekonstrukce IC–Sn. Převzato z práce [111].



Obrázek 5.2: a) – pík Rh 3d_{5/2} pro různá deponovaná množství Sn. B, S a I značí objemovou a povrchovou složku a složku slitiny na rozhraní mezi Rh a Sn, b) – spektrum Sn 4d s povrchovou složkou (S) a složkou příslušející slitině.



Obrázek 5.3: Valenční pás měřený s primární energií 54 eV pro různá deponovaná množství Sn.

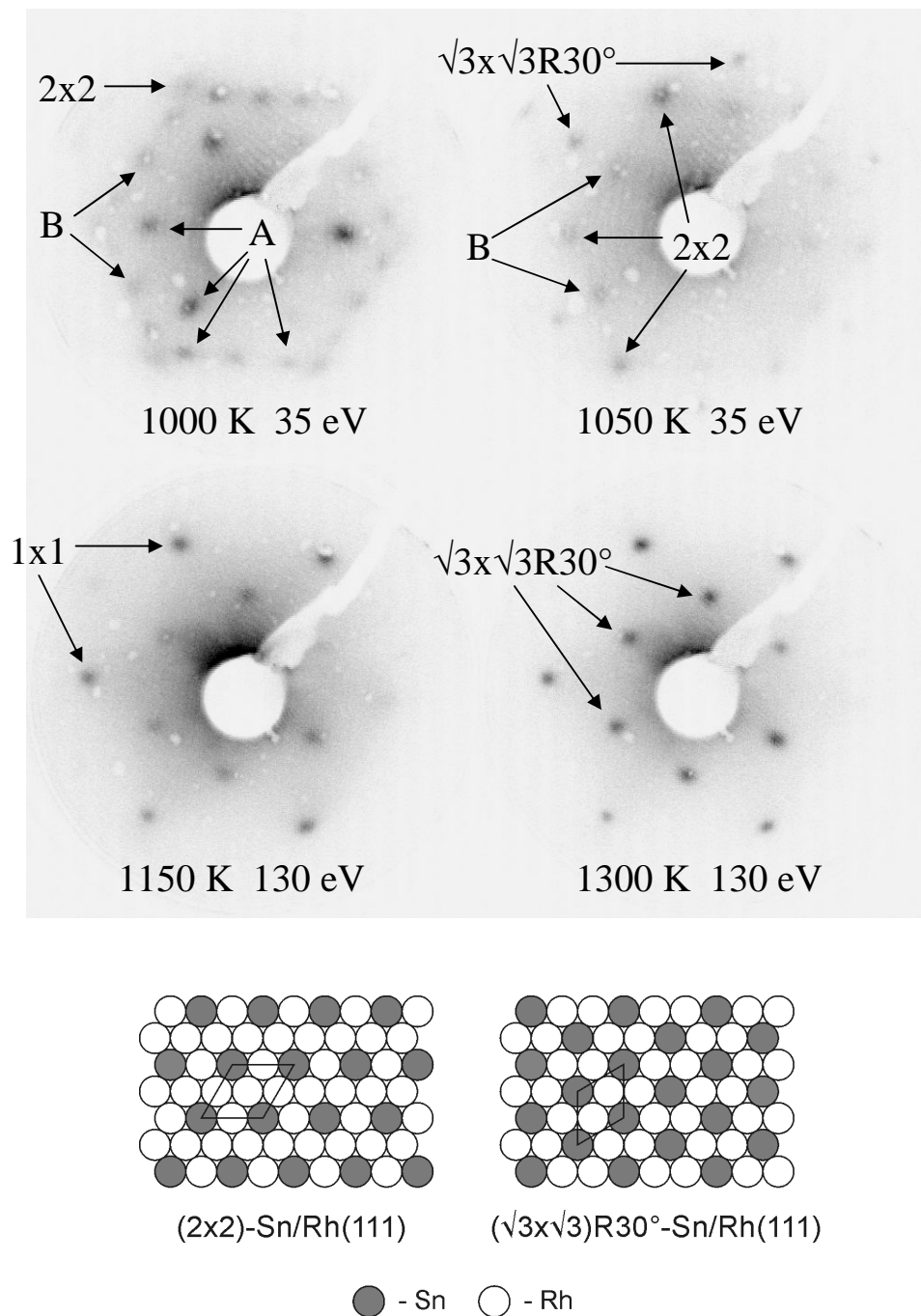


Obrázek 5.4: Valenční pás vzorku s různým deponovaným množstvím Sn změřený s primární energií 133 eV. Svislá čára na $E_B = 0.65$ eV ukazuje pozici píku charakteristického pro slitinu na rozhraní Sn a Rh.

5.4 Tvorba slitiny Sn-Rh(111)

V rámci této práce byla také zkoumána tvorba slitiny pro dvě různá množství deponovaného Sn. Konkrétně šlo o hodnoty 1 ML a 6 ML. V prvním případě byl pomocí metody LEED získán stejný difrakční obraz jako na obr. 5.1 v předchozí části, zatímco v druhém byl pozorován pouze difúzní rozptyl značící neuspořádaný růst Sn vrstvy. V předchozí části, zabývající se depozicí a růstem Sn vrstvy, bylo ukázáno, že k částečné difúzi Sn do substrátu dochází již po depozici za pokojové teploty. Povrchová vrstva po depozici je však tvořena pouze atomy Sn a není proto z hlediska interakce s CO a O₂ nijak zajímavá. Skutečně, na vzorku po depozici jak 1 ML tak 6 ML Sn nebyla po expozici CO ani O₂ za pokojové teploty pozorována žádná adsorpce. Po depozici 6 ML Sn byl vzorek podroben postupným ohřevům začínajícím na 700 K s krokem 50 K, první ohřev po dobu 15 min., každý další potom 10 min.

Pozorování LEED po prvním ohřevu ukázalo velmi difúzní rozptyl se sotva znatelnými neostrými stopami (2×2). Jejich intenzita i ostrost při dalších ohřevech rostla, zároveň se však objevily stopy, příslušející dalším rekonstrukcím, v obr. 5.4 označené A a B, viditelné pouze při použití nízkých energií elektronů. Stopy označené jako A nemusí nutně patřit jedné rekonstrukci, ale objevily se a zmizely při stejné teplotě. Poloha těchto stop neodpovídá žádné soudělné rekonstrukci. Přesné parametry nešlo kvůli nedostatečné kvalitě difrakčního obrazce (nečistoty na stínítku, nízká intenzita a neurčitý tvar difrakčních stop) určit, jsou však pravděpodobně způsobeny ostrůvky Sn na povrchu částečně uspořádané slitiny Rh₃Sn s povrchovou symetrií (2×2). To zároveň vysvětluje i neostrost a nízkou intenzitu stop (2×2). Neostré stopy (1×1) patřící substrátu se objevily až po ohřevu na 1000 K. Stopy rekonstrukce (√3×√3)R30° byly pozorovány až po ohřevu na 1050 K, kdy naopak zmizely stopy rekonstrukce A. Stopy rekonstrukcí (2×2) a B vymizely až po ohřevu na 1150 K, kdy obrazec LEED sestával už pouze ze stop rekonstrukce (√3×√3)R30°. Ty nezmizely ani při dalších ohřevech až do teploty 1300 K, včetně. naopak se postupně staly ostřejšími a klesala intenzita difúzního pozadí.



Obrázek 5.5: Difrakční obrazce LEED po ohřevu na vybrané teploty. Stopy označené jako A nemusí nutně patřit jedné rekonstrukci, ale objevily se a zmizely při stejné teplotě. Strukturální modely ukazují rekonstrukce (2x2) a ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° s vyznačenými elementárními buňkami.

Zároveň s pozorováním metodou *LEED* byl vzorek zkoumán i pomocí *SRPES*. Kromě čistého substrátu a vzorku po depozici *Sn* byla *SRPE* spektra během postupného ohřevu měřena po každé změně difrakčního obrazce. Konkrétně to bylo po ohřevech na 800, 1000, 1150 a 1300 K. Ohřev na 1000 K však nezpůsobil prakticky žádné změny ve spektrech, která proto nejsou v obrázcích uvedena. Na obrázku 5.6 jsou vyneseny intenzity píku *Sn 4d* a *Rh 3d* během ohřevu a poměr *Sn/Rh* z nich spočítaný. Intenzita píku *Rh 3d* se už po ohřevu na 800 K dostala na 80 % intenzity čistého *Rh* a při dalších ohřevech rostla jen minimálně (83.5 % po posl. ohřevu). Narozdíl od toho intenzita *Sn 4d* píku klesla z hodnoty 65 % (po ohřevu na 800 K) na 32 % po posledním ohřevu. Vysvětlení lze nalézt ve změně stechiometrie slitiny v povrchové vrstvě, kterou ukázalo již zmíněné pozorování metodou *LEED*, a ve vrstvách pod ní. V počátcích ohřevu byla na povrchu slitina se stechiometrií *Rh₃Sn* s difrakčními stopami rekonstrukce (2×2) a *Sn* byl přítomen v několika vrstvách. Po vytvoření povrchové slitiny s rekonstrukcí $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pak měla povrchová vrstva stechiometrii *Rh₂Sn* a tedy vyšší koncentraci *Sn* atomů, ale výrazně klesla koncentrace *Sn* pod povrchem. Tato představa je v souladu i s výsledky práce [42] a stejné chování pozorovali i autoři studie slitiny analogického systému *Sn/Pd(111)* [85].

Pík *Sn 4d* na obr. 5.7 se po ohřevu na 800 K posunul z $E_B = 23.93$ eV na 24.03 eV. Po ohřevu na 1150 K, kdy difrakce *LEED* ukázala uspořádanou slitinu s rekonstrukcí $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, došlo k posunu zpět k nižší E_B , na 23.89 eV. Zároveň se změnil i jeho tvar a opět bylo třeba použít k jeho nafitování dva dublety (na 23.87 eV a 24.08 eV), pro *Sn* v povrchové a podpovrchové vrstvě. Po ohřevu na 1300 K podpovrchová komponenta ze spektra zmizí a pík *Sn 4d* je tvořen pouze jednou komponentou na 23.85 eV. Celková pološířka píku přitom klesne na 0.30 eV. To ukazuje, že *Sn* je přítomen pouze v jednom stavu – v první vrstvě – a *Sn* z hlubších vrstev se rozptýlil v objemu krystalu. To souhlasí s výsledky metody *LEED*, která po tomto ohřevu ukázala nejlépe uspořádanou rekonstrukci $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Pík *Rh 3d* na obr. 5.8 se po ohřevu na 800 K posunul na nižší E_B (306.64 eV). Pokračoval tak v trendu, který začal již po depozici *Sn*, což odpovídá pokračování difúze a vytvoření slitiny o tloušťce několika vrstev. Na teplotě 1150 K je vidět částečný posun píku *Rh 3d* zpět a opět lze ve spektru odhalit dvě komponenty,

povrchovou a objemovou, ovšem posunuté ve srovnání s čistým $Rh(111)$ na nižší E_B (306.55 eV a 307.00 eV) vlivem interakce s Sn , který je stále přítomný i pod povrchem. Ohřev na 1300 K způsobil další slabý posun a objemový pík se vrátil na hodnotu E_B (307.18 eV), která je jen o málo nižší, než u čistého $Rh(111)$ (307.22 eV). Povrchová komponenta (306.64 eV) stále vykazuje nezanedbatelný posun -0.07 eV díky vyšší koncentraci atomů Sn v povrchové vrstvě, ohřev tedy způsobil vyšší posun u objemové složky. Zároveň se zvýšil poměr objemového píku k povrchovému. Obojí vede k závěru, že koncentrace Sn v povrchové vrstvě se ohřevem na 1300 K již příliš neměnila, zatímco Sn z podpovrchových vrstev difundoval do objemu krystalu. Vytvořila se tedy 2-dimenzionální slitina ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ s atomy Sn prakticky pouze v povrchové vrstvě. Intenzita objemové složky po posledním ohřevu dosáhla 93 % hodnoty na čistém $Rh(111)$, zatímco povrchová jen 66 %, protože 1/3 atomů Rh v první vrstvě nahradily atomy Sn .

Změny ve valenčním pásu, měřeném s primární energií 54 eV a 133 eV, během ohřevu dokumentuje obr. 5.9 a) a b). Po depozici 6 ML Sn byl na spektru změřeného při $h\nu = 54$ eV (na obr. vynásobeného 4 \times) signál z Rh zcela zastíněn. Na spektru po ohřevu na 800 K došlo ke zvýšení intenzity v rozmezí 0 – 3 eV, jak v povrchových vrstvách přibylo atomů Rh . Spektrum je ale velmi odlišné jak od spektra čistého Rh tak od spektra vrstvy Sn o tloušťce 6 ML a má jediný dominantní pík na E_B 1.35 eV. To je způsobeno rehybridizací orbitalů Rh ($4d$) \rightarrow ($5s$, $5p$) podobné té v systémech $Zn/Pt(111)$, $Cu/Pt(111)$, a $Sn/Pt(111)$ a k lokalizaci Rh $4d$ elektronů do bimetalické vazby s Sn [117-120]. Po dalších ohřevech na vyšší teploty, kdy koncentrace Sn v povrchových vrstvách klesala, se tvar valenčního pásu víc přiblížil k čistému $Rh(111)$, ale stále se trochu lišil, jak je vidět ze srovnání se svislými čarami, které označují polohu hlavních píků v čistém $Rh(111)$. Spektra valenčního pásu změřená s $h\nu = 133$ eV na obr. 5.9 b) ukazují podobný vývoj. Svislé čáry na něm označují píky charakteristické pro čisté Rh . Po ohřevu na 800 K je nejvýraznější strukturou pík na 2 eV. Po vytvoření uspořádané povrchové slitiny je ve spektru jediný výrazný pík na 0.7 eV narozdíl od dvou píků na 0.4 eV a 1.1 eV v případě $Rh(111)$. Dalším rozdílem je i méně výrazný pík na 3.1 eV. Těžiště (*centroid*) valenčního pásu se však nijak neposunulo, celkově tedy nedošlo

k významnému přesunu elektronové hustoty k vyšším ani k nižším hodnotám E_B , který byl pozorován na systémech $Sn/Pd(110)$, a $Sn/Ni(111)$ [86,115].

Tabulka 5.2. Porovnání parametrů objemové (B) a povrchové (S) komponenty $Rh\ 3d_{5/2}$ povrchové slitiny $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ pro různá počáteční množství Sn ($h\nu = 405$ eV). Relativní intenzita: podíl intenzity příslušné komponenty a celkové intenzity píku. E_B – vazebná energie, L_w - lorentzovská pološířka, G_w - gaussovská pološířka, α - asymetrie. Spektrum pro slitinu 6 ML Sn – 1300 K bylo měřeno s průletovou energií analyzátoru $PE = 10$ eV, ostatní dvě s $PE = 5$ eV.

	E_B [eV]		relativní intenzita		L_w [eV]	G_w [eV]	α
	B	S	B	S			
$Rh(111)$	307.17	306.65	0.59	0.41	0.30	0.30	0.18
6 ML Sn 1300 K	307.10	306.56	0.69	0.31	0.32	0.43	0.17
1 ML Sn 1220 K	307.12	306.56	0.63	0.37	0.35	0.28	0.19

Autoři již zmiňované práce [42] uvádějí pro deponované množství Sn 2 ML jako teplotu, potřebnou pro vytvoření koexistujících domén rekonstrukcí (2×2) a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, 750 K. Po ohřevu na 850 K pak pozorovali už jen rekonstrukci $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Vyšší teplota potřebná k vytvoření uspořádaných struktur je v našem případě důsledkem vyššího deponovaného množství Sn . I po vytvoření vícevrstvé slitiny Rh_3Sn zbylo pravděpodobně na povrchu dostatečné množství Sn ve formě ostrůvků, stabilizované vrstvou slitiny pod nimi, která bránila další difúzi. Teprve po ohřevu na vyšší teplotu, kdy došlo k „rozkladu“ vícevrstvé slitiny a masivní difúzi Sn do objemu krystalu, mohly přebytečné atomy Sn také difundovat a došlo k vytvoření povrchové slitiny $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ s povrchovou stechiometrií Rh_2Sn . Autoři výše zmíněné studie ani po depozici a ohřevu 2 ML Sn nepozorovali jiné stopy než (2×2) a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. To lze přičíst tomu, že i v našem případě byly dostatečně viditelné jen při malých energiích elektronů (25 - 50 eV), kde difrakci nezastínil difúzní rozptyl, navíc studie [42] se o výsledcích *LEED* zmiňuje pouze slovně bez uvedení příslušných difrakčních obrazců. Tuto interpretaci potvrzují i výsledky *SRPES*.

Výrazný pokles intenzity Sn a zároveň nárůst intenzity Rh po prvním ohřevu je důsledkem difúze a tvoření slitiny. Zastavení poklesu intenzity Rh a setrvalý pokles intenzity Sn při dalších ohřevech dokonale souhlasí s představou vícevrstvé slitiny Rh_3Sn a její přeměny ve 2-dimenzionální povrchovou slitinu Rh_2Sn při dosažení vyšších teplot, kdy se Sn z hlubších vrstev zároveň dále rozpouští v objemu krystalu. Tuto představu podporují i výsledky XPD uvedené v [42] a stejný efekt byl pozorován při tvorbě povrchové slitiny $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-Sn/Pt}(111)$ i $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-Sn/Pd}(111)$ [85].

Kromě studia slitiny vzniklé po depozici 6 ML Sn byly získány také doplňující výsledky ze slitiny připravené depozicí 1 ML Sn a ohřevem na 1220 K a 1320 K po dobu 10 minut. První teplota byla vybrána ze dvou důvodů. Za prvé, na základě výsledků získaných po depozici 6 ML Sn , popsaných výše, kde došlo k vytvoření dobře definované slitiny mezi teplotami 1150 K a 1300 K. Za druhé bylo bráno v úvahu, že se teplota, při které dojde k vytvoření ideální struktury $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, s rostoucím množstvím deponovaného Sn zvyšuje. To bylo prokázáno jak v [42], tak v práci zabývající se analogickým systémem $Sn/Ni(111)$ [115]. Proto byl vzorek s počátečním množstvím Sn 1 ML podroben ohřevu na teplotu 1220 K, která leží přibližně uprostřed mezi dvěma výše zmíněnými teplotami. Tato teplota byla skutečně pro vytvoření velmi dobře definované slitiny s rekonstrukcí $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ dostatečná, což ukázala jak fotoelektronová spektra $Sn\ 4d$ prezentovaná v pravém grafu na obr. 5.7, tak difrakční obraz získaný metodou *LEED* na obr. 5.10 a). Na něm jsou vidět ostré difrakční stopy odpovídající struktuře $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

Spektrum $Sn\ 4d$ po ohřevu na 1220 K na obr. 5.7 ukazuje velmi úzký a symetrický dublet $Sn\ 4d$, podobně jako po vytvoření dobře definované povrchové slitiny po depozici 6 ML Sn . Jeho intenzita byla o něco nižší (viz obr.5.6), což je dáno menší koncentrací Sn v podpovrchových vrstvách danou nižším počátečním množstvím deponovaného Sn . Ukazuje to na přítomnost pouze jednoho „druhu“ atomů Sn a v kombinaci s výsledky *LEED* to svědčí o vysokém stupni uspořádání povrchu do dvou-dimenzionální slitiny.

Spektrum $Rh\ 3d_{5/2}$ po ohřevu 1 ML Sn na 1220 K je prakticky stejné jako v případě 6 ML Sn – 1300 K. Malý rozdíl je v poloze a poměru objemové a

povrchové komponenty, protože v případě 1 ML Sn – 1220 K je nižší koncentrace Sn pod povrchem. Proto je i EB objemové komponenty bližší k hodnotě na čistém Rh(111).

Difrakční obrazec LEED získaný po ohřevu 1 ML Sn/Rh(111) na 1320 K je na obr. 5.10 b). Z ostrých difrakčních stop rekonstrukce $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ zůstaly pouze neztetelné rozštěpené stopy a difúzní pozadí. To dokládá, že uspořádanost povrchu se ohřevem výrazně snížila.

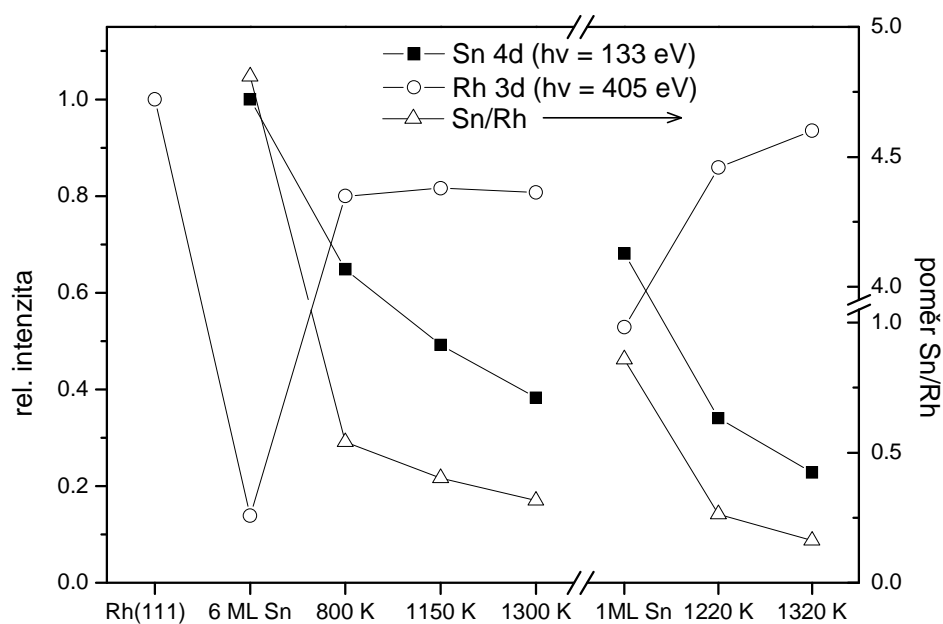
Pološířka píku Sn 4d po ohřevu na 1320 K vzrostla z 0.29 eV na 0.33 eV, což je v souladu s předpokladem difúze části Sn do hlubších vrstev. Jeho intenzita získaná integrací spektra změřeného při primární energii fotonů 133 eV přitom klesla o 32 %, jak je vidět z obr. 5.11, kde jsou vyneseny změny intenzit píku Sn 4d změřené s různou energií primárních fotonů. Ze spekter změřených při energiích 54 eV a 405 eV a spektra Sn 3d s energií 625 eV byl získán pokles o 41 %, 21 % a 27 %. Jelikož k poklesu došlo pro všechny čtyři použité primární energie a tedy různé kinetické energie ($E_k = 30, 108, 141$ a 384 eV), není zřejmě způsoben difrakčními efekty. Získaný pokles je nejnižší pro energii fotonů 405 eV ($E_k = 384$ eV), u které lze očekávat nejmenší vliv fotoelektronové difrakce na intenzitu. Tento relativně malý pokles znamená, že většina atomů zůstala v povrchové vrstvě nebo těsně pod povrchem. Spočítejme pro porovnání pokles intenzity píku Sn 4d při úplné difúzi atomů Sn do podpovrchových vrstev. Nejnižší pokles by v takovém případě nastal, kdyby všechny atomy přešly hned do první podpovrchové atomární vrstvy a byly by tedy kryté jedinou atomární vrstvou tvořenou výlučně atomy Rh. Geometrická struktura povrchové vrstvy by přítomností Sn pod těsně povrchem byla stále ovlivněna a mohlo by to v principu způsobit i pozorovaný obrazec LEED. Je však nutno podotknout, že jde o velmi nepravděpodobný scénář, uvažíme-li silnou difúzi Sn z podpovrchových vrstev do objemu při předešlých ohřevech. Přesto se pokusme odhadnout pokles intenzity Sn 4d, ke kterému by v takovém případě došlo. Pro útlum fotoemisního signálu vycházejícího z hloubky d lze použít vzorec

$$I_a = I_{a0} \cdot e^{-\frac{d}{\lambda_i(E_k)}} \quad (5.3),$$

získaný jednouchou úpravou rovnice (5.1), v němž I_a a I_{a0} je měřená intenzita píku a před a po difúzi z povrchu do hloubky d , λ_i je neelastická střední volná dráha v materiálu i a E_K je kinetická energie detekovaných fotoelektronů. Střední volná dráha elektronů s kinetickou energií 108 eV a 380 eV v Rh , vypočtená podle vztahu uvedeného v [121], je rovna 4.1 Å, resp. 7.18 Å. Hloubka d je v případě difúze právě do druhé atomární vrstvy přibližně rovna vzdálenosti rovin (111) v monokrystalu Rh , tj. 2.2 Å. Po dosazení do vztahu (5.3) získáme pro pokles intenzity při použité primární energii 133 eV resp. 405 eV hodnoty 42 %, resp. 26 %. Tedy vyšší pokles, než byl naměřen (32 % a 21 %). To naznačuje, že některé atomy Sn zůstaly po ohřevu na 1320 K v povrchové vrstvě.

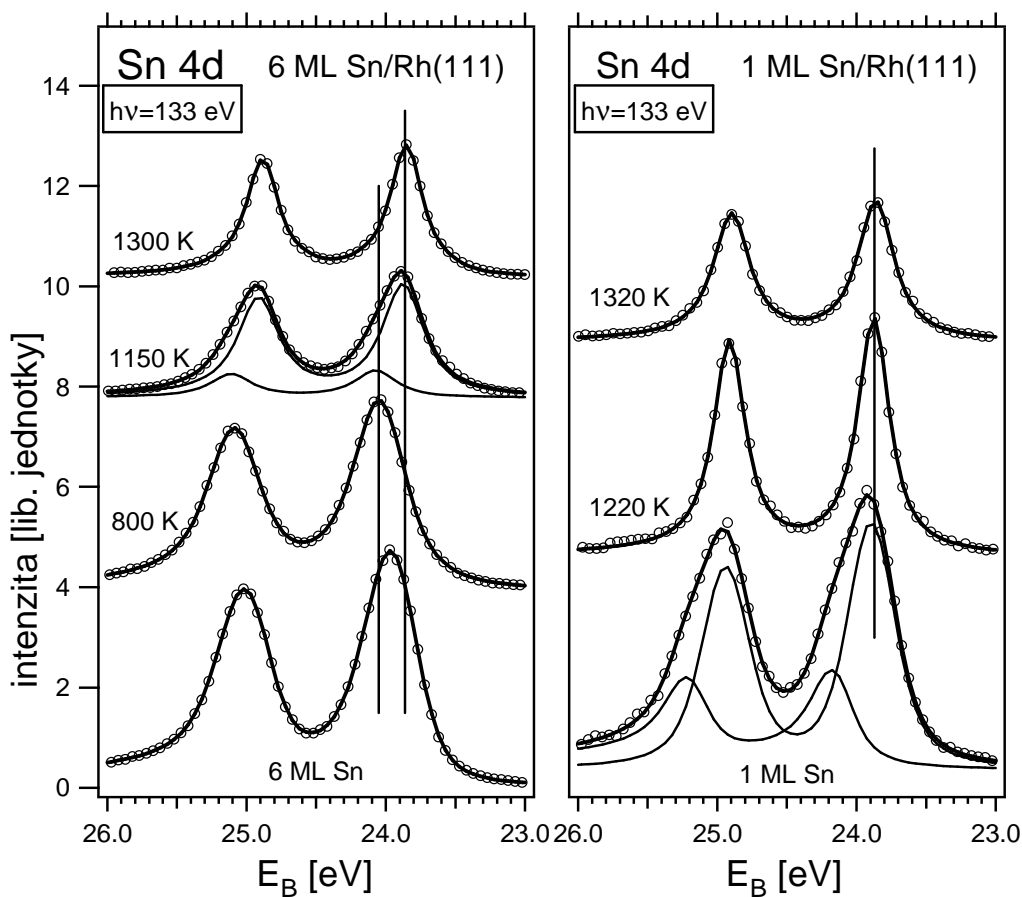
Rovnice použitá pro výpočet neelastické střední volné dráhy [121] také platí pouze přibližně, navíc v našem případě lze očekávat další odchylku³. Pouze na základě měřených změn intenzity Sn tedy nelze zcela vyloučit, že po ohřevu na 1320 K na povrchu vzorku zbyly pouze atomy Rh . V takovém případě by však Sn difundoval hlavně do druhé vrstvy (těsně pod povrch), kde stále ovlivňoval geometrickou strukturu povrchu natolik, že se to projevilo na elektronové difrakci (viz obr. 5.10 b). Kromě argumentů doteď uvedených není tato možnost v souladu s poznatky o adsorpci CO a O_2 na tomto povrchu, které budou prezentované v následujících částech. Ohřev na 1320 K tedy narušil dokonalou strukturu slitiny a

³Střední volná dráha elektronu v látce je dána především jeho interakcí s valenčními elektrony, popř. s elektrony z mělkých vnitřních hladin. Elektronická struktura a rozložení elektronové hustoty jsou však na povrchu odlišné od objemových, z důvodu přerušování symetrie krystalu. S tím je spojená i relaxace povrchu, která mění mezirovinné vzdálenosti v prvních vrstvách. U $Rh(111)$ bylo experimentálně zjištěno snížení mezirovinné vzdálenosti pro první 2 roviny v rozmezí 1-3 % [122-124]. Geometrická i elektronová struktura povrchu by v našem případě navíc byla ovlivněna přítomností atomů Sn ve 2. vrstvě. Proto není jasné, nakolik má objemová mezirovinná vzdálenost 2.2 Å skutečně význam tloušťky stínící vrstvy v případě jediné (povrchové) vrstvy.

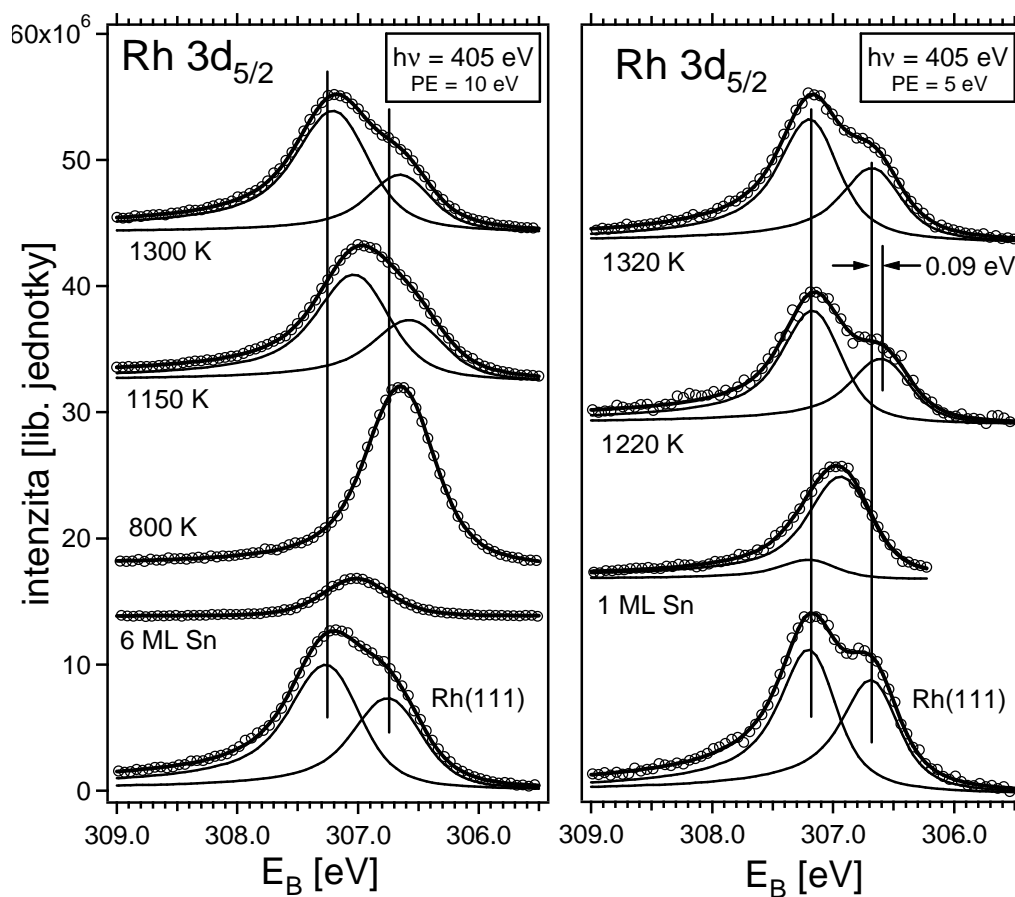


Obrázek 5.6: Vývoj relativní intenzity píku Rh 3d a Sn 4d (změřených při $h\nu = 405$ eV a $h\nu = 133$ eV) a z nich určeného poměru Sn/Rh. Hodnoty jsou vztaženy u Rh 3d k intenzitě na čistém Rh(111) a u Sn 4d k intenzitě po depozici 6 ML Sn.

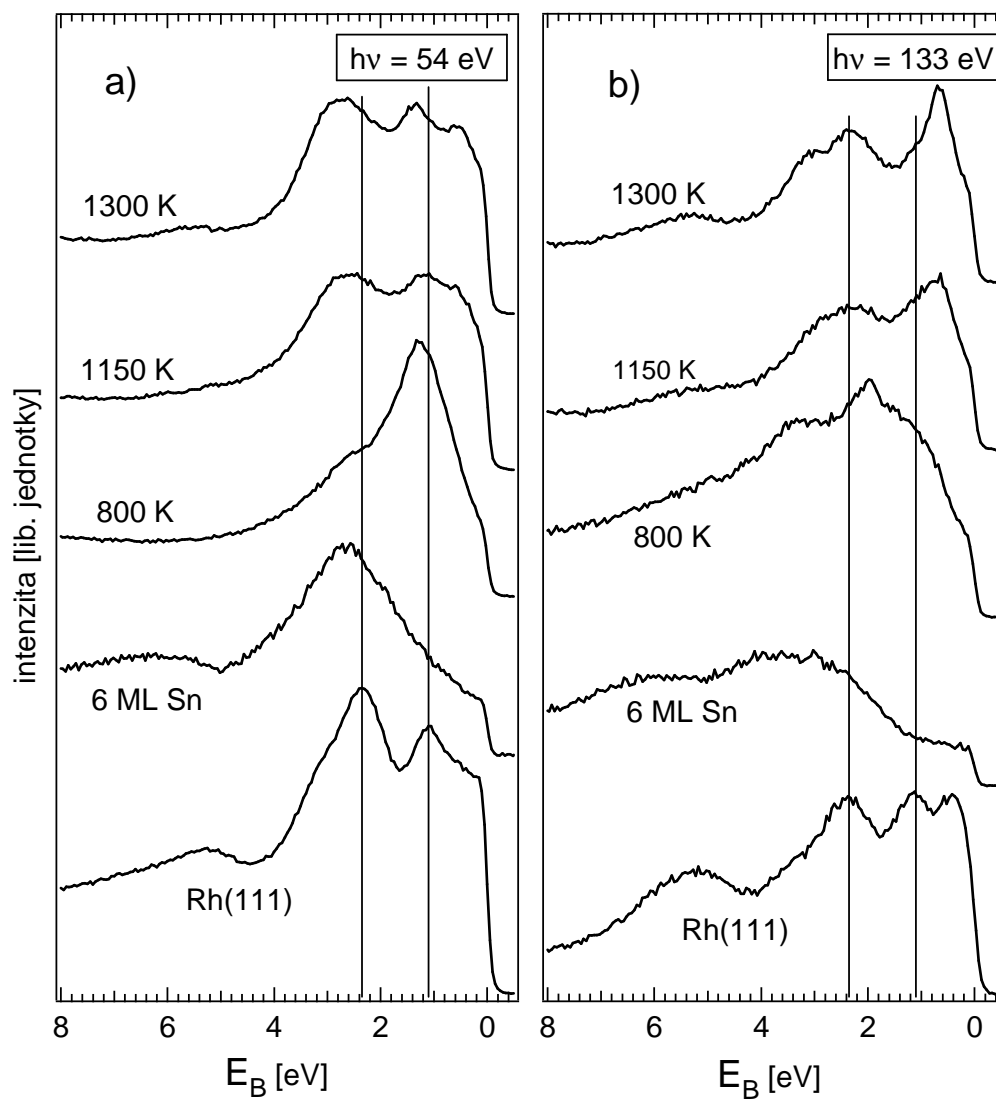
snížil koncentraci Sn v povrchové vrstvě díky jeho další difúzi do objemu krystalu nebo desorpci z povrchu. Značná část atomů Sn však stále zůstala v první povrchové vrstvě.



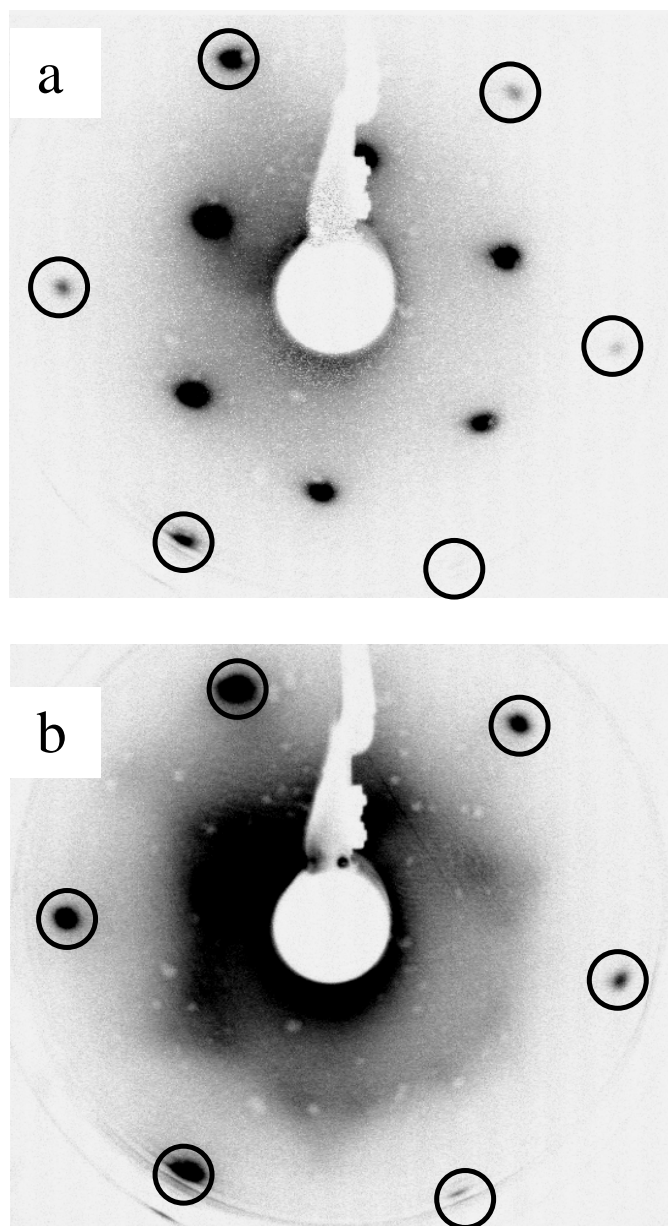
Obrázek 5.7: Pík Sn 4d po depozici 6 ML Sn na Rh(111) a ohřevu na 800, 1150 a 1300 K. Naměřená data jsou zobrazena jako kroužky, souvislá čára je výsledkem fitu. Spektrum po ohřevu na 1150 K bylo nafitováno s použitím dvou komponent – podrobnosti v textu. Svislé čáry označují polohu píku ve vícevrstvé a povrchové slitině.



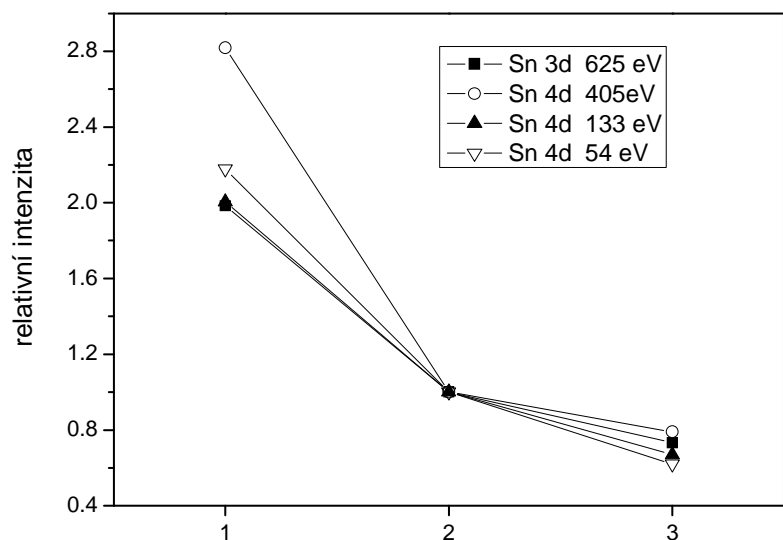
Obrázek 5.8: Detail spektra – pík $Rh\ 3d_{5/2}$ – změřeného s primární energií 405 eV. a) Odspodu: referenční spektrum čistého monokrystalu $Rh(111)$, spektrum po depozici 6 ML Sn za pokojové teploty, po ohřevu na 800, 1150 a 1300 K. b) spektrum čistého monokrystalu $Rh(111)$, spektrum po depozici 1 ML Sn při pokojové teplotě, po ohřevu na 1220 K (vytvoření rekonstrukce $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$) a po ohřevu na 1320 K. Svislé čáry v obou obrázcích ukazují polohy objemového a povrchového píku čistého $Rh(111)$.



Obrázek 5.9: Změny ve valenčním pásu po depozici 6 ML Sn na Rh(111) a během postupného ohřevu. Jsou srovnána spektra po stejných experimentálních krocích měřená s primární energií 54 eV a 133 eV. Svislé čáry ukazují polohu hlavních píků čistého monokrystalu Rh(111).



Obrázek 5.10: Difrakční obrazce získané metodou LEED s primární energií 82 eV ze slitiny Sn/Rh(111), *a* – povrchová slitina $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ po 10-ti minutovém ohřevu na 1220 K, *b* – po stejně dlouhém následném ohřevu na 1320 K. Kroužky jsou označeny difrakční stopy rekonstrukce (1×1) příslušející substrátu.



Obrázek 5.11: Vývoj relativní intenzity píku Sn 3d a Sn 4d. Hodnoty jsou vztaženy k intenzitě příslušného píku při dané primární energii v uspořádané povrchové slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ po ohřevu na 1220 K. Experimentální kroky: 1 – po depozici 1 ML Sn, 2 – po ohřevu na 1220 K, 3 – po ohřevu na 1320 K.

5.5 Adsorpce CO na Sn/Rh(111)

Adsorpce CO na čistém Rh(111) byla již podrobně studována řadou experimentálních i teoretických metod, jejichž přehled lze nalézt např. v publikacích [125] a [126]. CO na tomto povrchu adsorbuje na všech typech pozic s vysokou symetrií – *on-top*, *fcc-hollow*, *hcp-hollow* a *bridge* (obr. 5.16) – a jejich relativní obsazenost se mění s teplotou a pokrytím CO. Při nízkých pokrytích (θ_{CO} do 0.33) jsou obsazeny pouze pozice *on-top*, na nichž je adsorpční energie nejvyšší, a dochází postupně k uspořádání adsorbované vrstvy do struktury (2×2) – CO a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ – CO. Při pokrytích mezi 0.33 a 0.75 je na povrchu přítomna i rekonstrukce (2×2) – 2CO s jednou molekulou na pozici *on-top* a jednou na pozici *hollow*. Při pokrytích nad 0.5 jsou obsazovány i pozice *bridge* a to na úkor pozic *hollow*. Publikované výsledky nejsou zcela zajedno ohledně adsorpce na *bridge* pozicích, nejspíše k ní

však dochází na hranicích domén [108,126,127]. Při saturačním pokrytí (0.75 ML) jsou v elementární povrchové buňce struktury $(2 \times 2) - 3CO$ molekuly CO rovnoměrně rozděleny mezi *on-top*, *fcc-hollow* a *hcp-hollow* pozice. Studie metodami *TPD* a *RAIS* i výpočty metodami *DFT* [126] ukázaly, že při nízkých teplotách (v jejich případě to bylo 123 K), kde je difúze omezená, můžou v buňce $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ struktury adsorbovat 2 molekuly CO . Také získali trochu vyšší hodnotu saturačního pokrytí (0.78), stejně jako autoři některých dalších prací [128,129]. Je na místě podotknout, že saturační pokrytí $\theta_{CO} = 0.75$ lze pozorovat pouze při držení vzorku v atmosféře CO [130,131]. Bez CO atmosféry při pokojové teplotě (RT) bylo pomocí metody *HRPES* pozorováno pokrytí 0.61 [130] a nedávne výsledky získané metodou *TPD* ukázaly, že při pokrytí 0.64 ML začíná desorpce už při teplotách < 250 K [126]. Při RT bez udržování tlaku CO v aparatuře je tedy nejvyšší dosažitelné pokrytí CO 0.61 ML. Přitom jsou na povrchu přítomny buňky $(2 \times 2) - 2CO$ a $(2 \times 2) - 3CO$ v poměru slabě přesahujícím 1 [130, 132, 133].

Ukazuje se, že vazebná energie píků $C 1s$ a $O 1s$ je dobrým ukazatelem adsorpční pozice molekuly a to nejen na povrchu Rh [113,130,134-136]. Navíc je vazebná energie těchto komponent jen velmi slabě ovlivněna interakcí se sousedními adsorbovanými molekulami (atomy) [133,130,137], a to i v případě silně elektropozitivních (K) [138] nebo elektronegativních (O) [133] prvků – je tedy téměř nezávislá na pokrytí. Autoři uvedených studií zjistili, že vzájemná interakce koadsorbovaných molekul, ať už stejných nebo různých, způsobí posun maximálně 100 meV zatímco rozdíl mezi E_B ($C 1s$) pro CO na *on-top* a *hollow* pozici je 0.75 eV. Poloha píku ve spektru je proto určena výlučně adsorpční pozicí, na které je molekula (atom) vázána. Díky dostatečnému rozlišení metody *SRPES* lze ve spektru spolehlivě odlišit píky příslušející emisi z různých adsorpčních pozic. Ani při nejlepším v současnosti dosažitelném experimentálním rozlišení však nelze ve fotoelektronovém spektru rozlišit *fcc-hollow* a *hcp-hollow* komponentu a E_B komponenty *bridge* se od *hollow* liší jen o 170 meV [108]. V našich experimentálních podmínkách nebylo možné spolehlivě rozlišit *bridge* a *hollow* komponenty, pouze komponentu *on-top* od ostatních. V dalším textu proto bude, až

na místa, kde se přímo diskutuje adsorpce na *bridge* pozicích, označení *hollow* používáno pro komponentu zahrnující adsorpci na pozicích *hollow* i *bridge*.

5.5.1 Určení referenčního pokrytí CO na Rh(111)

Spektrum po adsorpci na čistém Rh(111), použité pro kalibraci relativního pokrytí CO, je uvedeno na obrázku 5.17 dole. Jsou na něm vidět dva hlavní píky na $E_B = 285.99$ eV a 285.35 eV, příslušející adsorpci na *on-top* resp. *hollow* a *bridge* pozicích [113,130]. Parametry fitu jsou uvedeny v tabulce 5.3. Hodnoty lorentzovské šířky (L_w) a asymetrie α byly použity stejné pro obě komponenty. Jelikož autoři předchozí studie s lepším experimentálním rozlišením [130] získali také stejnou hodnotu pro L_w a α , je toto omezení oprávněné. Navíc, naše hodnoty L_w (0.11) a α (0.14) jsou velmi blízké hodnotám publikovaným v [130] (0.14, resp. 0.12) a gaussovská pološířka (G_w) komponenty *hollow* byla v našem případě o 50 meV vyšší, stejně jako v práci [130]. Vazebná energie obou komponent je také výborné shodě s dříve publikovanými hodnotami [130,108]. Malý rozdíl v hodnotách L_w a α může být způsoben použitím rozdílného pozadí, autoři studie [130] se však o něm nezmiňují. Také pak přítomností slabých komponent atomárního uhlíku vzniklého disociací v našem případě (podrobněji dále v textu). Ty zasahují do komponenty *hollow* na straně směrem k nižším vazebným energiím, což snižuje přesnost určení hodnoty L_w . Malé změny hodnot L_w ani α však nemají vliv na polohu ani intenzitu komponent získanou pomocí fitovací procedury.

Relativní intenzita komponent *on-top* a *hollow* byla 53 % a 47 %. Poměr intenzit *on-top* a *hollow* komponenty se kvůli difrakci mění s použitou primární energií [113,130]. Pro hodnotu 405 eV, použitou v této práci, je však emise z CO na *hollow* pozicích posílena vůči emisi z pozic *on-top* asi o 10 %. To změnilo relativní intenzitu *on-top* a *hollow* komponenty jen málo (55 % a 45 % po korekci). Relativní intenzity píky C 1s uvedené v grafech i v dalším textu jsou přesto korigovány s ohledem na tuto skutečnost. Na spektru C 1s je vidět slabé píky na ~ 284.1 eV a 283.3 eV. Ty patří atomárnímu C, vzniklému disociací CO na poruchách a hranách atomárních schodů [66-70]. Vazebná energie elektronů C 1s atomárního uhlíku je nižší pro pozice s vyšším koordinačním číslem kvůli vyšší elektronové hustotě

obklopující atom [139]. Pro CO to bylo navrženo na základě experimentálních výsledků [108] a později potvrzeno teoretickými výpočty [137]. Můžeme tedy připsat komponentu na 284.1 eV adsorpci na *hollow* pozicích na atomárních terasách (s koordinačním číslem 3) a komponentu na 283.3 eV adsorpci na atomárních schodech (s koordinačním č. 4), případně dalších defektech. Metoda *LEED* ukázala současnou přítomnost rekonstrukcí $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a (2×2) . Difrakční stopy (2×2) byly slabé a velmi neostré. Taková kombinace difrakčních obrazců nebyla dosud po adsorpci CO na $Rh(111)$ pozorována. Byla však pozorována při současné adsorpci CO a K při malých hodnotách relativního pokrytí K [138]. V našem případě je příčinou nejspíš přítomnost atomárního uhlíku vzniklého disociací CO . Adsorpční energie C , O a CO na jimi preferovaných pozicích jsou ve vztahu $E_{ads}(C) > E_{ads}(O) > E_{ads}(CO)$ s výraznými odstupy [140]. Pro molekulu CO je rozdíl mezi adsorpční energií na nejvýhodnější a nejméně výhodné pozici ~ 0.1 eV. Atomy C i O naopak pro adsorpci silně upřednostňují pozice *hollow* vůči *on-top* (rozdíl je ~ 1 eV v případě O a ~ 2 eV v případě C). Adsorpční energie na pozicích *hollow* je u O nepatrně vyšší pro pozici *fcc-hollow* (o cca. 0.1 eV), u atomů C je to obráceně a rozdíl je větší (~ 0.4 eV). Proto to budou atomy C a po nich O , které budou diktovat obsazení adsorpčních pozic v případě ko-adsorpce. Pro systém $CO + O$ to bylo prokázáno také experimentálně [126,132,133]. Pozorovaný obrazec *LEED* $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ je spojen s doménami, které obsahují pouze molekuly CO . Buňky (2×2) naopak mohou mimo CO na *on-top* pozicích obsahovat i CO , C nebo O na pozicích *hollow*. Tato nepravidelnost přispěla ke snížení intenzity a ostrosti stop rekonstrukce (2×2) . Bez disociace po adsorpci při RT poměr intenzit *on-top/hollow* dosahuje hodnoty ~ 1.5 [130]. V našem případě je roven 1.23, bylo tedy zvýšeno relativní obsazení pozic *hollow*. Důvodem je pravděpodobně adsorpce na pozicích *bridge* na hranicích domén, která je v našem případě zahrnuta do komponenty *hollow*. Pokud k intenzitě komponenty CO *hollow* připočteme navíc i intenzitu píku atomárního C a O , které jsou rovněž na pozicích *hollow*, dostaneme poměr *on-top/hollow* 0.87. Za předpokladu celkového pokrytí CO $\theta_{CO} = 0.61$ to dává hodnoty parciálních pokrytí CO na pozicích *on-top* a *hollow* $\theta_t = 0.26$, $\theta_h = 0.21$ (bez zahrnutí atomů C a O). Tyto hodnoty byly použity v textu pro kalibraci θ_{CO} na slitině.

5.5.2 Adsorpce CO na Sn/Rh(111)

Adsorpce CO byla v této práci zkoumána na povrchu vzniklém depozicí 6 ML Sn a následným ohřevem na různou teplotu, na uspořádané slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ vzniklé ohřevem 1 ML Sn na 1220 K i na „narušené“ slitině vzniklé ohřevem předchozí na 1320 K, kdy došlo ke snížení koncentrace Sn v povrchové vrstvě (viz část zabývající se tvorbou slitiny). Povrch byl při všech adsorpcích exponován 10 L CO (Langmuir, $L = 1\times 10^{-6}$ Torr.s) při pokojové teplotě. Na obr. 5.12 a 5.13 jsou spektra C 1s po adsorpci CO na slitině vzniklé ohřevem 1 ML i 6 ML Sn na různou teplotu spolu se spektrem po adsorpci na čistém Rh(111). Na povrchu bezprostředně po depozici jak 6 ML tak 1 ML nebyla pozorována žádná adsorpce CO. Během ohřevů došlo k postupnému zvýšení adsorpční kapacity povrchu. Z přítomnosti pouze jednoho píku na obr. 5.12 je navíc vidět, že na vzorku 6 ML Sn/Rh(111) po všech fázích ohřevu adsorbuje CO pouze na jednom typu adsorpčních pozic. Množství adsorbovaného CO s teplotou ohřevu (a tedy koncentrací Rh v povrchové vrstvě) roste. Poloha píku C 1s ukazuje, že CO adsorbuje na pozici *on-top*, je ale posunuta o ~ 0.2 eV vůči *on-top* píku u čistého Rh(111). To je důsledkem změny chemického okolí adsorbované molekuly CO (nahrazení 3 Rh atomů atomy Sn). Ta je spojena se změnou elektronové hustoty ve vodivostním pásu, $d \rightarrow sp$ hybridizací a přesunem náboje. Sn má méně valenčních elektronů než Rh (4 oproti 9) a mají *sp* charakter na rozdíl od *d* elektronů Rh, které u Rh(111) „vyčnívají“ nad povrch v podobě nenasycených vazeb. Na slitině je tedy snížena hustota elektronů v okolí atomu C, což má za následek zvýšení vazebné energie C 1s. K posunu může přispět i odpudivá Van der Waalsovou sílu mezi Sn a CO, kterou vysvětlují blokování adsorpčních pozic autoři studie analogického systému Sn/Ni(111) [84]. Ta se projeví, pokud je jejich vzdálenost menší než součet jejich Van der Waalsových poloměrů. Výsledkem je posun CO dále od povrchu a tedy do oblasti nižší elektronové hustoty. Současně s tím klesne síla vazby Rh-CO. Změna E_B C 1s je však malá, což je v souladu s relativně slabou elektronickou interakcí a hybridizací ve slitině, kterou

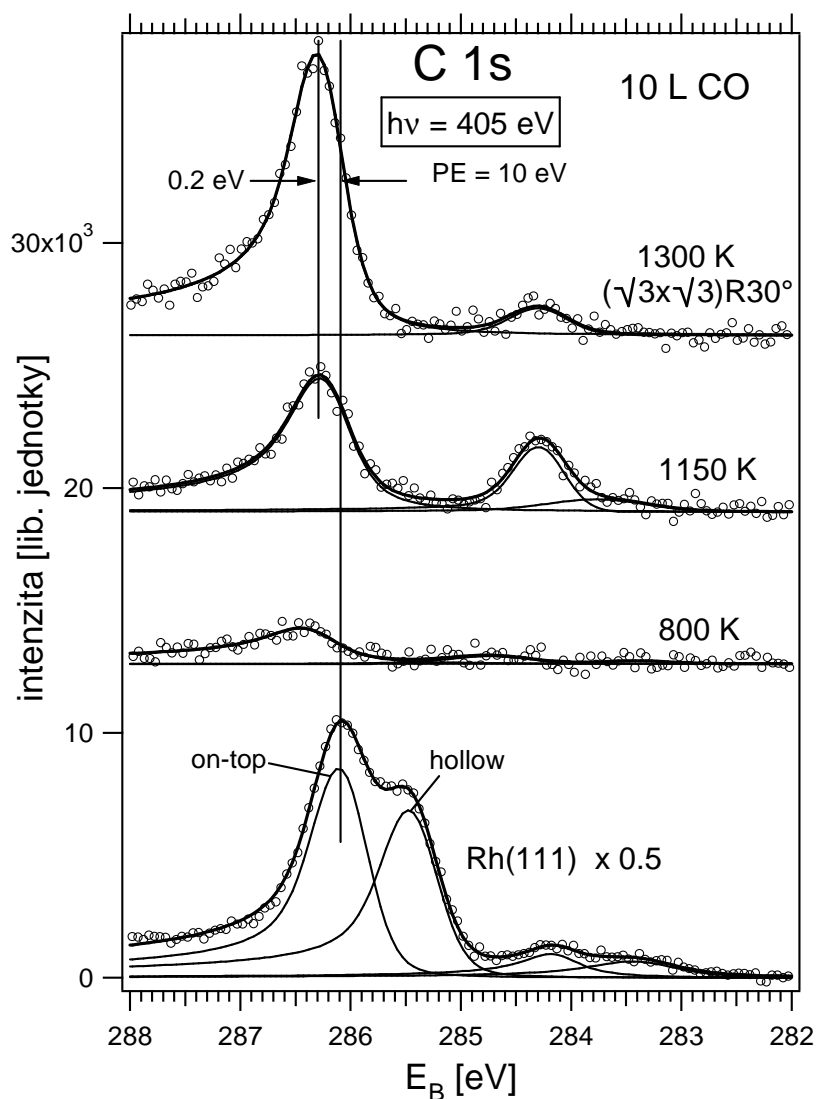
ukázala spektra valenčního pásu v části zabývající se tvorbou slitiny. Závěry učiněné ze spekter $C 1s$ jsou v souladu se změnami ve spektrech $O 1s$ na obr. 5.14.

Absence adsorpce na *hollow* pozicích slitiny je pochopitelná, když si uvědomíme, že u všech těchto pozic je jeden z původních atomů Rh nahrazen atomem Sn . Zajímavější je, že Sn brání i adsorpci na pozicích *bridge*, které jsou přítomné i na slitině, a v textu se k tomu ještě vrátíme.

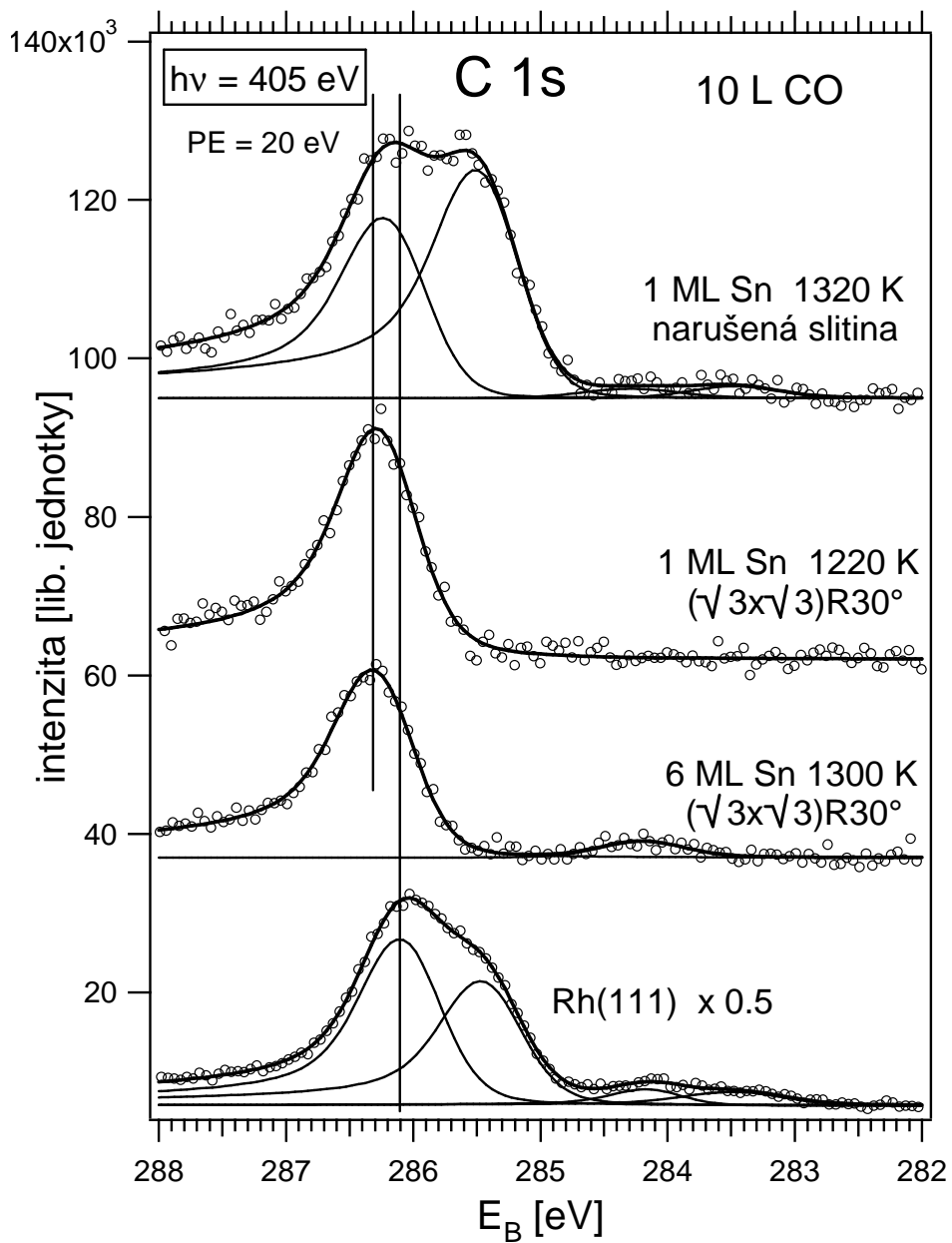
Množství adsorbovaného CO na povrchu připraveném ohřevem na různou teplotu je v grafu na obr. 5.15. Jsou v něm porovnány hodnoty získané z intenzit píků $C 1s$ a $O 1s$ vztažené k množství CO na čistém $Rh(111)$. Hodnoty získané z intenzit píků $C 1s$ a $O 1s$ se liší. Jeden důvod může být ten, že chyba v určení plochy píku integrací byla v případě spektra $O 1s$ vyšší kvůli nižší intenzitě a problematickému tvaru odečítaného pozadí. Obecně byl poměr signál/šum lepší u spekter $C 1s$, hodnoty z nich získané mají proto lepší výpovědní hodnotu. Druhým důvodem pak může být odlišný vliv fotoelektronové difrakce na intenzitu píků $C 1s$ a $O 1s$. Po ohřevu na 1300 K dosáhla adsorpční kapacita získaná ze spektra $C 1s$ 33 % ($\theta_{CO} = \theta_i = 0.16$) celkové adsorpční kapacity čistého $Rh(111)$. Zvlášť pro adsorpci na *on-top* pozicích je to 60 %. Jelikož jsou molekuly CO jen na *on-top* pozicích, přicházejí v úvahu uspořádání vrstvy CO uvedená v obrázku 5.16 vpravo. Pozorování metodou *LEED* po adsorpci na slitině však neukázalo žádnou strukturu mimo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, bylo pozorováno jen slabé zvýšení difúzního pozadí. To vylučuje přítomnost dobře uspořádané vrstvy adsorbátu s jinou periodicitou než jakou má povrch slitiny ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$). Můžeme proto vyloučit hypotetickou strukturu $(6 \times 6) - 6 CO$ z obr. 5.16, která by pokrytím odpovídala ($\theta_{CO} = \theta_i = 0.167$). To je i v souladu se zkušeností, že mezimolekulové působení ve vrstvě adsorbátu (podílející se na uspořádání vrstvy) je jen krátkého dosahu a při nízkých pokrytích se neuplatní. Uspořádání $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ se také jeví nepravděpodobným, protože pro něj je $\theta_i = 0.33$. To se příliš liší od hodnoty pokrytí určené z intenzity píku $C 1s$ i $O 1s$ (0.16, resp. 0.18) i s přihlédnutím k možné chybě.

Vliv difrakce na intenzitu $C 1s$ na slitině může být teoreticky jiný než na čistém Rh . Rozdíl však bude malý ze dvou důvodů: (1) na $Rh(111)$ i v případě tak rozdílných lokálních adsorpčních geometrií jako jsou *hollow* a *on-top* je rozdíl

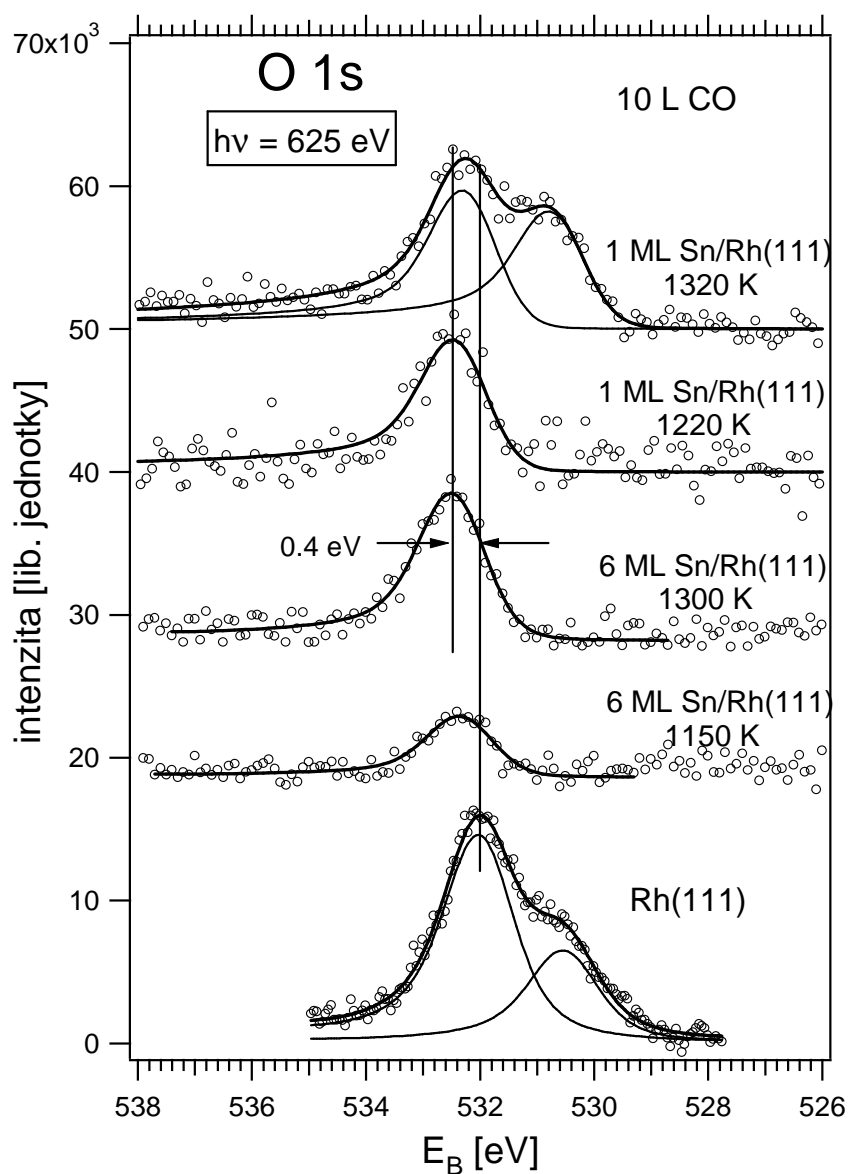
měřené intenzity způsobené difrakčními efekty při použité energii fotonů jen 10 %, (2) změna adsorpční energie a s ní související oslabení vazby C-O indikované změnou odlehlosti hladin 4σ a 5σ ve valenčním pásu (viz tabulku 5.4 níže) jsou na povrchové slitině malé, adsorpční geometrie je tedy nejspíš velmi podobná té na čistém Rh(111). Pro ověření rozdílného vlivu difrakce na intenzitu *on-top* komponenty píku C 1s na slitině a čistém Rh byla provedena simulace v programu



Obrázek 5.12: Pík C 1s po adsorpci CO na povrchu 6 ML Sn/Rh(111) vystaveném ohřevu na různě vysokou teplotu. Pro srovnání je uvedeno i spektrum po adsorpci na čistý povrch Rh(111), vynásobené faktorem 0.5.



Obrázek 5.13: Pík C 1s po adsorpci CO na povrchu 1 ML Sn/Rh(111) vystaveném ohřevu na 1220 K a 1320 K. Pro srovnání je uvedeno i spektrum po adsorpci na povrchové slitině vzniklé ohřevem 6 ML silné vrstvy Sn a spektrum po adsorpci na čistý povrch Rh(111), vynásobené faktorem 0.5.

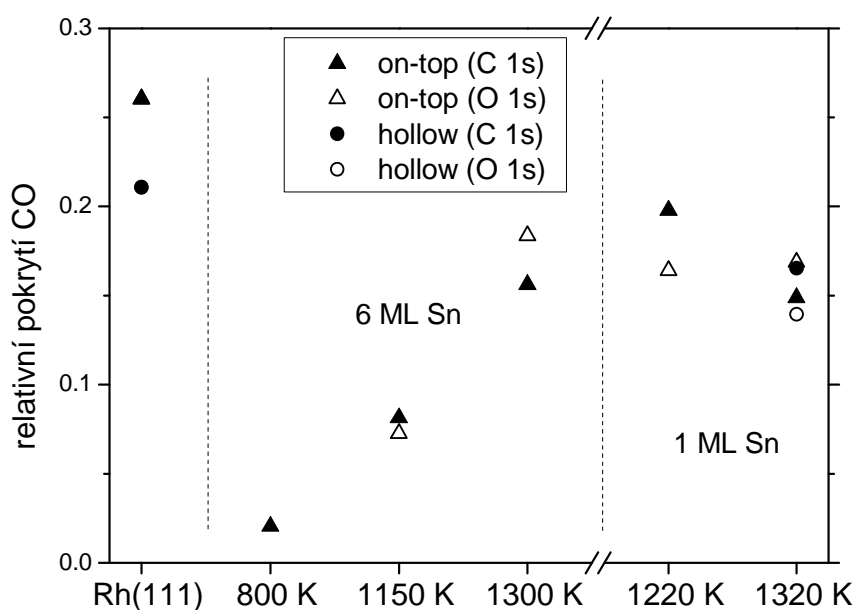


Obrázek 5.14: Pík O 1s po adsorpci 10 L CO na čistém povrchu Rh(111) a povrchu 6 ML Sn/Rh(111) vystaveném ohřevu na 800, 1150 a 1300 K.

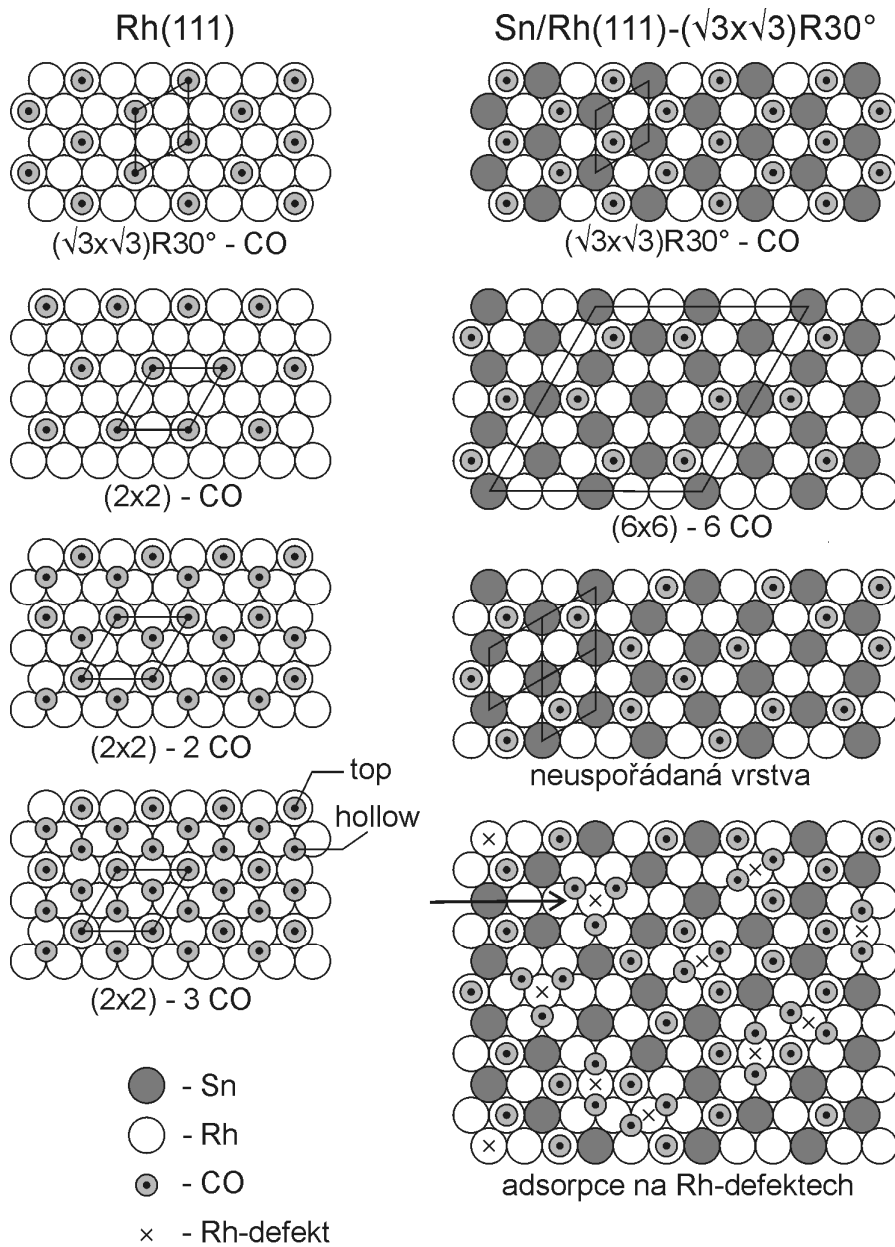
EDAC [141]. Pro simulaci byl použit parabolický klastr (podrobnosti lze nalézt v [141]) obsahující 505 atomů zobrazený na obr. 5.17. Do geometrie povrchu byla zahrnuta i relaxace prvních tří povrchových rovin převzatá ze studie metodou LEED

[142] a posun Sn atomů ve směru kolmém na povrch ze studie [42]. Vzdálenost $Rh-C$ a $C-O$ byla převzata rovněž z [142]. Výsledek simulace ukázal na slitině naopak zvýšení intenzity píku $C\ 1s$ vlivem difrakce vůči $Rh(111)$ o $\sim 10\%$. Nižší pozorovaná hodnota intenzity $C\ 1s$ je proto na slitině opravdu způsobena nižším pokrytím CO . Na povrchu uspořádané slitiny tedy při adsorpci CO vznikla neuspořádaná vrstva podobná té na obrázku 5.16.

Důvod, který zabránil uspořádání adsorbátu do pravidelné struktury $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, a tím snížil adsorpční kapacitu slitiny, lze nalézt v mechanismu difúze molekul CO mezi pozicemi *on-top*. Ta na povrchu $Rh(111)$ probíhá přes pozice *bridge*, které



Obrázek 5.15: Parciální relativní pokrytí CO na pozicích *on-top* a *hollow* (θ_t a θ_h) získané z intenzit komponent píků $C\ 1s$ a $O\ 1s$. V obr. je srovnána adsorpce na slitině vzniklé ohřevem $6\ ML\ Sn/Rh(111)$ na různou teplotu, uspořádané povrchové slitině vzniklé ohřevem $1\ ML\ Sn/Rh(111)$ na $1220\ K$ a defektní slitině po ohřevu na $1320\ K$. Hodnota θ_h nezahrnuje komponenty atomárního C a O .



Obrázek 5.16: Možné strukturální modely adsorbované vrstvy CO na Rh(111) a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn/Rh(111) s označením adsorpční pozice top a hollow. Rovnoběžníky ukazují elementární buňku jednotlivých struktur, křížkem jsou označeny Rh-defekty. Šipka ukazuje Rh-defekt s adsorpcí pouze na pozicích hollow, diskutovanou v textu.

představují sedlové body na ploše potenciální energie molekuly pohybující se po povrchu. U slitiny *Sn-Rh* jsou ale zvýšeny (nulová adsorpce na *bridge* pozicích při RT) a představují bariéru dost vysokou na to, aby zabránila difúzi. Na slitině *Sn-Rh* proto k uspořádání adsorbované vrstvy do struktury $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (s vyšším pokrytím) nedošlo, což vedlo i k menšímu obsazení pozic *on-top*.

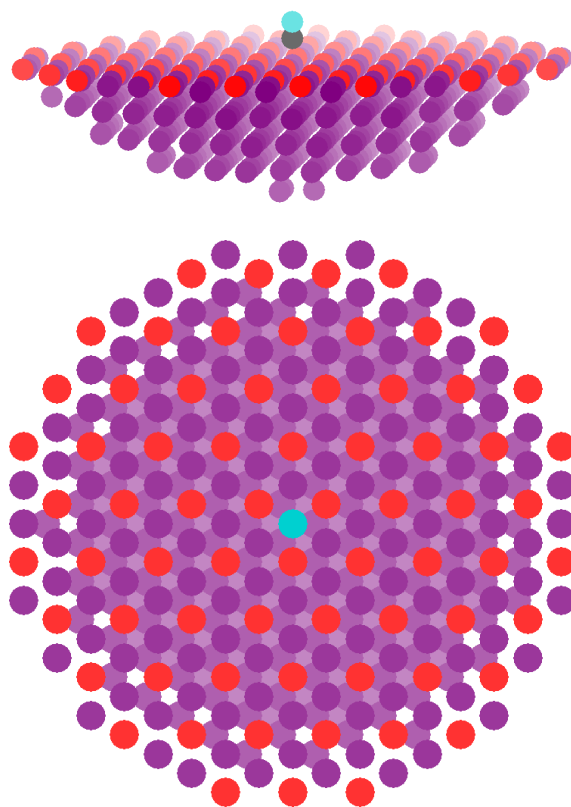
Po adsorpci na povrchu vzniklém ohřevem na 1150 K je vidět zvýšený podíl atomárního uhlíku vzniklého disociací (obr. 5.12). To znamená, že na povrchu byl vyšší počet silně reaktivních pozic ve srovnání s čistým *Rh(111)*. Může být způsoben vyšším počtem defektů na ještě ne zcela uspořádané slitině. Po ohřevu na 1300 K již je množství atomárního C podobné jako po adsorpci na čistém *Rh(111)*. Získané výsledky můžeme porovnat s adsorpcí pozorovanou na analogických systémech. Na povrchu slitiny $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-Sn/Pd}(111)$ je chemisorpce CO při 300 K téměř zcela potlačena, zatímco povrch $(2\times 2)\text{-Sn/Pd}(111)$ dosahuje asi 40 % adsorpční kapacity *Pd(111)* [85]. Na $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-Sn/Ni}(111)$ je adsorpce při 300 K nulová [84], podobně jako na *Pb/Ni(111)* [143]. V případě $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-Sn/Pt}(111)$, kde je elektronická interakce slabá podobně jako u *Sn/Rh(111)* a ze všech výše zmíněných systémů nejnižší rozdíl atomových poloměrů, byl také zjištěn nejnižší pokles adsorpční kapacity, na cca. 80 % vůči *Pt(111)* [82,84].

Jak již bylo uvedeno v úvodu této části, adsorpce CO byla studována i na slitině vzniklé po depozici menšího množství *Sn* (1 ML) a ohřevu na 1220 a 1320 K. Jak bylo ukázáno v části zabývající se tvorbou slitiny, po ohřevu na 1220 K byl povrch prakticky ve stejném stavu jako po ohřevu většího množství *Sn* (6 ML) na 1300 K. I adsorpce byla velmi podobná, jak ukazují hodnoty vazebných energií v tabulce 5.3. Jen množství adsorbovaného CO bylo o něco vyšší. To je nejspíš způsobeno nepřítomností disociace CO, která v případě 6 ML/1300 K blokovala adsorpční pozice pro CO atomy C (srov. spektra C 1s v obou případech). Nepřítomnost disociace souvisí s dokonalejším uspořádáním povrchu, na které ukázala již zmíněná vyšší ostrost a intenzita difrakčního obrazce LEED (obr. 5.5) pozorovaná v případě 1 ML *Sn* 1220 K). Po ohřevu na 1320 K, kdy došlo k narušení pravidelné struktury $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a koncentrace *Sn* v povrchové vrstvě klesla, CO adsorboval i na *hollow* pozicích (viz první spektrum C 1s a O 1s na obr. 5.13 a 5.14). Místo, kde byl atom *Sn* ve slitině nahrazen atomem *Rh* nazvěme *Rh-defektem*. Po

poklesu koncentrace Sn v povrchové vrstvě po tomto ohřevu došlo k vytvoření pozic *hollow* a *bridge* sousedících pouze s atomy Rh (viz obr. 5.18). Množství CO na obou typech pozic bylo podobné ($\theta_t = 0.15$, $\theta_h = 0.17$) a celkové adsorbované množství CO činí 2/3 hodnoty na čistém $Rh(111)$. Podíl adsorpce *hollow* je mnohem vyšší, než odpovídá představě pouze *on-top* adsorpce na nenarušených oblastech slitiny a adsorpci *on-top* a *hollow* na Rh -defektech v poměru podobném jako na $Rh(111)$. Abychom na narušené slitině dostali vyšší adsorpci na pozicích *hollow* (nebo alespoň srovnatelnou), musely molekuly CO na Rh -defektech adsorbovat jen na pozicích *hollow* (situace je na obr. 5.16 vpravo dole označena šipkou). Mezimolekulová interakce (odpudivá) pak nejspíš způsobila malý posun molekul směrem k pozici *bridge*, blíže k Sn . Tím lze vysvětlit o 0.15 eV vyšší $E_B C 1s$ ve srovnání s adsorpcí na $Rh(111)$. Na sousedících Rh -defektech tvořících větší oblasti bez Sn atomů (pokud byly přítomny) mohl nejspíš CO adsorbovat na obou typech pozic.

Tabulka 5.3. Parametry píků získané pomocí fitu spektra $C 1s$ po adsorpci CO na $Rh(111)$, uspořádané povrchové slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a defektní slitině. E_B – vazebná energie, Lw – lorentzovská pološířka, Gw – gaussovská pološířka, α - asymetrie, I_{rel} – relativní intenzita komponenty (vůči celkové intenzitě $C 1s$).

	on-top					hollow			
	E_B	Lw	Gw	α	I_{rel}	E_B	Lw	Gw	α
$Rh(111)$	285.99	0.11	0.50	0.14	0.56	285.35	0.11	0.55	0.14
1220 K $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$	286.19	0.20	0.57	0.22	1	--	--	--	--
1320 K narušená	286.21	0.11	0.55	0.16	0.48	285.5	0.11	0.55	0.16



Obrázek 5.17: *Parabolický klastř (505 atomů) použitý pro simulaci vlivu difrakce na intenzitu C 1s molekuly CO adsorbované na slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn/Rh(111), pohled ze strany a shora. Barevné schéma: fialová – atomy Rh, červená – Sn, šedá – C, světle modrá – O. Sytější odstín odpovídá menší vzdálenosti atomu od povrchu.*

Ve valenčním pásu na obr. 5.20 je po adsorpci kromě poklesu elektronové hustoty blízko Fermiho meze vidět píky molekulových orbitalů CO 5σ a 4σ na přibližně 8 eV a 11 eV, jejichž intenzita roste s teplotou ohřevu, stejně jako tomu bylo u píky C $1s$ a O $1s$. Jejich pozice se na čistém Rh a na slitině o něco liší.

Poloha píků (E_B) je změnou elektronické struktury ve slitině ovlivněna podle vztahu $\Delta E_B = \Delta E_{chem} + \Delta E_{rel}$, kde ΔE_{chem} je tzv. *initial state shift*, související se změnou vazby a s přesunem náboje a ΔE_{rel} je *final state* (nebo také *relaxation*) *shift*, daný reakcí okolních orbitalů na přítomnost díry vzniklé fotoemisí (stínění). Tyto dva příspěvky prakticky nelze v experimentu odlišit. Naštěstí se ukazuje, že ΔE_{rel} je

přibližně stejná pro všechny valenční orbitály (1π , 4σ , 5σ) [144]. ΔE_{chem} je naopak největší pro orbital 5σ , který se přímo účastní vazby $Rh-CO$. Rozdíl $\Delta(4\sigma-5\sigma)$ ve spektru tedy souvisí se silou vazby CO s povrchem a s rostoucí silou vazby klesá, což bylo experimentálně prokázáno na různých systémech [145-148]. Vazebné energie hladin $C 1s$ a $O 1s$, orbitalů 4σ a 5σ a jejich rozdíl $\Delta(4\sigma-5\sigma)$ po adsorpci na vzorku po ohřevu na různou teplotu jsou uvedeny v tabulce 5.4. Hodnoty E_B hladiny

Tabulka 5.4. Vazebné energie hladin adsorbované molekuly CO v eV, určené ze spekter $SRPES$ na slitině $Sn-Rh$ vzniklé ohřevem na různou teplotu. Hodnoty v závorkách jsou zatíženy větší chybou způsobenou malým množstvím adsorbovaného CO a symbolem * jsou označeny případy, kdy mohl být výsledek fitu ovlivněn přítomností komponenty *hollow* (*bridge*) ve spektru.

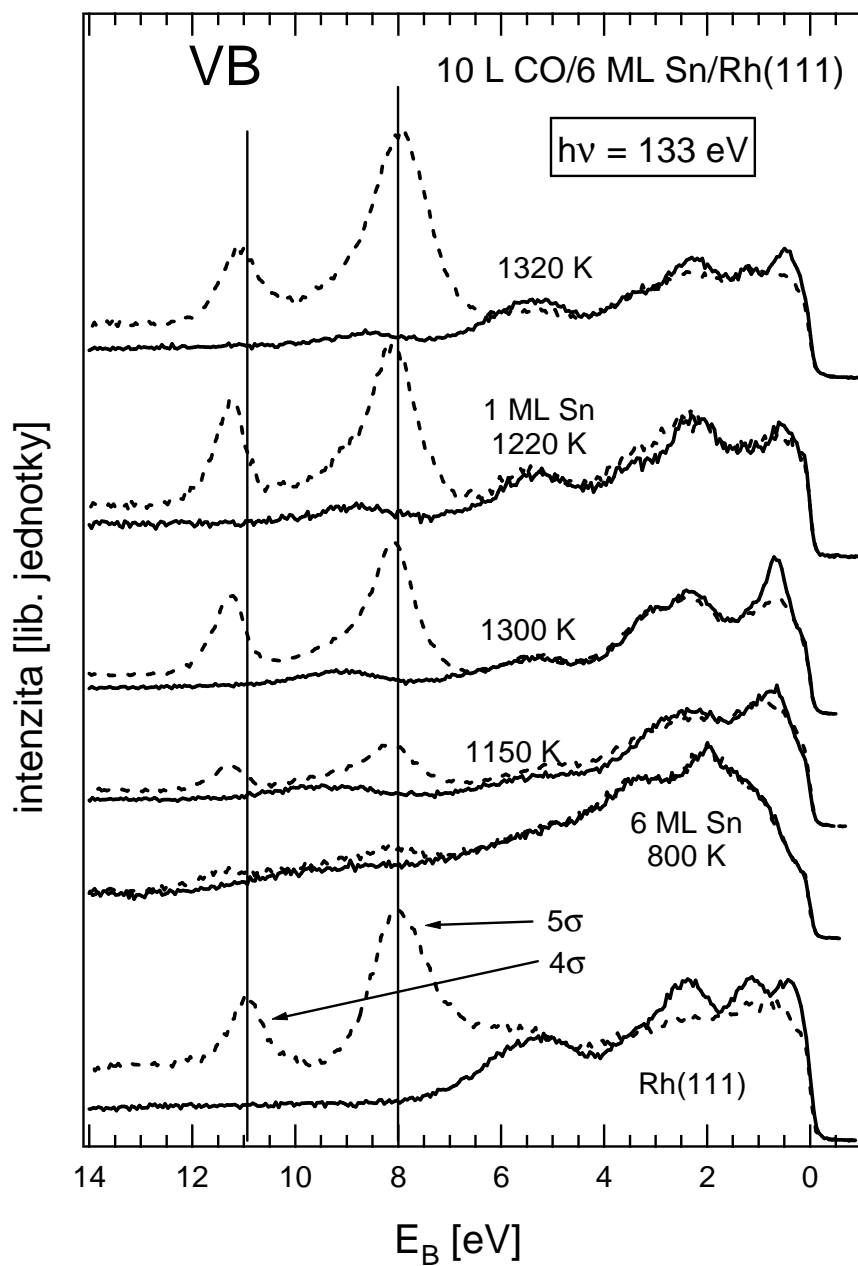
	$C 1s$ (<i>on-top</i>)	$O 1s$ (<i>on-top</i>)	5σ	4σ	$\Delta(5\sigma-4\sigma)$
$Rh(111)$	285.99*	531.95*	7.99	10.94	2.95
6 ML Sn 800 K	(286.3)	(532.4)	(8.19)	(11.44)	(3.25)
1150 K	286.21	532.22	8.12	11.32	3.20
1300 K	286.25	532.35	8.08	11.25	3.17
1 ML Sn 1220 K	286.19	532.34	8.08	11.26	3.18
1320 K	286.18*	532.18*	7.92	11.10	3.14

$O 1s$ jsou zatíženy větší chybou kvůli slabšímu signálu, problematickému tvaru pozadí v místě píku a v případě ohřevu na 800 K i větší chybou v určení polohy Fermiho meze u spekter měřených s primární energií 625 eV (asi 0.1 eV). Nejpřesnější jsou hodnoty E_B hladin 5σ a 4σ a tedy i rozdíl $\Delta(4\sigma-5\sigma)$. Ten ukazuje, že na slitině $Sn-Rh$ je vazba $CO-Rh$ oproti čistému $Rh(111)$ oslabena. Podobný efekt byl pozorován i na analogickém systému $Pb/Ni(111)$ [143], kde však byl efekt výraznější. Změna $\Delta(4\sigma-5\sigma)$ byla pozorována i na systémech $Pb/Rh(100)$ a $Pb/Rh(110)$ [87] a $Pb/Pd(110)$ [86]. U $Pb/Ni(111)$ dokonce na slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

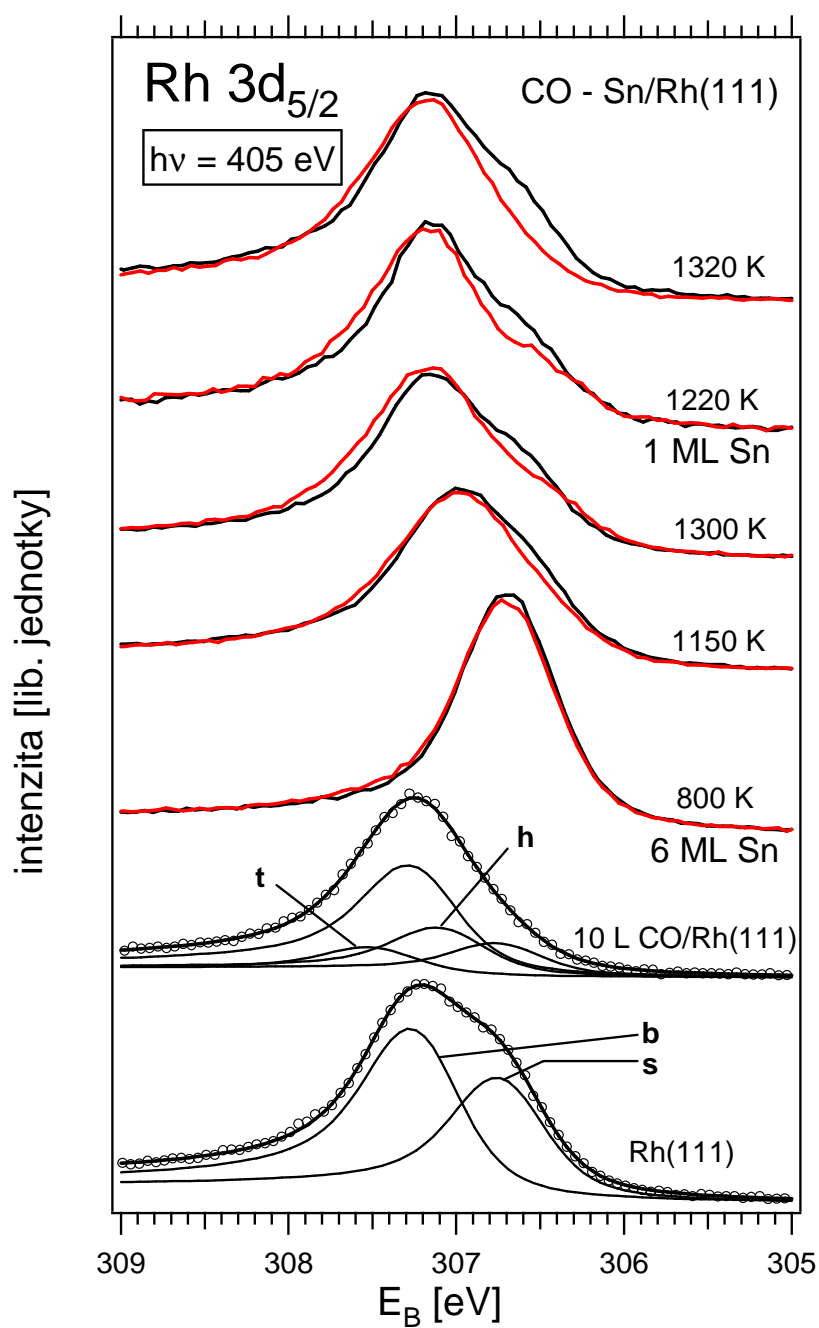
CO neadsorboval vůbec. Důvodem je nejspíš to, že na Ni(111) adsorbuje CO nejsilněji na pozicích *hollow*, které jsou na slitině blokovány stejně jako v případě Sn/Rh(111) a také větším rozdílem atomového poloměru Pb a Ni. Atomy Pb na Pb/Ni(111) ční nad povrchovou rovinu víc než Sn v případě Sn/Rh(111) a silněji tím brání adsorpci. Na Sn/Pd(110) byla pozorována změna $\Delta(4\sigma-5\sigma)$ vůči Pd(110) o 0.7-0.9 eV v závislosti na stechiometrii povrchové vrstvy [86]. Ačkoli adsorpční kapacitu ovlivňuje i elektronická interakce ve slitině, je ve všech případech důležitým faktorem i *ensemble efekt*.

Hodnota $\Delta(4\sigma-5\sigma)$ byla nižší i na „narušené“ slitině, zde to ale může být z malé části způsobeno vyšším relativním obsazením pozic *hollow* (kde je mol. CO vázána slaběji) oproti čistému Rh. Hodnota $\Delta(4\sigma-5\sigma)$ byla po všech ohřevech v rámci chyby (která byla po ohřevu na 800 K vyšší) stejná. Síla vazby CO-Rh tedy není příliš citlivá na přítomnost Sn v podpovrchových vrstvách.

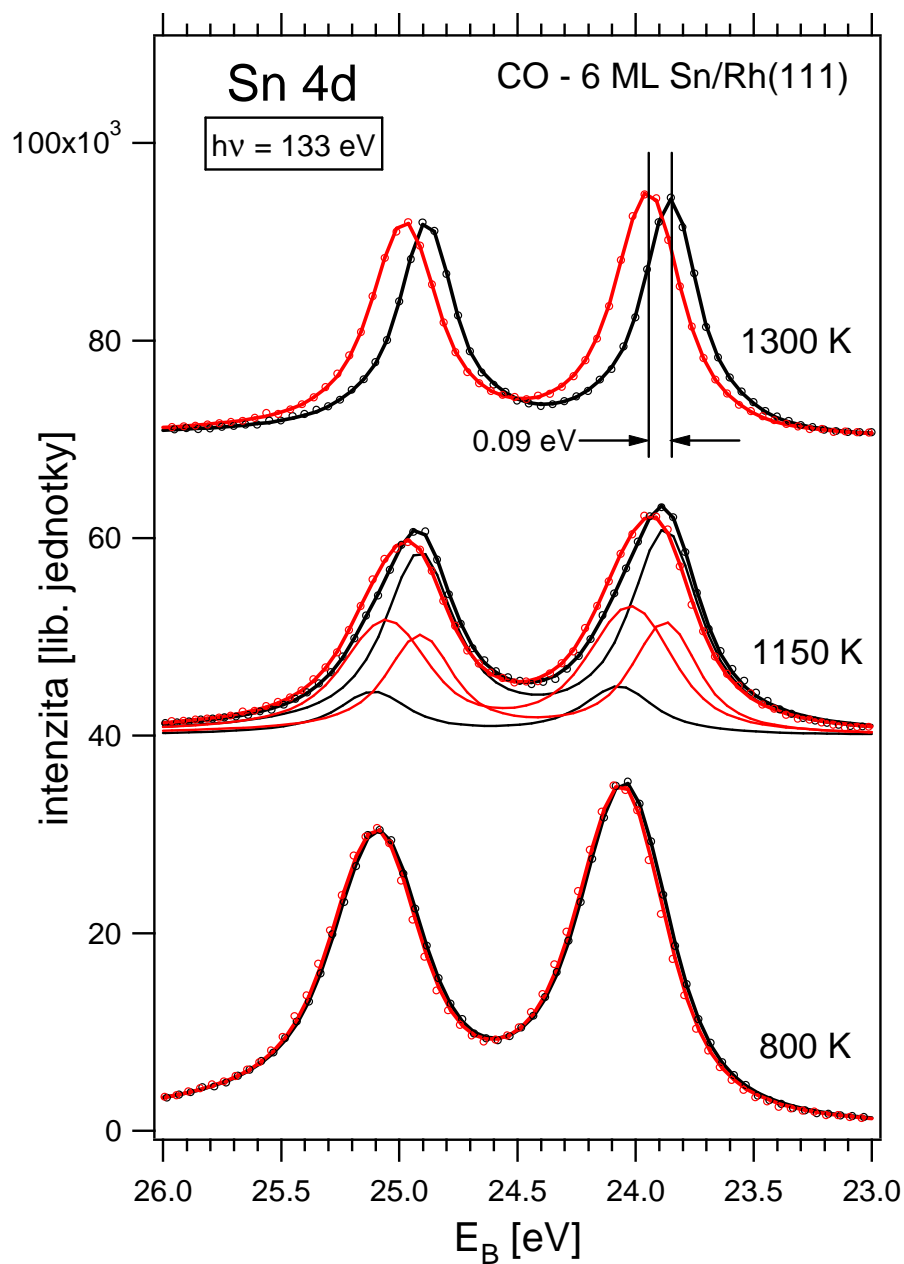
Spektra Rh $3d_{5/2}$ před a po adsorpci CO jsou porovnána na obr. 5.19. Po adsorpci CO na čistém Rh(111) byl pro ilustraci naznačen fit zahrnující kromě objemové a čisté povrchové komponenty také komponenty pro povrchové Rh atomy ovlivněné adsorpcí CO na *on-top* a *hollow* pozicích na $E_B = 307.45$ eV a 306.96 eV. Poloha těchto komponent však byla převzata z [113], protože experimentální rozlišení (0.46 eV) nebylo v našem případě dostatečné pro tak přesnou analýzu spekter po adsorpci CO. Pološířka píků byla totiž přibližně třikrát větší, než vzájemná odlehlost některých komponent ve spektru. Navíc pokud uvažujeme, že v elementárních buňkách rekonstrukce 2×2 mohou být obsazeny 1 nebo 2 *hollow* pozice (viz dvě levé spodní rekonstrukce na obr. 5.16), a že část molekul mohla adsorbovat i v pozicích *bridge*, bylo by třeba zahrnout další komponenty s velmi podobnou E_B . Poměr součtu povrchových komponent k objemové ani nebyl zachován a fit je uveden pouze pro představu, jak adsorpce CO ovlivňuje spektrum Rh $3d$. Na slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ adsorboval CO jen na *on-top* pozicích, takže ve spektru by byla jen jedna komponenta, vyvolaná adsorpcí. Její poloha je však nejspíš stejně jako pro čisté Rh(111) velmi blízko poloze objemového píku (pravděpodobně ještě blíže, pokud vezmeme v úvahu nižší E_B povrchové komponenty a vyšší vzdálenost CO od Rh na slitině) a pokus o nafitování spektra nevedl k jednoznačným výsledkům. Omezíme se



Obrázek 5.18: Spektra valenčního pásu před a po adsorpci 10 L CO na čistém povrchu Rh(111) a na povrchu 6 ML Sn/Rh(111), vystaveném ohřevu na 800, 1050 a 1300 K



Obrázek 5.19: Pík Rh 3d_{5/2} před a po adsorpci 10 L CO na povrchu 6 ML Sn/Rh(111) ohřátém na 800, 1050 a 1300 K. Dvě spodní spektra ukazují situaci před a po adsorpci na čistém Rh(111); b – objemový pík, s – povrchový pík, t – Rh ovlivněné CO v pozici on-top, h – Rh ovlivněné CO v pozici hollow.



Obrázek 5.20: Pík Sn 4d před a po adsorpci 10 L CO (červeně) na povrchu 6 ML Sn/Rh(111) vystaveném ohřevu na 800, 1050 a 1300 K. Naměřená data jsou zobrazena jako kroužky, souvislá čára je výsledkem fitu. Spektra po ohřevu na 1150 K byla nafitována s použitím dvou komponent – podrobnosti v textu.

proto na závěr, že vliv adsorpce na spektrum $Rh\ 3d_{5/2}$ u slitiny roste s teplotou ohřevu, tedy s rostoucím množstvím adsorbovaného CO .

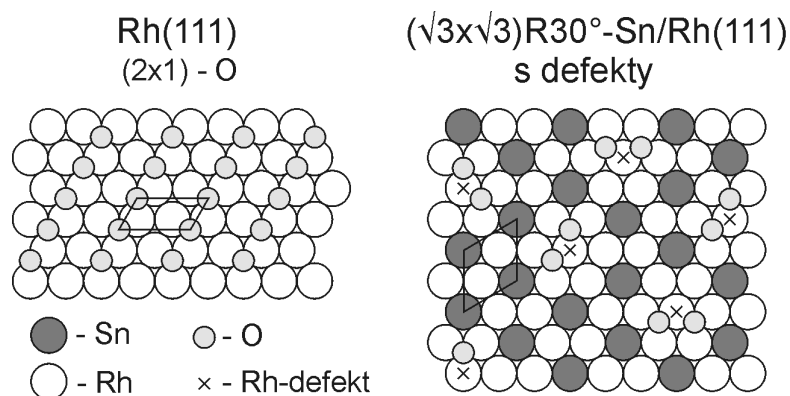
V tomto smyslu stejnou informaci jako spektra $Rh\ 3d$ přinášejí i spektra $Sn\ 4d$ na obr. 5.20. I zde je patrný nárůst vlivu adsorpce CO s narůstajícím adsorbovaným množstvím. Posun píku $Sn\ 4d$ k vyšší E_B je způsoben adsorpcí CO na atomech Rh sousedících s Sn . Vazba $CO-Rh$ změní elektronickou strukturu povrchu díky přesunu náboje z $Rh\ 4d$ do $CO\ 2\pi^*$, který je kompenzován dalším přesunem náboje z atomů Sn na Rh . Zvýšení pološířky $Sn\ 4d$ (z 0.30 na 0.36 eV) vlivem adsorpce na uspořádané slitině je způsobeno tím, že CO může obsadit různý počet (až 3) adsorpčních pozic sousedících s Sn . Proto nejsou všechny atomy Sn ovlivněny stejně a pík se skládá z více komponent s nepatrně odlišnou E_B , což způsobí jeho rozšíření.

5.6 Adsorpce O_2 na $Sn/Rh(111)$

Pro experimenty s adsorpcí O_2 byl použit jako substrát stejný monokrystal $Rh(111)$ jako v předchozích sekcích. Postup samotného adsorpčního experimentu byl následující:

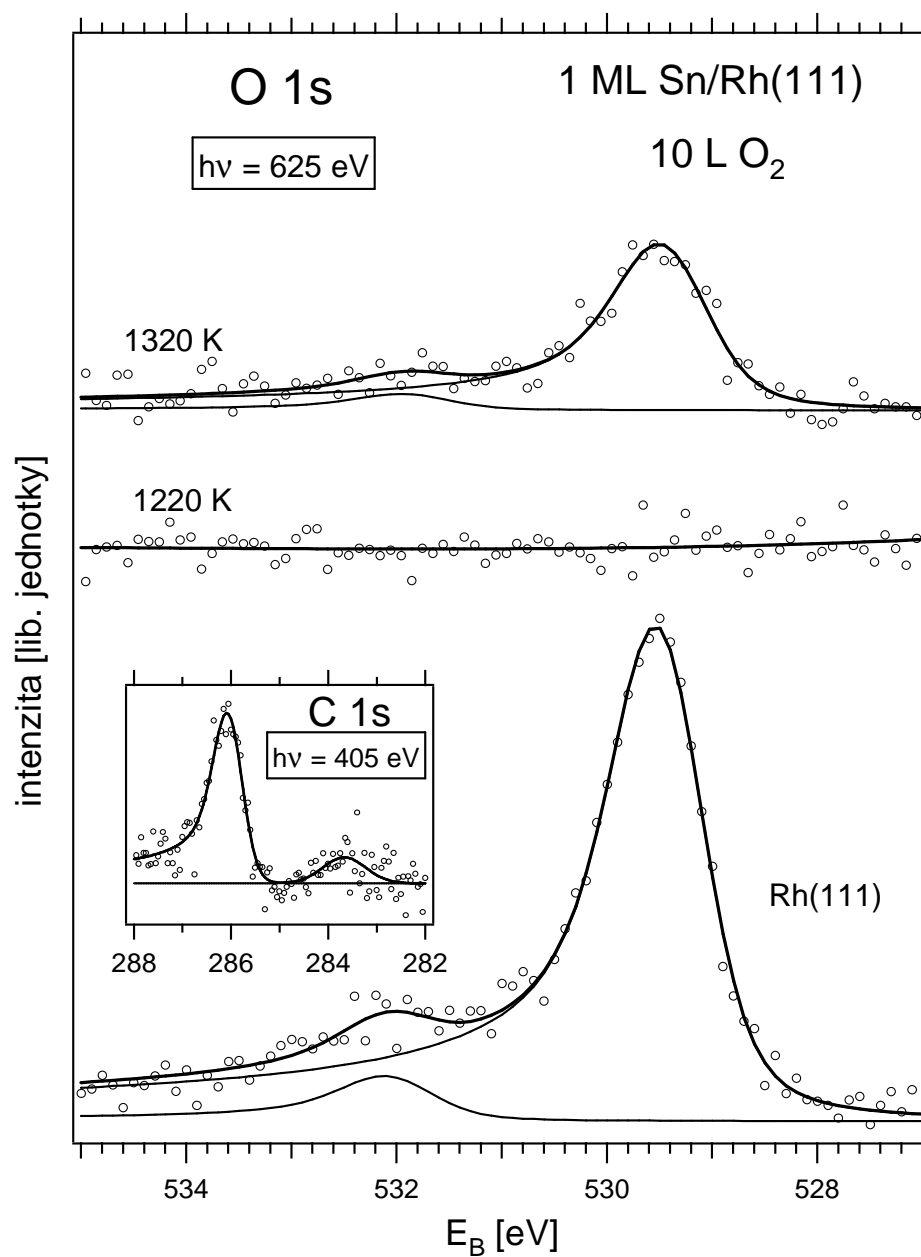
- Příprava čistého substrátu $Rh(111)$ postupem popsáním na začátku této kapitoly
- referenční expozice O_2 na čistém povrchu (10 L O_2 při RT)
- depozice 1 ML Sn
- expozice O_2 (10 L O_2 při RT)
- ohřev na 1220 K po dobu 10 min.
- expozice O_2 (10 L O_2 při RT)
- expozice O_2 za zvýšené teploty (10 L O_2 při 570 K)
- ohřev na 1320 K po dobu 10 min.
- expozice O_2 (10 L O_2 při RT)

Adsorpce O_2 na $Rh(111)$ byla široce zkoumána experimentálními i teoretickými metodami [150-170]. Kyslík adsorbuje na $Rh(111)$ disociativně. Ačkoli bylo teoreticky spočítáno, že na $Rh(111)$ existuje stabilní molekulární prekurzor, jeho doba života je extrémně krátká kvůli velmi nízké bariéře pro disociaci (~ 0.1 eV) [171,172]. Expozice 10 L je v případě čistého povrchu $Rh(111)$ za pokojové teploty saturační a vede k vytvoření dobře známé rekonstrukce 2×1 s relativním pokrytím kyslíku 0.5 ML. Atomy kyslíku jsou přitom adsorbovány v *fcc-hollow* pozicích (viz obr. 5.21 vlevo). Vyššího pokrytí lze dosáhnout zvýšením tlaku O_2 a teploty [173], nebo použitím atomárního kyslíku [167].



Obr. 5.21: Srovnání adsorpce kyslíku na čistém $Rh(111)$ a slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn/Rh(111) narušené ohřevem na 1320 K. Rovnoběžníky ukazují na $Rh(111)$ elementární buňku rekonstrukce (2×1) -O a na slitině Sn/Rh(111) elementární buňku $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Rh-defekt označuje místo nahrazení atomu Sn v ideální povrchové slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ atomem Rh.

Spektrum $O 1s$ po expozici povrchu $Rh(111)$ 10 L O_2 je první odspodu na obr. 5.22. Kromě dominantní komponenty na vazebné energii 529.5 eV je směrem k vyšším vazebným energiím přítomen minimálně jeden další, méně intenzivní pík. Ten je způsoben kontaminací povrchu molekulami CO ze zbytkové atmosféry, což potvrzuje i spektrum $C 1s$ naměřené po expozici 10 L O_2 , vložené do stejného obrázku. Vazebná energie píku $C 1s$ je v něm 286.0 eV, to odpovídá adsorpci na pozici *on-top* [113,130]. Navíc v něm není přítomna komponenta na 284.3 eV, charakteristická pro adsorpční pozici *hollow*. Pro získání odhadu, kolik molekul CO



Obrázek 5.22: Spektra O 1s po expozici 10 L O₂, odspodu: na čistém Rh(111), na uspořádané povrchové slitině ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° Sn-Rh(111), a na povrchu slitiny narušeném ohřevem na 1320 K. Vložené spektrum C 1s ilustruje slabou kontaminaci povrchu molekulami CO – podrobnosti v textu.

bylo na povrchu, bylo tedy spodní spektrum $O 1s$ nafitováno s použitím dvou komponent. Jednou pro atomy O adsorbovaného na *hollow* pozicích a druhou pro CO na *on-top* pozicích. Vazebná energie těchto komponent určená pomocí fitu byla po řadě 529.4 eV a 532.0 eV. To dobře odpovídá hodnotám pro O , resp. CO adsorbovaný na $Rh(111)$ v pozici *hollow*, resp. *on-top*, uvedené v literatuře [133]. Intenzita píku příslušejícímu CO na *on-top* pozicích tvoří 8 % celkové intenzity píku $O 1s$. Jelikož při společné adsorpci CO na pozici *on-top* blokuje sousední *hollow* pozici pro O [132, 133], jedna molekula CO snížila tedy v našem případě množství adsorbovaného O právě o oněch 8 %. Adsorpční kapacita čistého $Rh(111)$, ke které bude v dalším textu vztahena adsorpční kapacita slitiny, byla proto určena integrací obou složek píku $O 1s$ ve spektru po adsorpci na čistém $Rh(111)$. Expozice o velikosti 10 L byla kvůli porovnatelnosti výsledků použita i pro všechny ostatní adsorpce O_2 na systému $Sn/Rh(111)$.

Po změření referenčních spekter po adsorpci na čistém $Rh(111)$ byl vzorek rychlým ohřevem do 1270 K zbaven adsorbovaných molekul a na čistý povrch po ochlazení na pokojovou teplotu byla deponována vrstva Sn o tloušťce 1 ML rychlostí 1/12 monovrstvy za minutu. Po depozici Sn byl povrch exponován 10 L O_2 . Fotoelektronová spektra změřená po expozici O_2 nevykazovala žádné známky adsorpce. Kyslík tedy na ultratenké cínové vrstvě (~ 1 ML) deponované za pokojové teploty při daných parametrech expozice neadsorbuje stejně jako tomu bylo u CO . Hlavním cílem experimentu však bylo studovat adsorpci na uspořádané povrchové slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Ta byla vytvořena napařením 1 ML Sn a následným ohřevem na 1220 K. Po vytvoření uspořádané slitiny byla opět provedena expozice 10 L O_2 . Následně změřené spektrum $O 1s$ však neukázalo žádnou přítomnost kyslíku na povrchu. Ani ve spektrech $Sn 4d$ a $Rh 3d$ nebyly pozorovány žádné změny. To znamená, že na této dobře definované povrchové slitině k adsorpci O_2 nedochází. Tento výsledek podnítil další experimentální krok. Byla jím adsorpce O_2 za zvýšené teploty, konkrétně 570 K. Vzorek byl opět exponován 10 L O_2 a na spektrech nedošlo k žádným změnám. Kyslík na povrchu neadsorboval a povrch neoxidoval ani při 570 K. Na $Rh(111)$ je adsorpční energie atomárního kyslíku na *bridge* pozicích jen o něco vyšší než na pozicích *fcc-hollow* (-0.99 eV vůči -1.12 eV). Pozice je však nestabilní, protože jsou přítomny výhodnější pozice *fcc-hollow* [172].

Na slitině jsou bridge pozice přítomny také, i když ovlivněné okolními atomy Sn. Kyslík je navíc na Rh(111) na všech pozicích s vysokou symetrií s výjimkou *on-top* vázán silněji než CO. Je známo, že lineárně adsorbované dvouatomové molekuly disociují v pozici s přerušující se vazbou nad atomem kovu, spíše než nad povrchovou vazbou mezi atomy kovu [174]. Navíc se rozkládají tak, že po disociaci vzniklé atomy sdílí co nejnižší počet povrchových atomů kovu [175]. V případě Rh to zahrnuje pozici *fcc-hollow*, *hcp-hollow* (na druhé straně atomu Rh) a sousední *fcc-hollow*. Na slitině je tato disociační cesta blokována atomy Sn. Pouze na základě prezentovaných výsledků tedy nelze říci, zda Sn v povrchové vrstvě blokuje adsorpční pozice *fcc-hollow* pro adsorpci kyslíku, nebo jen brání disociaci, která je pro adsorpci nutnou podmínkou.

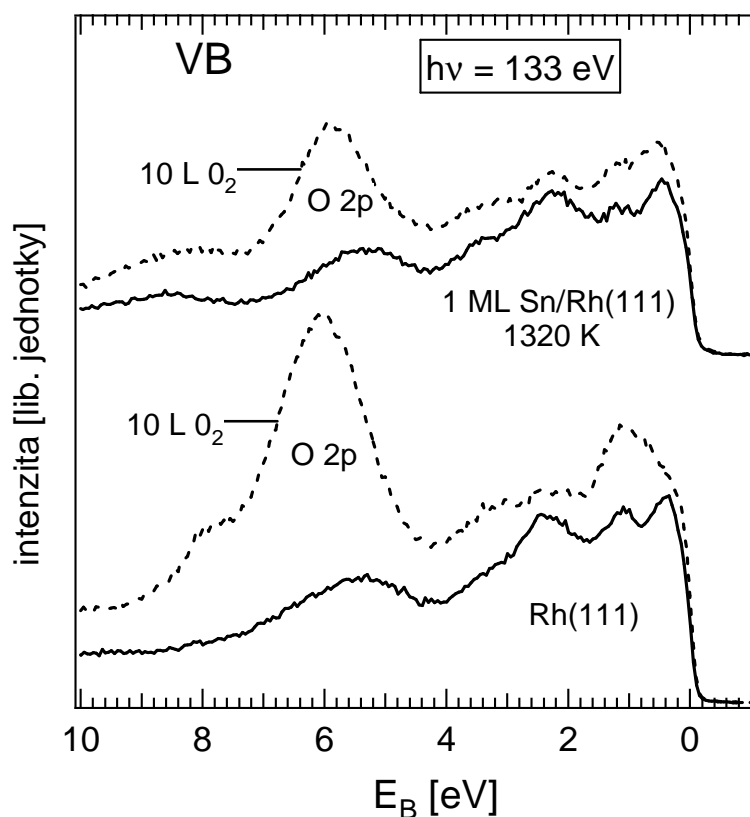
Po adsorpci na povrchu po ohřevu na 1320 K už kyslík adsorboval, jak dokládá spektrum *O 1s* na obr. 5.22. E_B píku *O 1s* po adsorpci na narušené slitině je 529.4 eV, tedy stejná jako na čistém Rh(111).

Vliv adsorpce kyslíku na spektrum valenčního pásu je zobrazen na obr. 5.23. Poloha maxima píku *O 2p* po adsorpci na narušené slitině je jen o 0.19 eV nižší než po adsorpci na Rh(111). Zároveň byl pozorován posun píku *O 2s* o prakticky stejnou hodnotu -0.18 eV (spektrum není zobrazeno). Jelikož je posun stejným směrem a stejné velikosti, je pravděpodobně způsoben elektrostatickými efekty, nikoli změnou vazby Rh-O. Spolu s nulovou (v rámci přesnosti ± 0.05 eV) změnou E_B *O 1s* to ukazuje, že adsorpční pozice na Rh(111) a narušené slitině jsou prakticky chemicky ekvivalentní. To souhlasí s představou, že i na slitině kyslík adsorbuje na *hollow* pozicích tvořených výhradně atomy Rh, má tedy téměř stejné chemické okolí jako na čistém Rh.

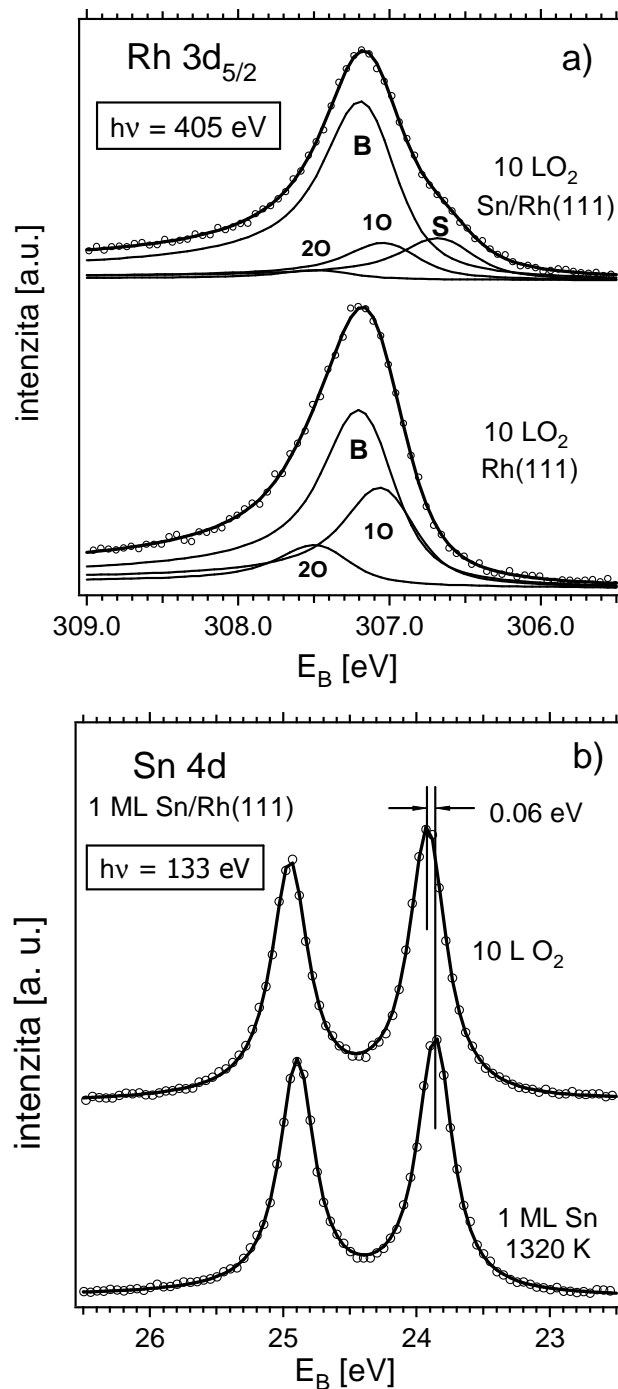
Adsorpce kyslíku na Rh-defektech způsobila jen velmi malou změnu ve spektru Sn 4d – posun o +0.05 eV a rozšíření píku o 0.01 eV (obr. 5.24 a). Tedy mnohem menší změnu než adsorpce CO. To je dáno jak menším množstvím adsorbátu, tak větší vzdáleností O a Sn. Takto malá změna je znakem toho, že Sn ve slitině netvoří s adsorbovaným kyslíkem chemickou vazbu a kyslík ovlivňuje Sn pouze nepřímo díky vazbě O-Rh.

Spektrum Rh 3d po adsorpci kyslíku na obr. 5.24 b) ukazuje silnější vliv. Pro lepší názornost bylo spektrum nafitováno pomocí objemové, povrchové a dvěma

komponentami způsobenými adsorpcí kyslíku pro atomy *Rh* s vazbou na 1 resp. 2 atomy *O*. Parametry objemové a povrchové komponenty byly ponechány stejné jako v případě narušené slitiny. Poloha komponent způsobených adsorpcí byla převzata z [170] a ostatní parametry byly použity stejné jako u objemové komponenty. Z podobných důvodů jako v případě adsorpce *CO* ani zde nelze dělat kvantitativní závěry z výsledku fitu. Nepřítomnost povrchové komponenty neovlivněné adsorpcí po adsorpci na čistém *Rh* je však z obrázku jasně patrný. Stejně tak je zřejmé, že po adsorpci na narušené slitině povrchová komponenta neovlivněná adsorpcí přítomná byla. Významná část povrchových atomů *Rh* tedy nebyla kyslíkem ovlivněna.



Obrázek 5.23: Spektra valenčního pásu před a po adsorpci kyslíku na *O* 1s po expozici 10 L O_2 , odspodu: na čistém Rh(111), na uspořádané povrchové slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Sn-Rh(111), a na povrchu slitiny narušeném ohřevem na 1320 K.



Obrázek 5.24: a) – pík $\text{Rh } 3d_{5/2}$ po adsorpci kyslíku na $\text{Rh}(111)$ a defektní slitině. Ve spektru jsou kromě objemové (B) a neovlivněné povrchové (S) komponenty i komponenty pro atomy ovlivněné vazbou na 1 nebo 2 atomy O (1O a 2O). b) – posun píku $\text{Sn } 4d$ vlivem adsorpce kyslíku na defektní slitině.

Z intenzity píku $O 1s$ bylo určeno množství adsorbovaného kyslíku na 34 % hodnoty na čistém $Rh(111)$. To dává hodnotu relativního pokrytí $\theta_O = 0.17$ ML. Opět je na spektru vidět přítomnost malého množství CO na pozicích *on-top* na $E_B = 532.1$ eV, adsorbovaného ze zbytkové atmosféry (9 % celkové intenzity). Ten však nemá vliv na adsorpční kapacitu povrchu pro kyslík, protože neblokuje pozice *hollow*. Za podmínky, že kyslík adsorbuje jen na pozicích *hollow*, můžeme využít adsorbované množství k odhadu tohoto podílu. Nahrazením jednoho atomu Sn v ideální povrchové slitině $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ atomem Rh (*Rh-defekt*) se vytvoří tři adsorpční pozice *fcc-hollow*. Předpokládejme, v souladu s poznatky o adsorpci na $Rh(111)$, že kyslík zaplní maximálně dvě z nich. Na *Rh-defektech* tedy během adsorpce vznikají dvojice kyslíkových atomů. Pokud by v povrchové slitině chyběl každý čtvrtý atom Sn , dosáhlo by relativní pokrytí kyslíku přesně $1/3$ množství na čistém $Rh(111)$ - srov. s levou částí obr. 5.21). Takové množství (34 %) bylo určeno z intenzity píku $O 1s$. Pro podíl Sn atomů v povrchové vrstvě po ohřevu na 1320 K tedy získáváme pokles z $1/3$ na $1/4$ (o 25 %). To je v dobré shodě s naměřeným poklesem intenzit píku $Sn 4d$ (32 a 21 % pro hv 133 a 405 eV) v části zabývající se tvorbou slitiny.

Na slitině s *Rh-defekty* tedy kyslík adsorbuje pouze na pozicích *hollow*, které nezahnují atomy Sn . Nedochozí zde tedy k difúzi kyslíku z *Rh-defektů* na pozice *bridge* mezi atomy Sn na slitině.

5.7 Oxidace $Sn/Rh(111)$

Oxidace samotného $Rh(111)$ byla již studována. Začíná adsorpcí kyslíku na *hollow* pozicích, postupuje jeho inkorporací do podpovrchové vrstvy čímž vzniká trojvrstvý povrchový oxid, který tvoří bariéru pro další oxidaci [176,177]. O oxidaci objemového Sn lze také nalézt řadu studií [178-183]. Modelová studie oxidace bimetalického systému Sn/Rh však dosud publikována nebyla. Existuje pouze práce zabývající se oxidací příbuzných systémů $Sn/Pd(111)$ [184], $Sn/Pd(110)$ [185] nebo objemové slitiny Pt_3Sn [186,187].

Jelikož na uspořádané povrchové slitině kyslík neadsorboval při RT ani při 570 K (viz předchozí část o adsorpci O_2), oxidační experiment byl proveden na neuspořádané vrstvě vzniklé po depozici Sn . Postup experimentu byl následující:

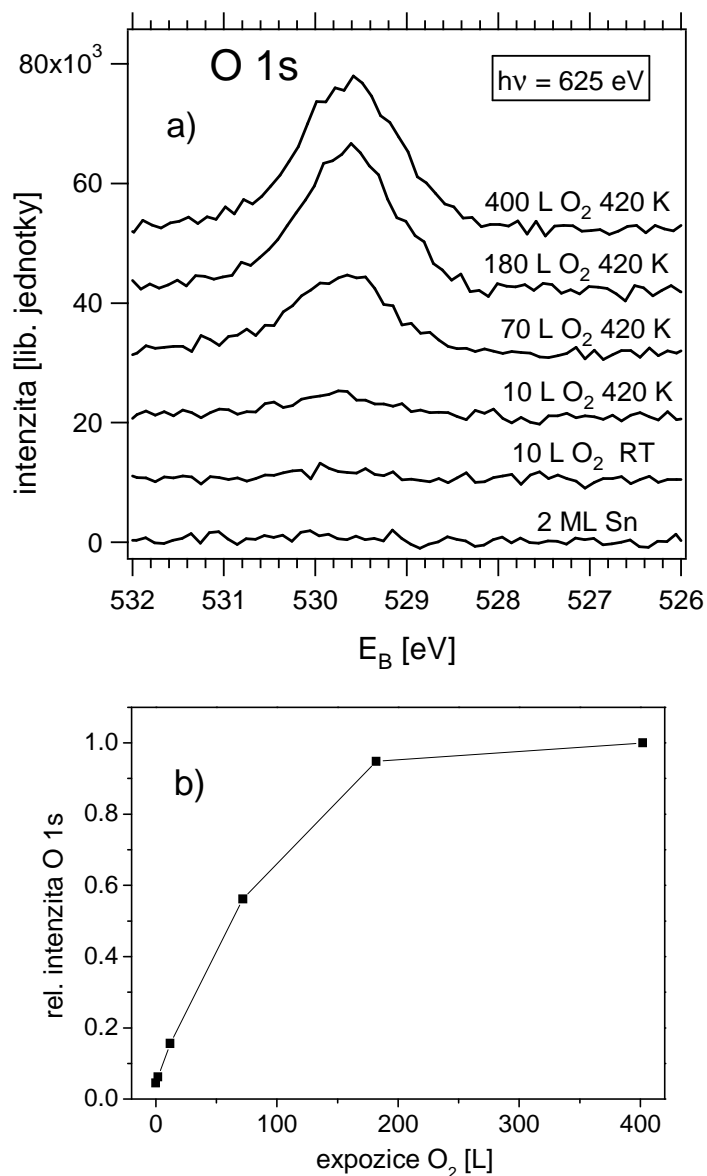
- Příprava čistého Rh(111) substrátu (postupem uvedeným na začátku kapitoly) a kontrola jeho povrchu.
- Depozice 2 ML Sn při RT.
- Oxidace v atmosféře O_2 (10 L, $p = 1 \times 10^{-8}$ Torr) při RT.
- Několik postupných kroků oxidace v atmosféře O_2 při 430 K (10 L, 60 L, $p = 1 \times 10^{-8}$ Torr; 110 L, $p = 5 \times 10^{-8}$ Torr; 220 L, $p = 1 \times 10^{-7}$ Torr) + vychlazení v proudu O_2 při daném tlaku.

Po každém kroku byla změřena fotoelektronová spektra a povrch byl zkontrolován metodou LEED.

V našich experimentálních podmínkách jsme pro oxidaci mohli použít parciální tlak O_2 do 1×10^{-7} Torr. Hodnota celkové expozice O_2 v našem experimentu (~ 400 L) byla v porovnání se souvisejícími studiemi nízká [181,182,184]. Oxidace podle těchto studií probíhá při pokojové teplotě a použitém tlaku velmi pomalu a oxidace vzorku při pokojové teplotě v našem případě opravdu způsobila sotva viditelné změny ve fotoelektronových spektrech. Abychom podpořili oxidaci a difúzi kyslíku, rozhodli jsme se během expozice O_2 vzorek držet na teplotě 430 K. Nepoužili jsme ještě vyšší teplotu, abychom zamezili výraznější difúzi Sn do objemu, ke které dochází při vyšších teplotách, jak bylo popsáno v části zabývající se tvorbou slitiny. K částečné difúzi však dochází již při pokojové teplotě, což bylo ukázáno tamtéž.

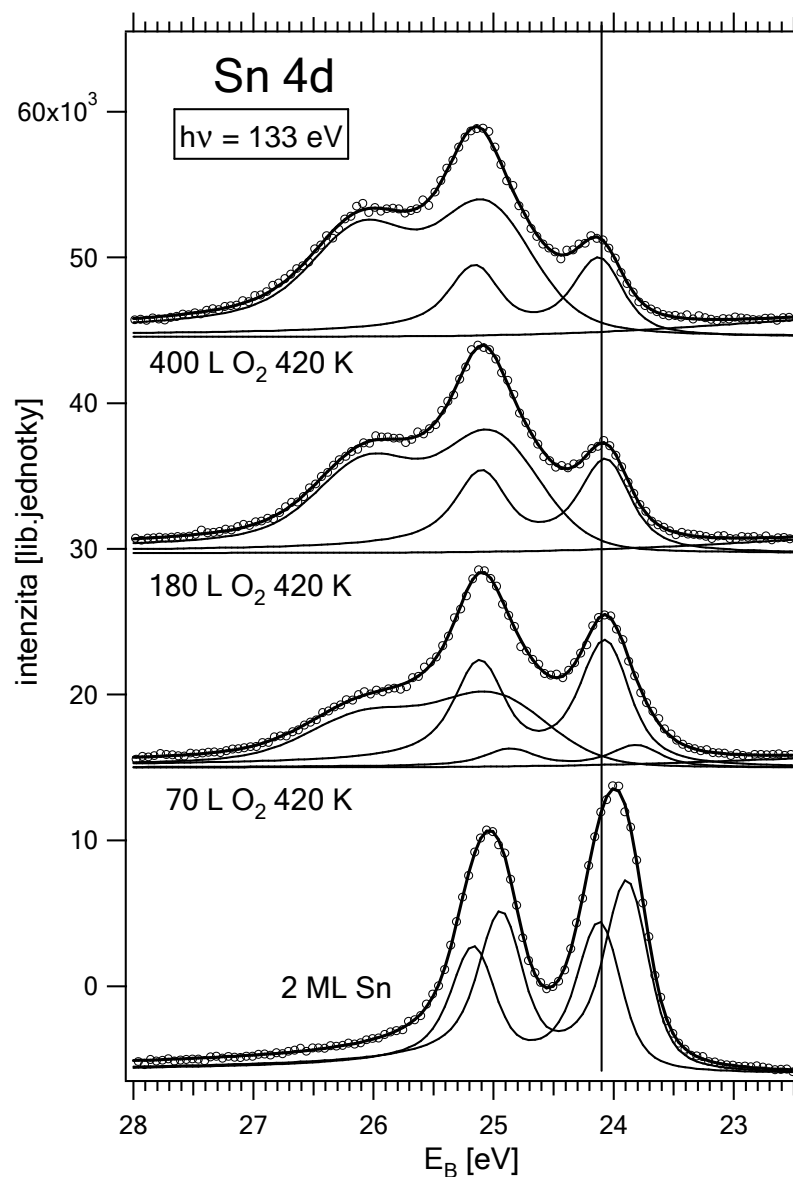
Spektra $O 1s$ po depozici 2 ML Sn a s narůstající expozicí O_2 jsou na obrázku 5.25 a). Pozice a tvar píku se během oxidace viditelně neměnily, spektra $O 1s$ tedy nevyovídají o přítomnosti různých chemických stavů kyslíku během oxidace. Vazebná energie píku je 529.6 eV, což dobře odpovídá hodnotě pozorované při oxidaci analogických systémů Sn/Pd(110), Sn/Pt(111) přisouzené SnO [185] a nikoli hodnotě 531.2 – 531.4 eV uváděné pro SnO₂ [185,188]. Na obr. 5.25 b) je vyneseno množství kyslíku v analyzované vrstvě, získané z intenzity píku $O 1s$, v závislosti na expozici. Je vidět, že od hodnoty expozice 180 L oxidace výrazně zpomalila.

Změny ve spektru Sn 4d během oxidace ukazuje obr. 5.26. Ve spektru přibyl nový dublet, posunutý vůči kovovému o ~ 1 eV. Jeho intenzita se s rostoucí expozicí



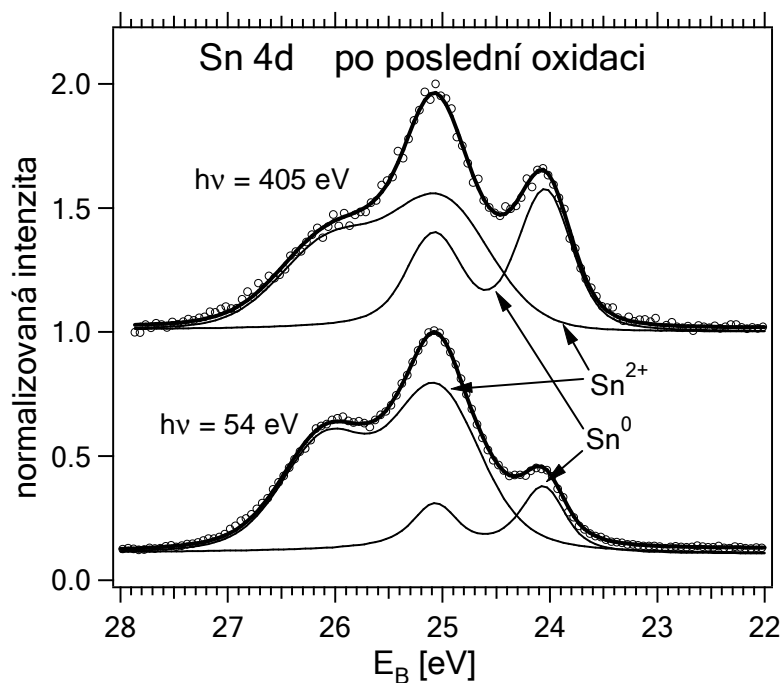
Obrázek 5.25: Vývoj píku O 1s a jeho relativní intenzity s narůstající expozicí O_2 . Hodnoty jsou vztaženy k maximální intenzitě po poslední oxidaci.

zvyšovala. Kovový pík se během oxidace posunul na vyšší E_B (24.08 eV) což velmi dobře odpovídá hodnotě v podvrchové slitině. Lze to také chápat tak, jak ilustruje fit v obr. 5.26, že klesá hlavně intenzita složky na nižší E_B (~ 23.85 eV), oxiduje se tedy Sn , který není ve slitině s Rh . Parametry píků získané analýzou spekter jsou

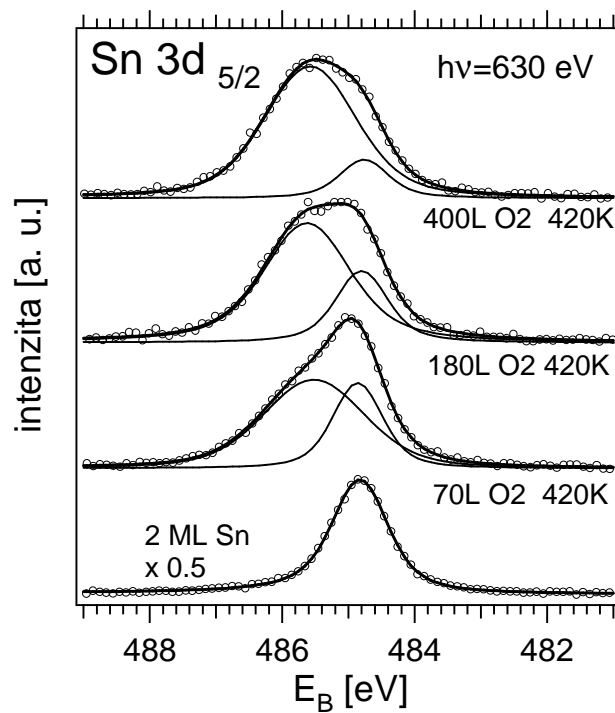


Obrázek 5.26: Vývoj píku Sn 4d změřeného s primární energií 133 eV s narůstající expozicí O₂. Svislou čarou je označen pík Sn ve slitině s Rh.

uvedeny v tabulce 5.5. Informaci o hloubkovém rozložení oxidu lze získat díky porovnání spekter změřených s různou primární energií. To je na obr. 5.27, kde jsou porovnávána spektra Sn 4d po poslední oxidaci, změřená s $h\nu = 54$ eV a $h\nu = 405$ eV. Vyšší podíl kovové složky byl pozorován u spektra měřeného s $h\nu = 405$ eV (41 % oproti 18 % při $h\nu = 54$ eV). Jelikož má tato energie v případě hladiny Sn 4d vyšší



Obrázek 5.27: Spektrum Sn 4d po poslední oxidaci měřené při dvou různých energiích fotonů.



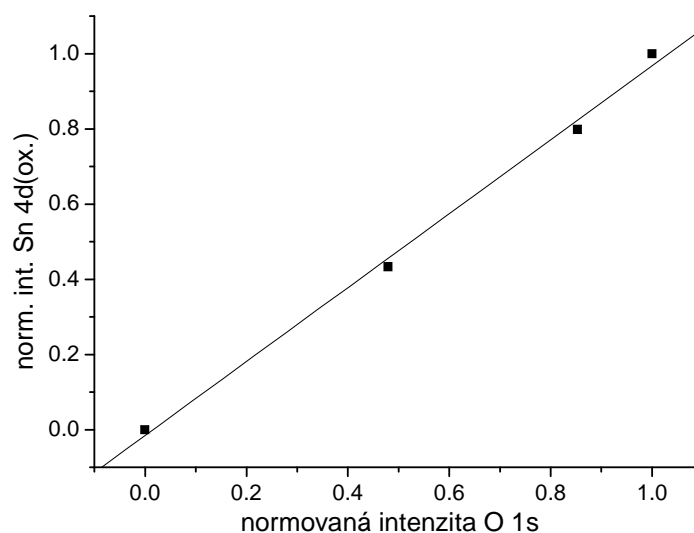
Obrázek 5.28: Spektra Sn 3d během oxidace se zobrazením kovové a oxidové složky na 484.8 a 485.6 eV.

Tabulka 5.5. Parametry fitu spektra $Sn\ 4d$ měřeného při $h\nu = 133\text{ eV}$. E_B – vazebná energie píku, $split$ – velikost spin-orbitálního rozštěpení hladiny, R – poměr intenzit spin-orbitálních složek dubletu $5/2$ a $3/2$, I – relativní intenzita píku, L_w , resp. G_w – lorentovská, resp. gaussovská pološířka, α – asymetrie píku. * Intenzita 2. píku v případě oxidovaných vzorků se váže k intenzitě oxidové složky.

		I^*	E_B	$split$	R	L_w	G_w	α
1 ML	1. pík	0.76	23.85	1.05	1.22	0.23	0.24	0.08
	2. pík	0.24	24.12	1.05	1.22	0.24	0.27	
2 ML	1. pík	0.49	23.87	1.05	1.29	0.15	0.24	0.1
	2. pík	0.51	24.10	1.05	1.29	0.24	0.27	
70 L O ₂	1. pík	0.64	24.03	1.04	1.28	0.46	0.18	0.076
	2. pík	0.36	25.01	1.04	1.23	0.03	0.94	
180 L O ₂	1. pík	0.36	24.06	1.04	1.23	0.32	0.26	0.088
	2. pík	0.64	24.99	1.03	1.47	0.19	0.83	
400 L O ₂	1. pík	0.25	24.11	1.04	1.16	0.23	0.32	0.079
	2. pík	0.75	25.04	1.03	1.38	0.38	0.74	

informační hloubku, změřená spektra potvrzují, že oxid se tvořil na povrchu a kovový (slitinový) Sn zůstával pod ním.

Posun oxidové složky vůči původnímu kovovému píku se pohybuje v rozmezí 1.12 – 1.17 eV. V práci [181] autoři studovali oxidaci Sn fólie pomocí synchrotronového záření a zjistili posun píku $Sn\ 4d$ o 1.5 eV v SnO a o 2.2 eV v SnO_2 [181], což naznačuje, že oxid tvořený v našem případě má stechiometrii bližší spíše k SnO . Posun oxidové složky u píku $Sn\ 3d$ (viz obr. 5.28) se v našem případě pohybuje v rozmezí 0.8 – 0.9 eV. Posun píku $Sn\ 3d$ v SnO_2 uvedený v literatuře je 1.75 eV [179], 2.2 eV [189] a 2.5 eV [190]. Pro SnO je uveden posun 1.5 eV [189] a 1.8 eV [190], což dává v obou případech rozdíl mezi SnO a SnO_2 0.7 eV. Menší posun oxidové složky píku $Sn\ 3d$ i $4d$ v našem případě může být způsoben i tím, že se jedná o velmi tenkou vrstvu, která je navíc ovlivňována interakcí s atomy Rh [184,188,190,191]. Avšak posun oxidu vůči kovové složce pozorovaný po oxidaci vrstvy Sn o nominální tloušťce 3 Å na $\gamma-Al_2O_3$, která je popisována v kapitole 6 této práce, byl 2.3 eV a po oxidaci směsné $Rh+Sn$ vrstvy 2.0 eV. Malá tloušťka vrstvy ani interakce s atomy Rh tedy není dostatečným důvodem o tolik nižšího rozdílu oxid-

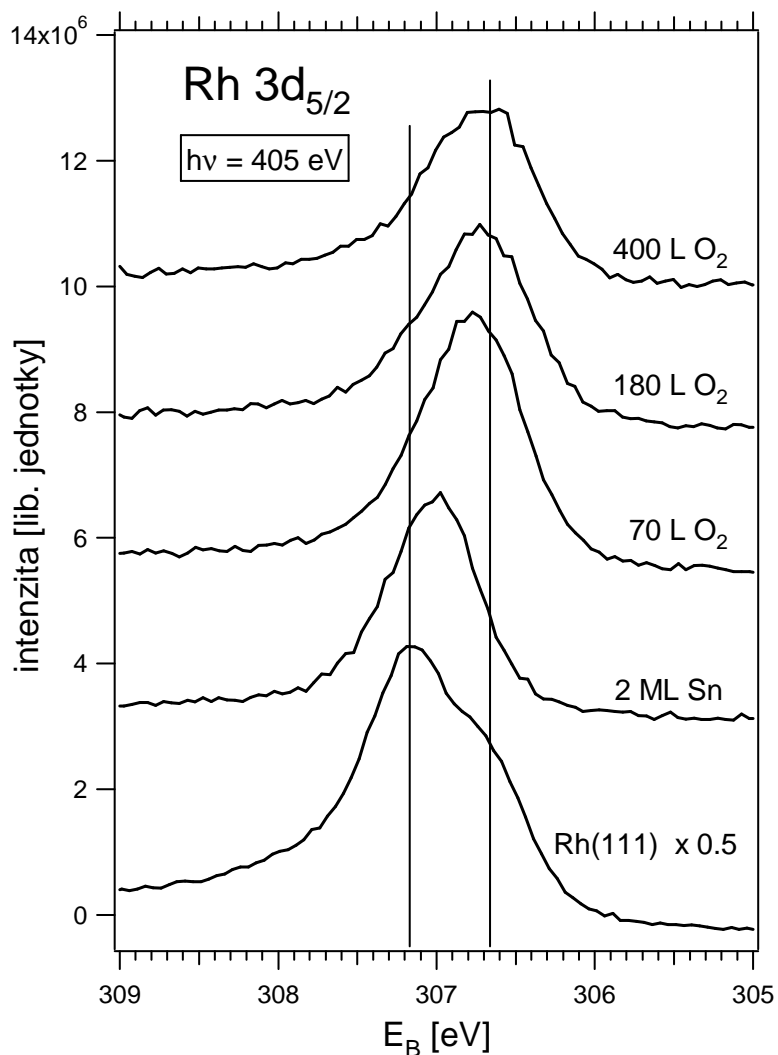


Obrázek 5.29: Závislost intenzity oxidové složky v píku Sn 4d na intenzitě píku O 1s. Intenzity byly normovány na hodnotu po poslední oxidaci. Získanými hodnotami byla proložena přímka.

kov. Hlavním důvodem je tedy zřejmě nižší stechiometrie oxidu. Po poslední oxidaci tvořila oxidová složka 75 % intenzity píku Sn 4d.

Když vyneseme závislost intenzity oxidové složky píku Sn 4d ($Sn\ 4d(ox.)$) na intenzitě píku O 1s, získáme informaci o změnách stechiometrie v průběhu oxidace. Získané body jsou v grafu na obr. 5.29 a pro ilustraci byly proloženy přímkou, která vývoj dobře aproximuje. Lineární průběh závislosti naznačuje, že se s postupující oxidací stechiometrie vznikajícího oxidu neměnila. Pokud by se na povrchu nejprve tvořil oxid s nižším oxidačním číslem iontů Sn (SnO) a později s vyšším (SnO_2) závislost by měla klesající derivaci, což však nenastává, derivace naopak spíše slabě roste. Stechiometrie oxidu se tedy v průběhu oxidace výrazně neměnila.

Pík Rh $3d_{5/2}$ na obr. 5.30 se během oxidace postupně posunul na nižší E_B (306.71 eV) a jeho poloha se přiblížila hodnotě E_B ve vícevrstvé slitině Sn-Rh (306.64) popsané v příslušné části dříve. Během oxidace tedy vlivem zvýšené teploty postupovala tvorba slitiny Sn-Rh. Spektrum nejeví žádné známky nové komponenty zvyšovala na vyšší E_B , můžeme tedy vyloučit oxidaci Rh [177].

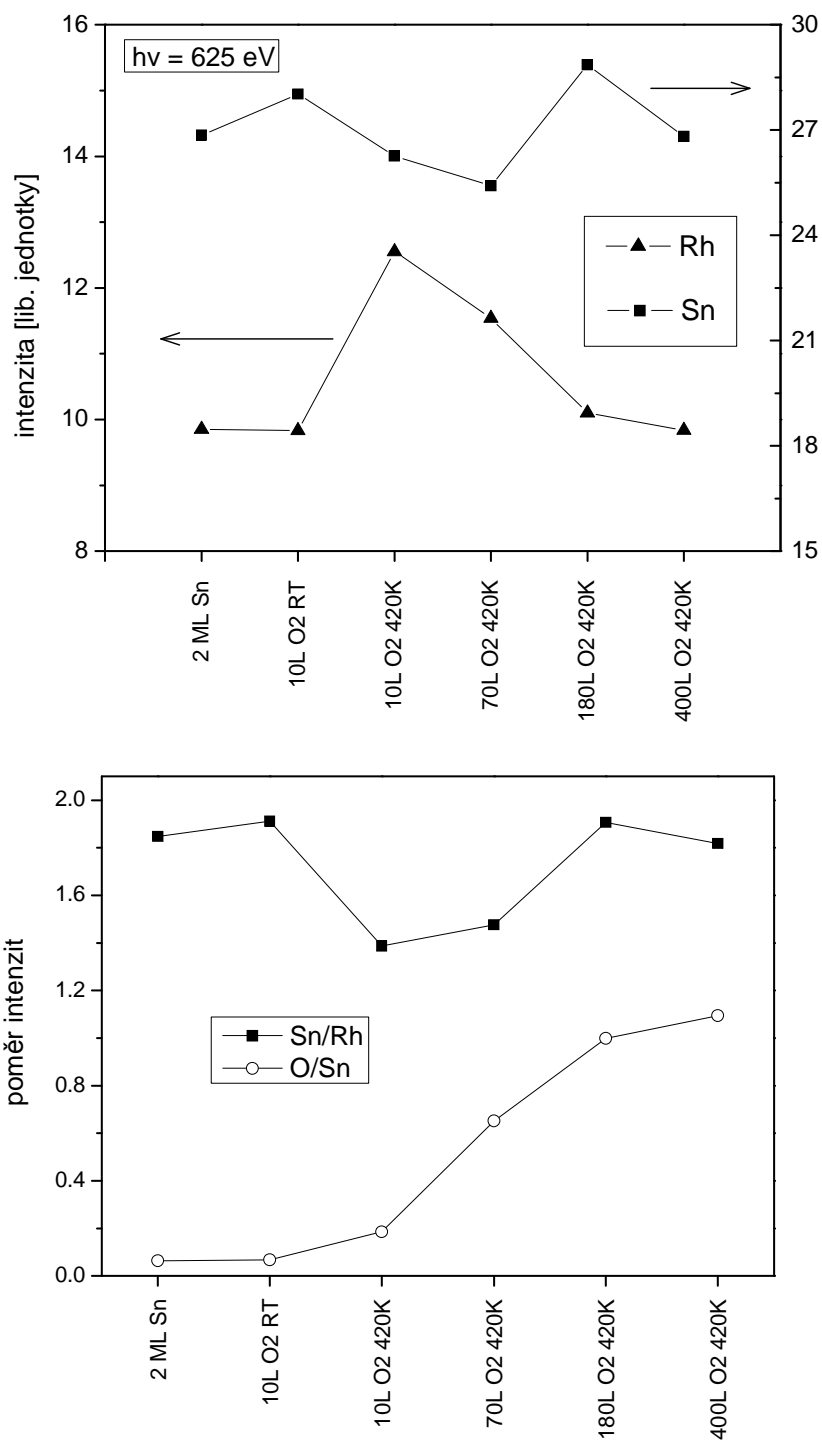


Obrázek 5.30: Vývoj píku $Rh\ 3d_{5/2}$ s narůstající expozicí O_2 . Spektra byla změřena s primární energií 405 eV a průletovou energií analyzátoru 10 eV. Pro srovnání je uvedeno i spektrum čistého povrchu před depozicí Sn a po depozici 2 ML Sn před oxidací. Svislé čáry na 306.64 eV a 307.17 eV ukazují pozici píku $Rh\ 3d_{5/2}$ v několikvrstvé slitině Sn-Rh a objemového píku čistého Rh(111).

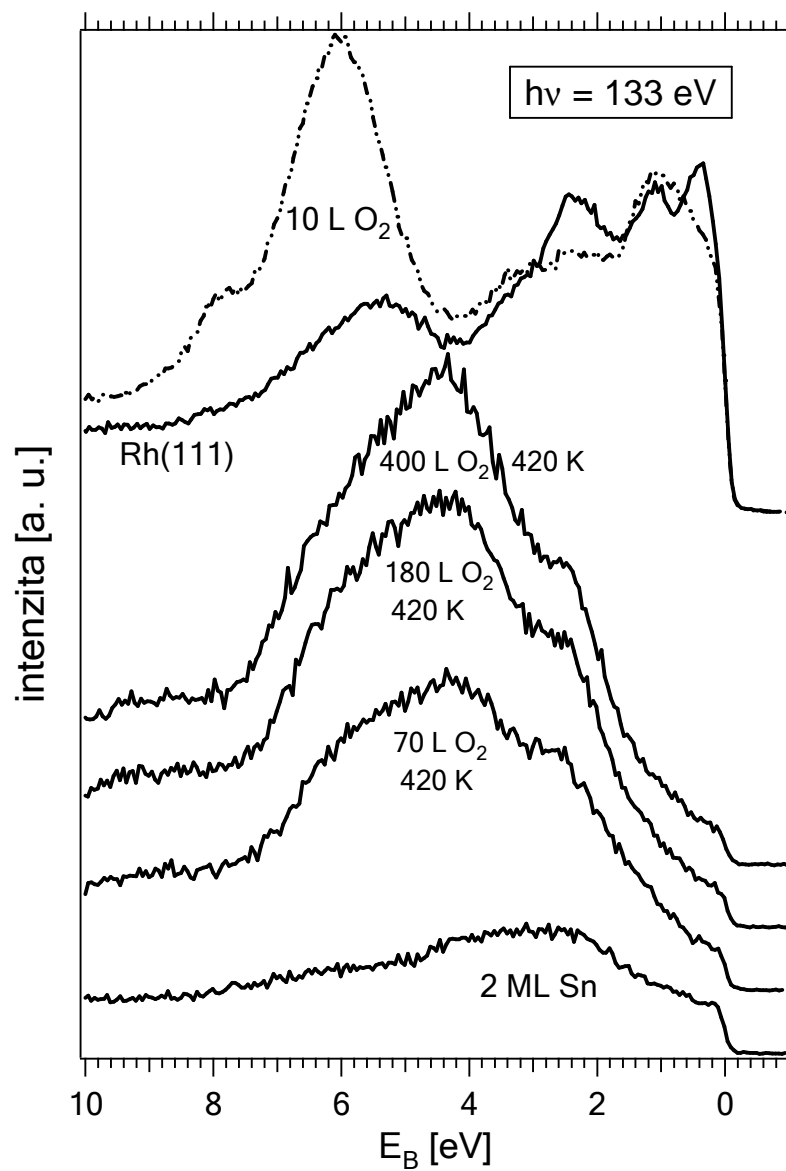
Vývoj intenzity píků $Rh\ 3d$ a $Sn\ 3d$ i poměrů intenzit $Rh\ 3d$ a $Sn\ 3d$ během oxidace je na obr. 5.31. Při první oxidaci za zvýšené teploty signál z Rh stoupl absolutně o 28 % a také relativně vůči signálu Sn . Při dalších oxidacích se jak

intenzita *Rh* tak poměr *Sn/Rh* vrátí k hodnotě po depozici *Sn*. Intenzita *Sn 3d* v prvních fázích oxidace za zvýšené teploty nejprve poklesla a pak stoupla. Tady není vývoj tak průkazný jako u intenzity *Rh 3d*, a změny jsou menší. Vývoj poměru *Sn/Rh*. Metoda *LEED* po depozici a během oxidace ukázala jen difúzní rozptyl, povrch tedy nebyl uspořádán a fotoelektronová difrakce neměla v tomto případě na intenzity vliv. Vývoj intenzit naznačuje difúzi *Sn* pod povrch a tvorbou slitiny v počátcích oxidace a zpětnou difúzi k povrchu a pokrývání *Rh* vznikajícím oxidem.

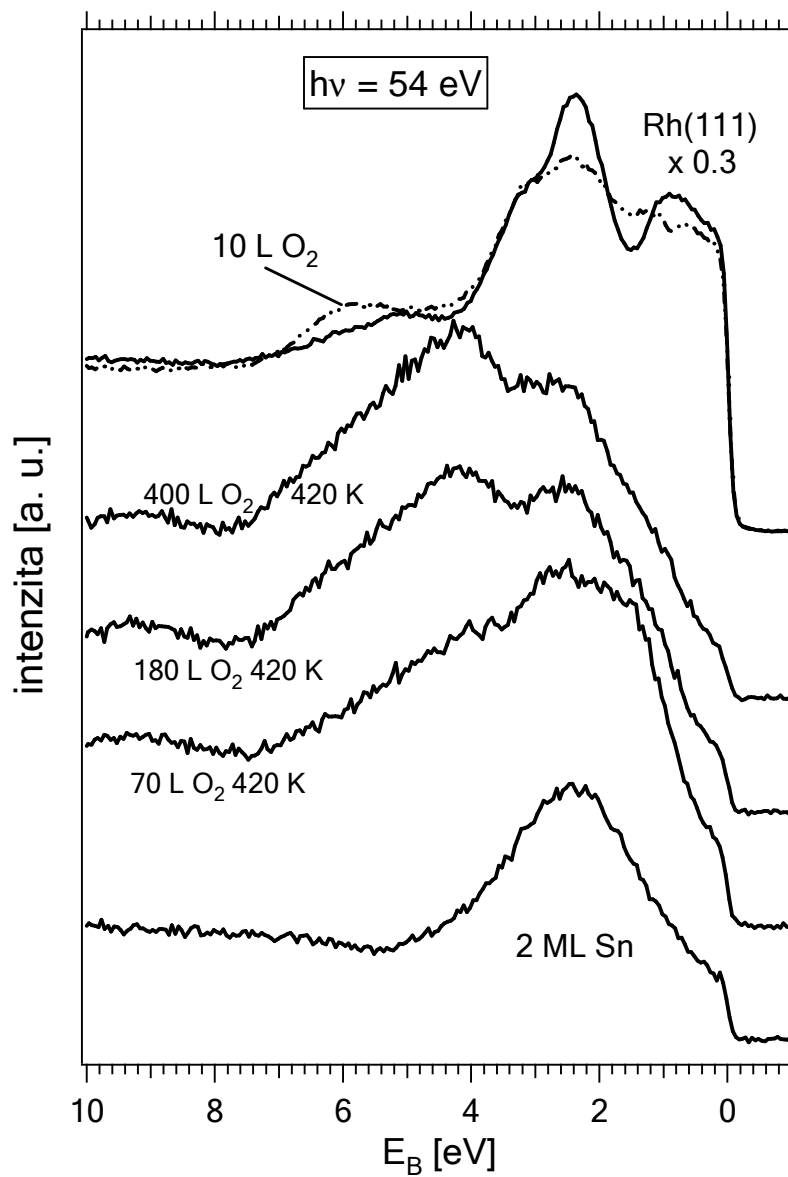
Spektra valenčního pásu měřená při energiích 133 eV a 54 eV jsou na obr. 5.32 a 5.33. Spektra změřená s energií 133 eV ukazují postupný nárůst intenzity v oblasti 2-7 eV s maximem na ~ 4.5 eV, spojenou s emisí z hladiny *O 2p* v oxidu, tvar spektra se s postupující oxidací výrazně nemění. U spekter měřených s energií 54 eV je však vidět trochu odlišný vývoj. Po první oxidaci došlo k nárůstu intenzity v oblasti 1 – 2 eV. Za ten je zodpovědný příspěvek elektronů *Rh 4d*, což potvrzuje ztenčení vrstvy *Sn*, jak část *Sn* difundovala do *Rh* substrátu a tvořila slitinu s atomy *Rh*, které se tak dostaly blíže k povrchu. Maximum této struktury (1.4 eV) odpovídá poloze maxima valenčního pásu po vytvoření vícevrstvé slitiny. To, že je to patrné jen na spektru měřeném s primární energií 54 eV, lze vysvětlit značným rozdílem v poměru fotoionizačního účinného průřezu hladin *Rh 4d* a *Sn 5s*. Pro primární energii 54 eV je poměr $\sigma_{Rh4d}/\sigma_{Sn5s}$ roven 72 a pro 133 eV jen 5.3 [90]. Podobně je tomu i pro hladiny *Sn 5p* a *O 2p*. Proto se při vyšší primární energii (133 eV) ve spektru s výrazně převažujícím signálem *Sn* a *O* orbitalů nárůst signálu *Rh 4d* viditelně neprojevil. Při dalších oxidacích je tato struktura opět potlačena a narůstá už jen oxidová struktura v oblasti 3 – 7 eV. To souhlasí s difúzí atomů *Sn* z objemu zpět k povrchu, kde se podílí na tvorbě oxidu, jak bylo navrženo výše. Segregace *Sn* na povrchu vlivem adsorpce kyslíku byla pozorována i na systému *Sn/Pd(110)* [185]. Valenční pás poskytuje lepší možnost rozlišit mezi *SnO2* a *SnO* [190,192]. Jeho hlavními rysy po oxidaci jsou pík na vazebné energii 2.7 eV původem z orbitalu *Sn 5s* a struktura s maximem na 4.5 eV spojená s elektrony *O 2p*. Ve spektru je také patrné rameno na 6.2 eV a menší pík na 9.3 eV. Vazebné energie píků dobře souhlasí



Obrázek 5.31: Vývoj intenzit píků Sn 3d a Rh 3d a poměrů Sn/Rh a O/Sn určených z intenzit píků Sn 3d, Rh 3d a O 1s.



Obrázek 5.32: Vývoj valenčního pásu změřeného s primární energií 133 eV s narůstající expozicí O_2 .



Obrázek 5.33: Vývoj valenčního pásu změřeného s primární energií 54 eV s narůstající expozicí O_2 .

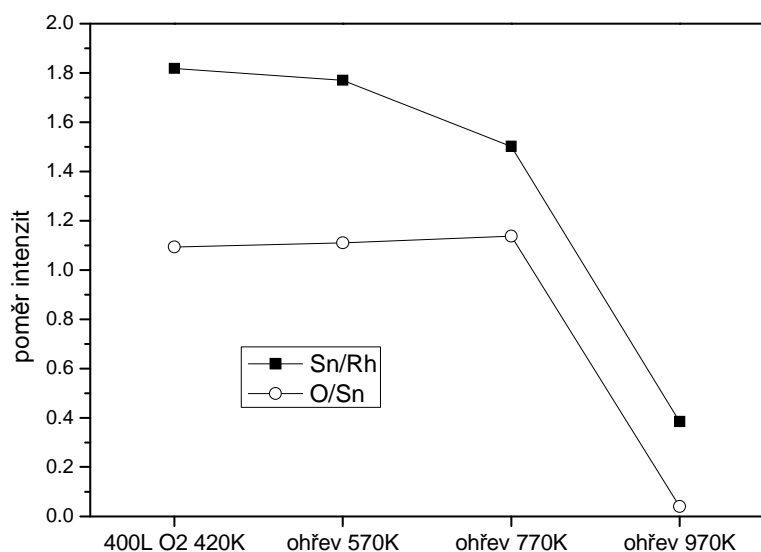
s hodnotami 2.9, 4.8 a 9.4 eV pozorovanými v počátečních fázích oxidace Sn fólie v práci [181]. Všechny jsou typické pro SnO spíše než SnO_2 a podporují výše uvedenou myšlenku, že v našem případě se na povrchu tvořil SnO . Hlavní rozdíl mezi zde prezentovanými spektry a těmi ve studiích [181,190,192] je vyšší intenzita struktury kolem 4.5 eV spojené s elektrony $O\ 2p$ způsobená vyšším ionizačním účinným průřezem této hladiny při energii 133 eV. Rameno na 6.2 eV je viditelné hlavně po první oxidaci. Může k němu přispívat emise z kyslíku adsorbovaného na aktivních pozicích Rh , které jsou v počátcích adsorpce četnější. Jeho E_B je totiž podobná jako pro kyslík adsorbovaný na $Rh(111)$ (6.1 eV).

Na základě všech prezentovaných dat můžeme nyní navrhnout mechanismus oxidace povrchu. V počátcích oxidace pravděpodobně došlo díky zvýšené teplotě k částečnému odkrytí Rh díky difúzi Sn do objemu a možné koalescenci Sn do 3-dimenzionálních ostrůvků. To vytvořilo aktivní pozice pro disociaci O_2 , která je prvním krokem oxidace. Později během oxidace docházelo k oxidaci Sn na rozhraní slitiny a vznikajícího oxidu. Na Sn/Rh je tedy za použitého tlaku a teploty (1×10^{-7} Torr, 420 K) oxid termodynamicky výhodnější než slitina. Vznikající oxid postupně pokryl povrch, čímž zanikly aktivní pozice pro disociaci, a oxidace se tím prakticky zastavila.

5.8 Teplotní stabilita $SnO_x/Rh(111)$

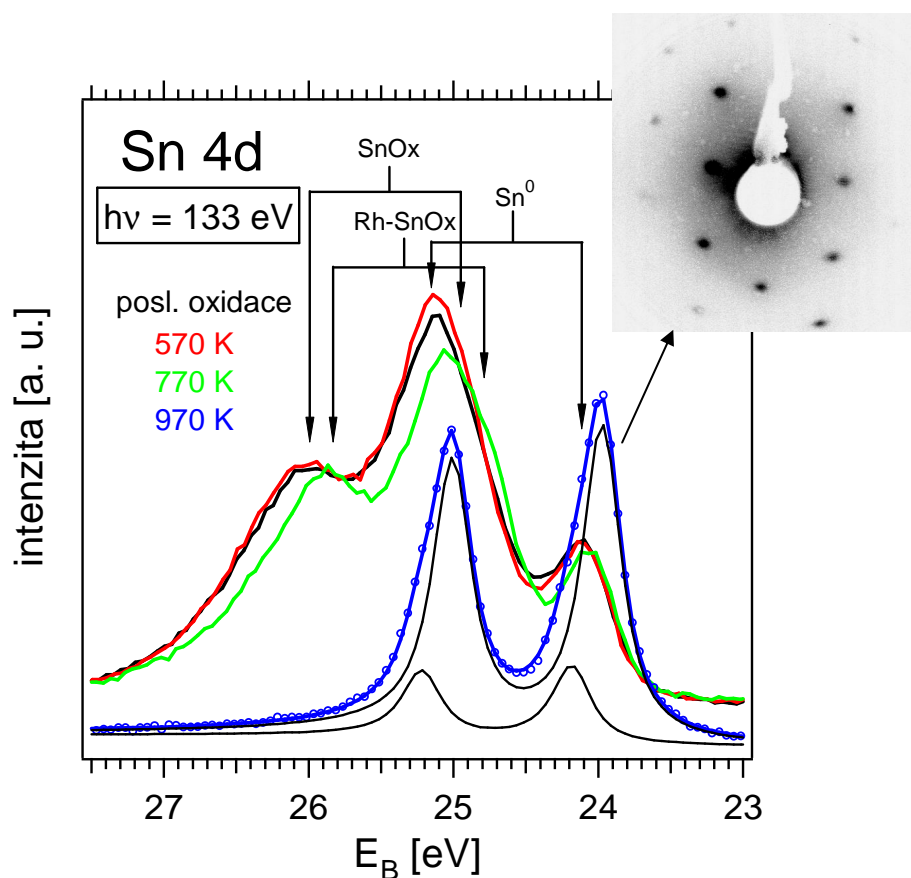
Povrch zoxidovaný postupem v předchozí části byl podroben postupně několika ohřevům za účelem studia teplotní stability získaného systému $SnO_x/Sn-Rh(111)$. Konkrétně šlo o teploty 420, 570, 770 a 970 K a všechny ohřevy trvaly 10 min. Po ohřevu na 420 K nedošlo k žádným pozorovatelným změnám, proto nejsou příslušná spektra v této práci prezentována ani diskutována. Je to dáno zřejmě tím, že při 420 K probíhala již oxidace. Ke změnám, které tato teplota mohla způsobit, tedy již ve vzorku došlo při oxidaci a na změnu již vzniklého oxidu (a slitiny pod ním) je tato teplota zjevně nízká. Změny intenzit píků $O\ 1s$, $Sn\ 3d$ a $Rh\ 3d$ během dalších ohřevů jsou na obr. 5.34 jako poměry Sn/Rh a O/Sn . Hodnoty poměrů jsou spočítány z intenzit píků $Sn\ 3d$, $Rh\ 3d$ a $O\ 1s$, změřených při $h\nu = 625$ eV, dělených intenzitou primárního záření a ionizačním účinným průřezem příslušné hladiny pro energii

fotonů 625 eV. Ohřev na 570 K způsobil slabý pokles poměru Sn/Rh a nepatrný nárůst poměru O/Sn , došlo nejspíš k difúzi části Sn pod oxidem do hlubších vrstev slitiny. Ohřev na 770 K již znamenal znatelný pokles poměru Sn/Rh , jak tato difúze pokračovala. Poměr O/Sn se prakticky nemění až do ohřevu na 970 K, který způsobil úplný rozklad oxidu, ztrátu signálu $O 1s$ a dramatický pokles poměru Sn/Rh .



Obrázek 5.34: Změny poměrů koncentrací určené z ploch píků $Sn 3d$, $Rh 3d$ a $O 1s$ měřených s primární energií 625 eV.

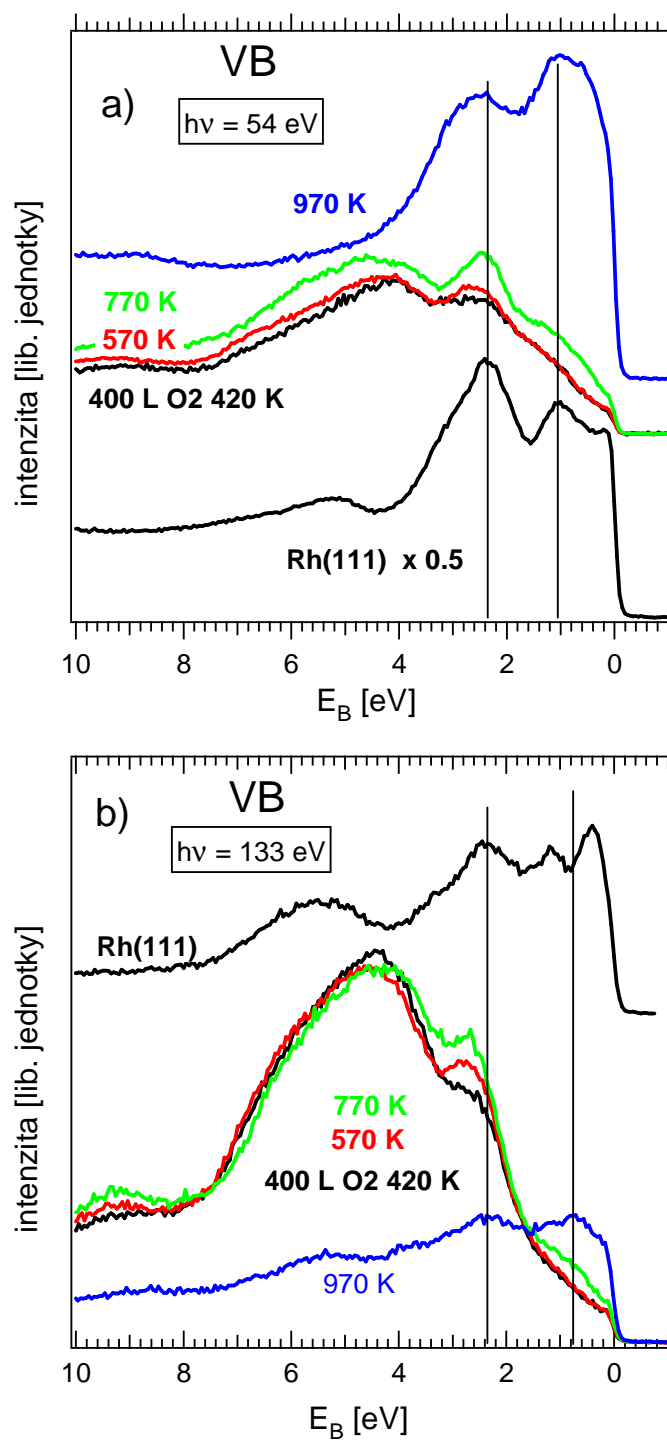
Změny ve spektru $Sn 4d$ při ohřevu dokumentuje obr. 5.35. Ohřev na 570 K se na spektru projevil minimálně. Pokus o fit spekter $Sn 4d$ během ohřevu nebyl úspěšný, protože si vynutil zahrnutí další komponenty s velmi podobnou vazebnou energií jako původní oxidová složka a výsledky byly nejednoznačné. Po ohřevu na 770 K se však oxidový dublet (v obr. Označený $Sn0$) posunul o 0.13 eV k nižší vazebné energii a celková intenzita $Sn 4d$ klesla o 10 %. To je v souladu s poklesem koncentrace Sn ve slitině pod oxidem a zvýšeným vlivu Rh na Sn v oxidu. Ohřevem na 970 K došlo k rozkladu oxidu a vytvoření slitiny s rekonstrukcí $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, což dokumentuje difrakční obrazec $LEED$ na obr. 5.35. Ve spektru $Sn 4d$ je přítomna jen kovová složka, nicméně obsahuje dvě komponenty na 23.97 eV a 24.18 eV. Méně intenzivní složka na 24.18 eV přísluší Sn v podpovrchových vrstvách. Difrakce



Obrázek 5.35: Vývoj spektra Sn 4d vlivem ohřevu oxidovaného vzorku. V obrázku jsou šipkami označeny polohy píků příslušejícím kovovému Sn (Sn^0), oxidovanému Sn (SnO_x) a oxidovanému Sn se silnějším vlivem Rh (Rh-SnO_x). Barva textu v legendě odpovídá barvě spekter. Vložený difraktogram LEED, získaný po ohřevu na 970 K, dokládá vytvoření uspořádané povrchové slitiny.

LEED při energii elektronů 32 eV ukázala kromě rekonstrukce $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ i slabé stopy rekonstrukce (2×2) . Intenzita byla velmi nízká, proto difrakční obrazec není uveden. Potvrzuje to, že Sn nebyl přítomen jen v první povrchové vrstvě, ve shodě s výsledky uvedenými v části zabývající se tvorbou slitiny.

Spektra valenčního pásu změřená s primární energií 54 eV jsou na obrázku 5.36 a). Po ohřevu na 770 K došlo k nárůstu signálu ze slitiny Sn-Rh pod oxidovou vrstvou mezi 0 a 1.5 eV a pík na E_B přibližně 2.5 eV stal výraznějším. To ukazuje na ztenčení oxidu, nebo změnu jeho morfologie. Valenční pás změřený s $h\nu = 133$ eV



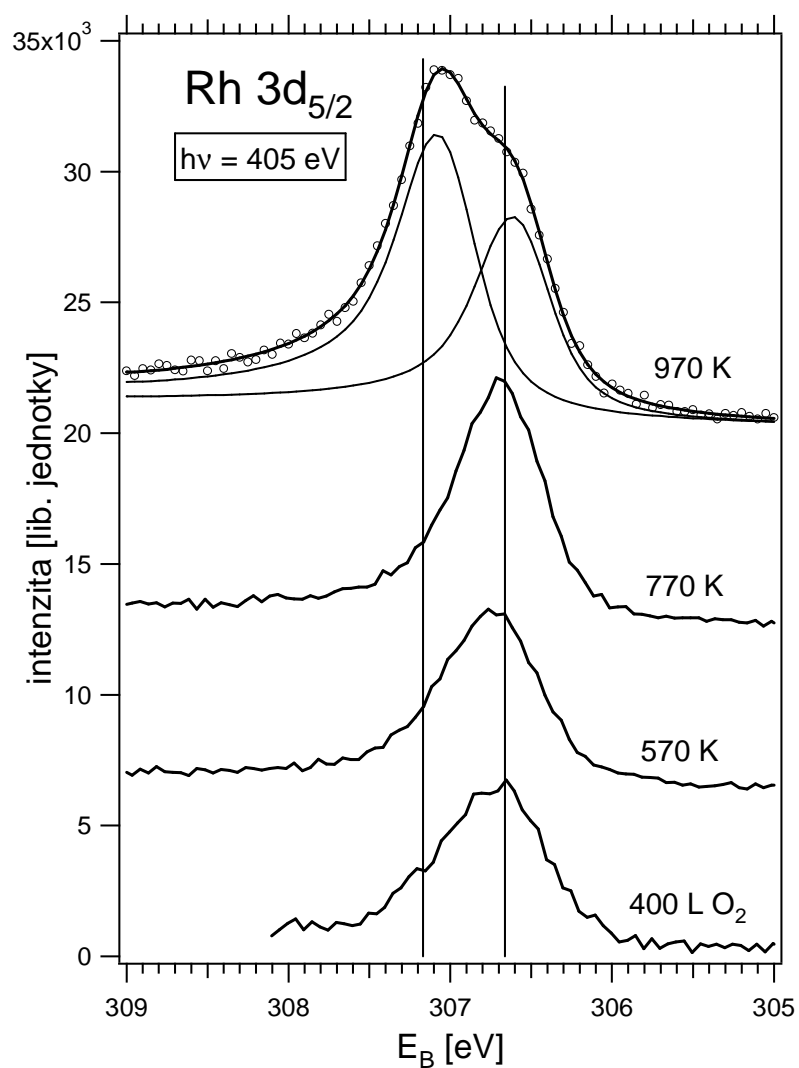
Obrázek 5.36: Změny valenčního pásu během ohřevu oxidovaného vzorku. Pro srovnání je uvedeno i spektrum Rh(111).

na obr. 5.36 b) ukazuje podobný vývoj. Při ohřevu na 570 a 770 K došlo k postupnému zvýraznění píků na 2.6 eV a 9.3 eV a po ohřevu na 770 K pak také k nárůstu intenzity mezi 0 a 1.5 eV. Ohřev na 970 K způsobil rozklad oxidu, emise z orbitalů $O 2p$ s maximem na ~ 4.5 eV chybí a ve spektru převládá emise z pásu $Rh 4d$, jehož tvar připomíná spektrum po ohřevu 6 ML $Sn/Rh(111)$ na 1150 K s píkem na ~ 0.7 eV, který je charakteristický pro povrchovou slitinu (srovnej s obr. 5.9).

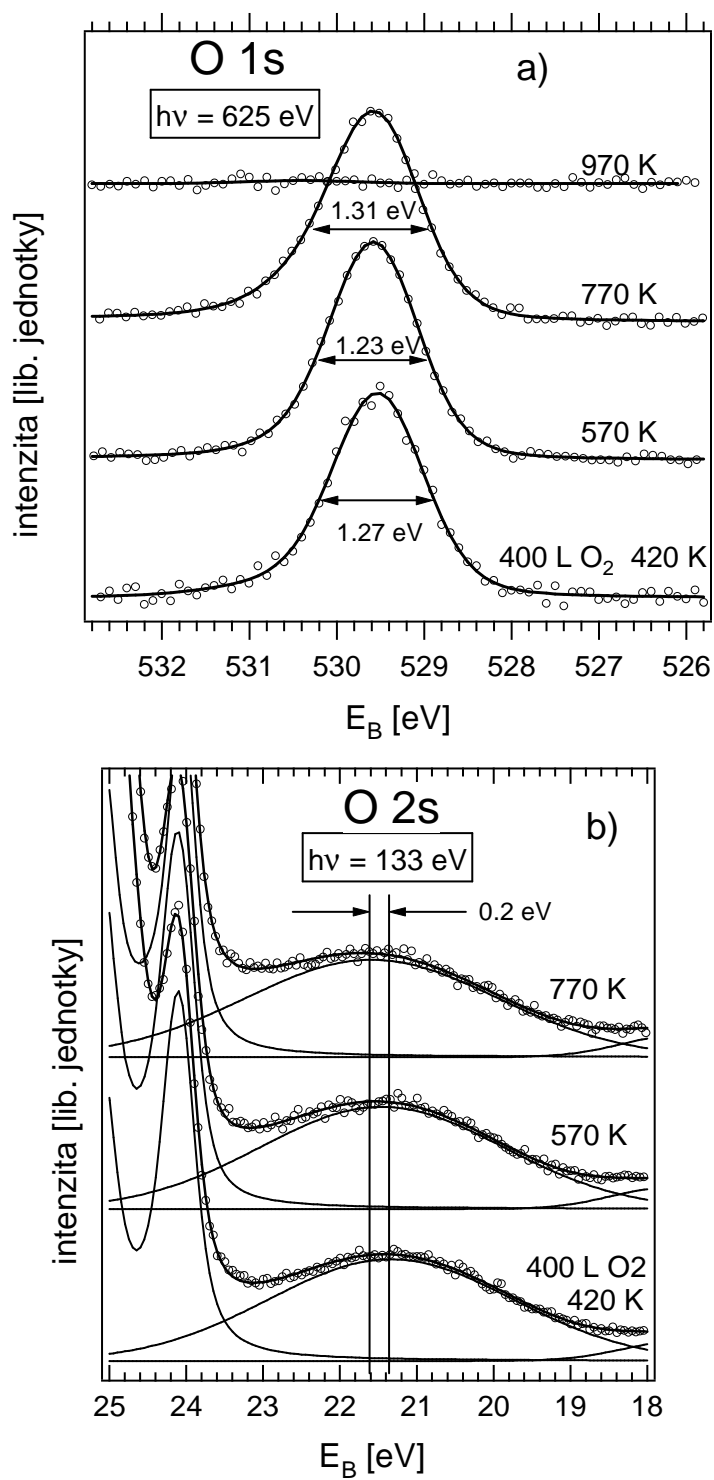
Ohřev způsobil také malý posun píku $Rh 3d_{5/2}$ k nižší E_B a pokles jeho pološířky (viz obr. 5.37). Velmi dobré shody s experimentálními daty u spektra po ohřevu na 770 K bylo dosaženo nafitováním spektra jedinou komponentou. Pološířka použitého píku byla 0.646 eV. To je jen o málo více než u objemové složky čistého $Rh(111)$ (0.627 eV), což ospravedlňuje použití jediné komponenty. Poloha tohoto píku je 306.66 eV, jeho posun je tedy -0.51 eV vzhledem k objemové složce čistého $Rh(111)$. Poloha píku je prakticky stejná jako při vytvoření částečně uspořádané vícevrstvé slitiny po ohřevu 6 ML $Sn/Rh(111)$ na 800 K (306.64 eV) v části zabývající se tvorbou slitiny. Tyto změny byly doprovázeny poklesem poměru koncentrací Sn/Rh o 17 % a nepatrným nárůstem podílu O/Sn o 5% - viz obr. 5.34. To napovídá tomu, že při zvýšení teploty na 770 K došlo k poklesu koncentrace Sn ve slitině pod oxidem, zatímco užší pík $Rh 3d_{5/2}$ je znakem vyšší homogenity slitiny. Po ohřevu na 970 K a rozkladu oxidu se na povrchu vytvořila povrchová slitina $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Pík $Rh 3d_{5/2}$ se skládá ze dvou komponent na vazebných energiích 306.59 eV a 307.05 eV. První z nich pochází od atomů Rh v povrchové slitině a druhý od Rh z hlubších vrstev. Rozdíl jejich vazebných energií od hodnot v ideální povrchové slitině (306.67 eV a 307.18 eV) je způsoben tím, že Sn je stále ještě přítomen i v podpovrchových vrstvách.

Pík $O 1s$ po ohřevech na 570, 770 a 970 K je na obr. 5.38 a). Spektra až do teploty 770 K nevykazují žádné výrazné změny, ale pološířka píku po ohřevu na 770 K je o něco vyšší (1.31 eV) než po ohřevu na 570 K (1.23 eV). To může být kvůli nové složce, která je vůči původnímu píku trochu posunuta. Maximum píku $O 2s$ na obr. 5.38 b) se během ohřevu posunulo o 0.2 eV na vyšší E_B , což potvrzuje malou změnu v oxidové vrstvě. Důvodem tohoto posunu a posunu oxidové složky $Sn 4d$ může být pozorovaný pokles koncentrace Sn pod oxidem a posílení vlivu Rh . Změny

pozorované ve valenčním pásu jsou ale spíš důsledkem morfologických změn samotné oxidové vrstvy, které ovlivnily její elektronickou strukturu. Po ohřevu na 970 K a rozkladu oxidu došlo k vymizení signálu $O 1s$ na příslušném spektru na obr. 5.38.



Obrázek 5.37: Vývoj píku Rh 3d_{5/2} během ohřevu oxidovaného vzorku. Spektra byla změřena s primární energií 405 eV a průletovou energií analyzátoru 5 eV. Svislé čáry na vazebných energiích 306.64 eV a 307.17 eV ukazují pozici píku Rh 3d_{5/2} ve vícevrstvé slitině Sn-Rh a objemového píku čistého Rh.



Obrázek 5.38: Vývoj píků O 1s a O 2s během ohřevu oxidovaného vzorku 2 ML Sn/Rh(111).

Kapitola 6

Nesené částice na Al_2O_3

Nesené tenké vrstvy, případně částice, katalyticky aktivních kovů, deponované na inertních substrátech jako je Al_2O_3 nebo SiO_2 , jsou svými vlastnostmi velmi blízké reálným katalyzátorům. Tvoří tak jakýsi mezistupeň mezi modelovými systémy a reálnými katalyzátory, což studium této problematiky dělá velmi důležitým. Tyto systémy, tj. konkrétně tenké vrstvy Rh a Sn napařené na povrchu katalyticky „inertních“ substrátů umožňují porovnat chování slitiny v případě, kdy Rh je objemový materiál (kapitola 5) s případem, kdy je Rh ve formě tenké vrstvy nebo částic na povrchu jiného substrátu (tato kapitola). Pro tyto experimenty jsme použili substráty Al_2O_3 , které byly již dříve úspěšně použity v předcházejících výzkumech problematiky nesených částic na „inertních“ podložkách, viz např. [193-197]. Protože je známo, že morfologie deponovaných Rh částic závisí na povaze substrátu [198] a reaktivita $Rh-Al_2O_3$ i analogického systému $Pd-Al_2O_3$ závisí na orientaci substrátu [199,200], byly pro studium vlastností systému $Rh+Sn/Al_2O_3$ připraveny vrstvy na orientovaných ($\alpha-Al_2O_3$) i polykrystalických ($\gamma-Al_2O_3$) podložkách. V kapitole 5 bylo ukázáno, že v případě modelového systému $Sn/Rh(111)$ závisí strukturní, elektronické i adsorpční vlastnosti na množství Sn ve slitině a na teplotě ohřevu. K experimentům na orientovaných podložkách $\alpha-Al_2O_3(0001)$ se tedy přistoupilo i kvůli potřebě ohřevu nesených tenkých vrstev na vyšší teploty, které měly lépe stimulovat vytvoření slitiny.

6.1 Příprava substrátů $\gamma-Al_2O_3$ pro depozici Rh a Sn

Jako výchozí materiál pro přípravu $\gamma-Al_2O_3$ byl použit polykrystalický Al v čistotě 99.999 % který byl zakoupen u firmy Goodfellow. Tento Al plech byl nastříhán na vzorky o rozměrech 10x10x0.5 mm a mechanicky vyleštěn diamantovými pastami s klesající velikostí zrn až do zrcadlového lesku. Následovalo leptání v chemickém roztoku kynalbrit o složení H_3PO_4 s.q. 1.75 – 78% obj., HNO_3 s.q. 1.45 – 11% obj., H_2SO_4 s.q. 1.48 – 11% obj., $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ – 0.86 g/l. Leptání probíhalo při teplotě 95–100 °C po dobu 50–70 sekund. Následovalo čištění v HNO_3 (30% obj.) při pokojové teplotě po dobu přibližně 15 sekund a procedura byla zakončena důkladným očištěním vzorku v destilované vodě v ultrazvuku. Takto vyčištěné vzorky byly poté žhánány na vzduchu při teplotě 600 °C po dobu 24 hodin. Tím se na povrchu Al vytvořila vrstva Al_2O_3 o tloušťce přibližně 50–100 nm s krystaly o velikosti přibližně 0.1 μm a mřížovém parametru 7.9 Å [201]. Po této proceduře byl vzorek vložen do UHV aparatury, kde bylo provedeno vyhřátí substrátu na teplotu 790 K a očištění iontovým bombardem (Ar^+ ionty o energii 0.5 keV, hustota iontového proudu v oblasti vzorku $1 \cdot 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$) po dobu 15 min. Čistota substrátu byla ověřena metodou XPS.

6.2 Příprava substrátů $\alpha-Al_2O_3$

V práci byl použit jako substrát i monokrystalický safír ($\alpha-Al_2O_3$) s orientací povrchu (0001). Oproti polykrystalickým podložkám z předcházejícího odstavce umožňoval ohřev na vyšší teploty a také nižší možnost interakce substrátu s depozitem, která byla pozorována při ohřevu Rh na $\gamma-Al_2O_3$ v disertační práci [102]. Substráty měly rozměry 10x10x0.5 mm, byly mechanicky a chemicky vyleštěné od výrobce (CRYTUR s.r.o., Turnov). Takové se ještě chemicky přečistily v kyselině fosforečné s kapkou kyseliny dusičné (100 °C, 1 min) a po jejich očištění v destilované vodě v ultrazvuku následovalo žhánání na vzduchu při teplotě 1470 K po dobu dvou hodin. Studium povrchu substrátů připravených tímto postupem metodou RHEED (difrakce odražených vysoko-energetických elektronů) potvrdilo dostatečně

hladký povrch s nevýraznou přítomností atomárních schodů [202]. V UHV aparatuře pak byly substráty očištěny iontovým bombardem se stejnými parametry jako v případě $\gamma-Al_2O_3$ a po vložení do aparatury ohřevem v O_2 na 790 K a jejich čistota ověřena metodou XPS.

6.3 Studium oxidace a redukce $Sn/\gamma-Al_2O_3$ a $Rh+Sn/\gamma-Al_2O_3$ metodou XPS

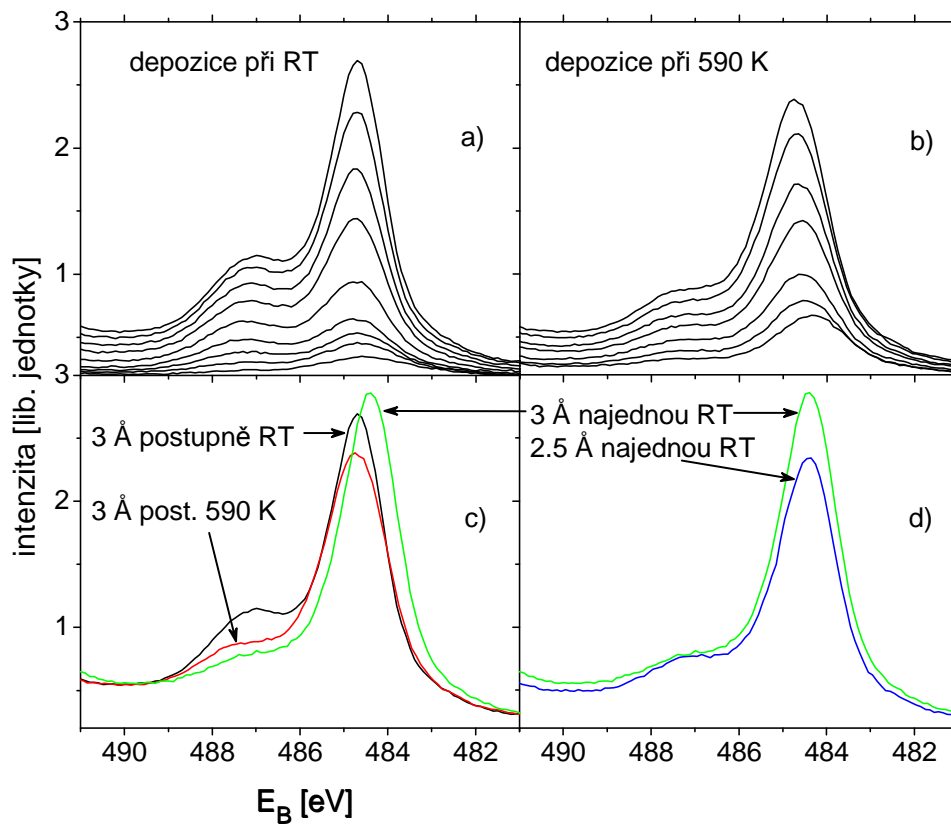
$Sn/\gamma-Al_2O_3$

Pro pochopení chování směsných vrstev (částic) $Sn+Rh/Al_2O_3$ a role obou deponovaných složek při interakci s CO a O_2 byl nejprve studován i samotný Sn deponovaný na monokrystalický $\alpha-Al_2O_3$ s orientací (0001) i polykrystalický $\gamma-Al_2O_3$.

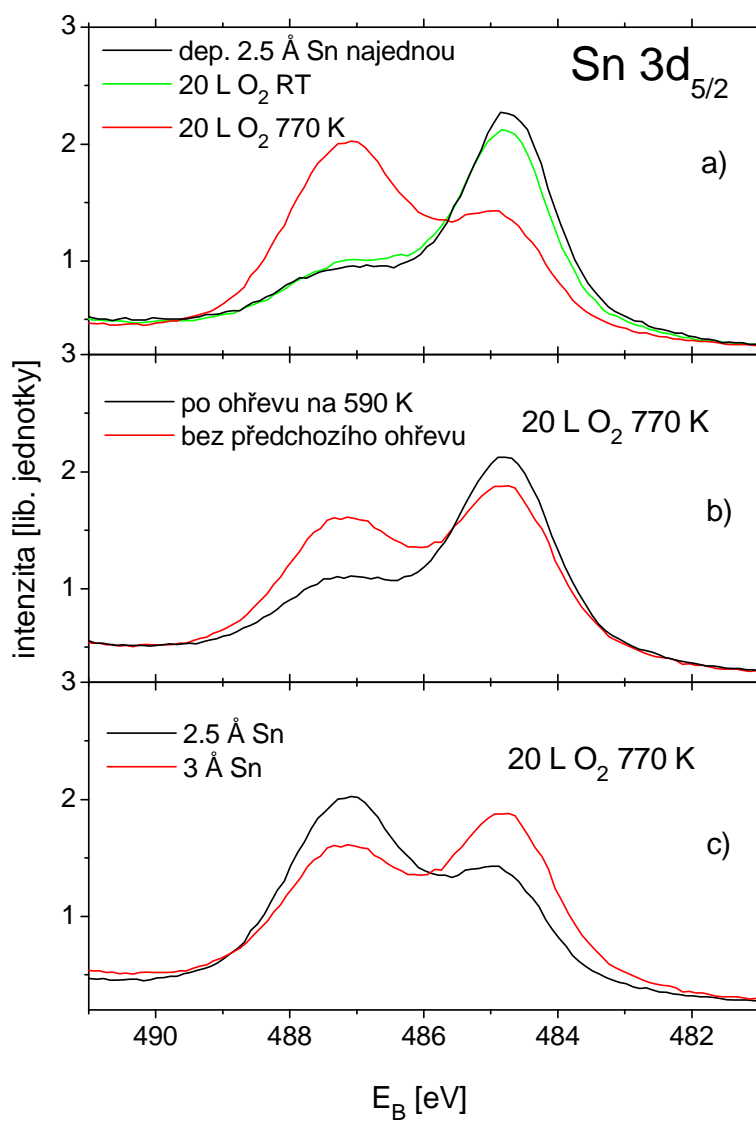
Růst Sn vrstvy při RT a 590 K ukazují obr. 6.1 a) a b). Celkové deponované množství (3 Å) i jednotlivé kroky depozice byly v obou případech stejné, jen spektra po prvních dvou depozicích při RT v obr. chybí. Na $E_B \sim 487$ eV je vidět oxidová složka, která byla přítomna na všech studovaných vzorcích. Rozdíl mezi oběma případy a) a b) není velký, ale nižší intenzita po poslední depozici při 590 K ukazuje na větší velikost částic způsobenou koalescencí. To je nejspíš i důvod vyššího podílu oxidu u vrstvy deponované při RT . Na obr. 6.1 c) jsou spektra po obou postupných depozicích 3 Å Sn porovnána se spektrem změřeným na vzorku, kde bylo stejné množství Sn deponováno při RT stejnou depoziční rychlostí najednou. Je vidět, že částice oxidovaly méně ve srovnání s postupnou depozicí při RT i 590 K. Tyto výsledky vedou k závěru, že oxidaci způsobil O_2 ze zbytkové atmosféry v aparatuře, případně vznikající ve vypařovadle během depozice. Není tedy způsobena interakcí se substrátem. Ke stejnému závěru vede i porovnání spekter pro různá deponovaná množství na obr. 6.1 d). Také zde je vyšší podíl oxidu pro menší deponované množství (menší velikost částic).

Vliv oxidace v atmosféře O_2 (20 L, $p_{O_2} = 6 \times 10^{-9}$ Torr) za pokojové i zvýšené teploty na deponovanou vrstvu demonstruje obr. 6.2 a). Je z něj patrné, že teplota má

na oxidaci podstatný vliv, ale také že část Sn nezoxiduje ani při vysoké teplotě a zachovává si kovový charakter. Obr. 6.2 b) ukazuje vliv ohřevu vzorku před oxidací. Neohřátá vrstva (menší částice - bez koalescence) oxiduje velmi silně, zatímco vrstva po ohřevu (vytvoření větších částic) jen málo. To je v souladu s porovnáním oxidace pro různá deponovaná množství na obr. 6.2 c), kde se oxidace projeví silněji u menšího množství Sn . Ze všech těchto výsledků vyplývá, že se na povrchu Sn vytváří pasivační vrstva oxidu, která brání jeho další oxidaci.



Obr. 6.1: Pík $\text{Sn } 3d_{5/2}$ – a) depozice 3 Å Sn na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ za pokojové teploty, b) depozice 3 Å Sn na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ při 590 K, c) srovnání spekter po poslední depozici z a) a b) s depozicí najednou, d) srovnání spekter po depozici najednou pro různá množství.



Obr. 6.2: Pík Sn 3d_{5/2}, srovnání oxidace: a) 2.5 Å Sn/ γ -Al₂O₃ za pokojové a zvýšené teploty, b) 3 Å Sn/ γ -Al₂O₃ po předchozím ohřevu na 590 K a bez ohřevu, c) oxidace za zvýšené teploty pro dvě různá deponovaná množství bez předchozího ohřevu.

U tenkých vrstev (částic) Sn/Al_2O_3 po oxidaci byl zkoumán také vliv ohřevu až do 770 K a expozice CO při RT i za zvýšené teploty (590 K). Metoda XPS však po těchto procedurách neodhalila žádné změny, bez ohledu na parametry přípravy (depozice a oxidace). Samotné Sn částice (po vytvoření povrchového oxidu) jsou tedy za těchto podmínek stabilní.

Rh+Sn/ γ - Al_2O_3

Výsledky XPS měření na podložkách γ - Al_2O_3 byly ovlivněny nabíjením deponované vrstvy i substrátu. Pro korekci posunu vazebné energie způsobeného nabíjením vzorku byl pík $Al\ 2p$ prohlášen za vnitřní referenci s vazebnou energií 74.8 eV a spektra byla podle toho korigována. Ani tato procedura však nevedla k dostatečně spolehlivým hodnotám E_B XPS píků. Výsledky naznačovaly, že dochází k nestejnému nabíjení podložky a deponované vrstvy (částic), které se navíc mění během prováděných procedur. Po depozici Rh se jinak nabíjely kovové a jinak oxidové částice a podložka. Tento jev byl dříve pozorován u nesených kovových i oxidových částic na podložce s odlišnou vodivostí [203-207].

Srovnání polohy *Fermiho meze* ve valenčním pásu (tvořeném hlavně signálem Rh) s polohou píku $Al\ 2p$ (a jejími změnami) potvrdilo, že Rh částice se nabíjejí silněji než podložka. Proto byla vazebná energie píku $Rh\ 3d$ vztažena k *Fermiho mezi*.

Přehled jednotlivých kroků experimentu na vzorku $Rh+Sn/\gamma Al_2O_3$ je uveden v tabulce 6.1. Pokud není dále v textu a popisu obrázků uvedena teplota oxidace, jedná se o oxidaci při 770 K.

Vývoj píku $Sn\ 3d_{5/2}$ po důležitých experimentálních krocích (tj. takových, které způsobily podstatnou změnu ve spektru) je na obr. 6.3. Spektra $Sn\ 3d$ byla analyzována v programu KolXPD s použitím dvou komponent (kovové a oxidové). Ukázka fitu pro spektrum samotných Sn částic po oxidaci a směsných částic po redukci v CO je v obr. 6.4. Vývoj zastoupení oxidové složky píku $Sn\ 3d$ je vyneseno do grafu na obr. 6.5. Po depozici bylo 71 % Sn v kovovém stavu. Oxidace za zvýšené teploty zvýšila podíl oxidu. Již po depozici Rh došlo k výrazné redukci, ohřev na 770 K pak způsobil lepší oddělení kovové a oxidové složky. To lze vysvětlit vytvořením

slitiny $Sn-Rh$ a jejím oddělením od zbytku oxidu. Lze to chápat tak, že část iontů Sn^{x+} ($0 < x < 4$) vzniklých po depozici Rh byla ohřevem zredukována na Sn^0 ve slitině a uvolněný kyslík zoxidoval zbylou část Sn^{x+} iontů na Sn^{4+} (SnO_2). Segregace oxidu Sn a Rh částic může být také příčinou postupně se snižujícího podílu kovové složky Sn vznikající při opakovaných redukcích. Jde tedy pravděpodobně o změnu morfologie vrstvy (částic), při níž část SnO_2 ztratila kontakt s Rh . Z obr. 6.3 je dále zřejmé, že Sn oxidoval ochotněji v přítomnosti Rh , než bez něj.

Vývoj píku $Sn\ 3d_{5/2}$ během postupné oxidace (20 L O_2 při RT , 570 K a 770 K) vzorku $Rh+Sn/\gamma-Al_2O_3$ po stabilizaci ohřevem (770 K, 10 min.) je na obr. 6.6. Pro ilustraci různého nabíjení oxidu a kovu je osa vazebné energie korigována v jednom

Tabulka 6.1. Popis procedur na vzorku $Rh+Sn/\gamma-Al_2O_3$. Tučně jsou vyznačeny kroky, jejichž spektra jsou zahrnuta do obr. 6.3.

1. depozice Sn , 3 Å, RT

2. oxidace v O_2 , 20 L, $p = 6 \cdot 10^{-9}$ Torr, RT

3. oxidace v O_2 , 20 L, $p = 6 \cdot 10^{-9}$ Torr, 770 K

4. depozice Rh , 3 Å, RT

5. 5 ohřevů – 370 K, 470 K, 570 K, 670 K a 770 K, každý 10 min.

6. 3 oxidace v O_2 , 20 L, $p = 6 \cdot 10^{-9}$ Torr, RT , 570 K, 770 K

7. ohřev 770 K, 10 min.

8. redukce v CO , 20 L, $p = 3 \cdot 10^{-9}$ Torr, 420 K

9. TDS do 710 K, ohřev 770 K, 10 min.

10. redukce v CO , 5 L, $p = 3 \cdot 10^{-9}$ Torr, 420 K, TDS do 770 K

11. oxidace v O_2 , 20 L, $p = 6 \cdot 10^{-9}$ Torr, 770 K

12. ads. CO , 20 L, $p = 3 \cdot 10^{-9}$ Torr, RT

13. TDS do 600 K

14. redukce v CO , 20 L, $p = 3 \cdot 10^{-9}$ Torr, 420 K

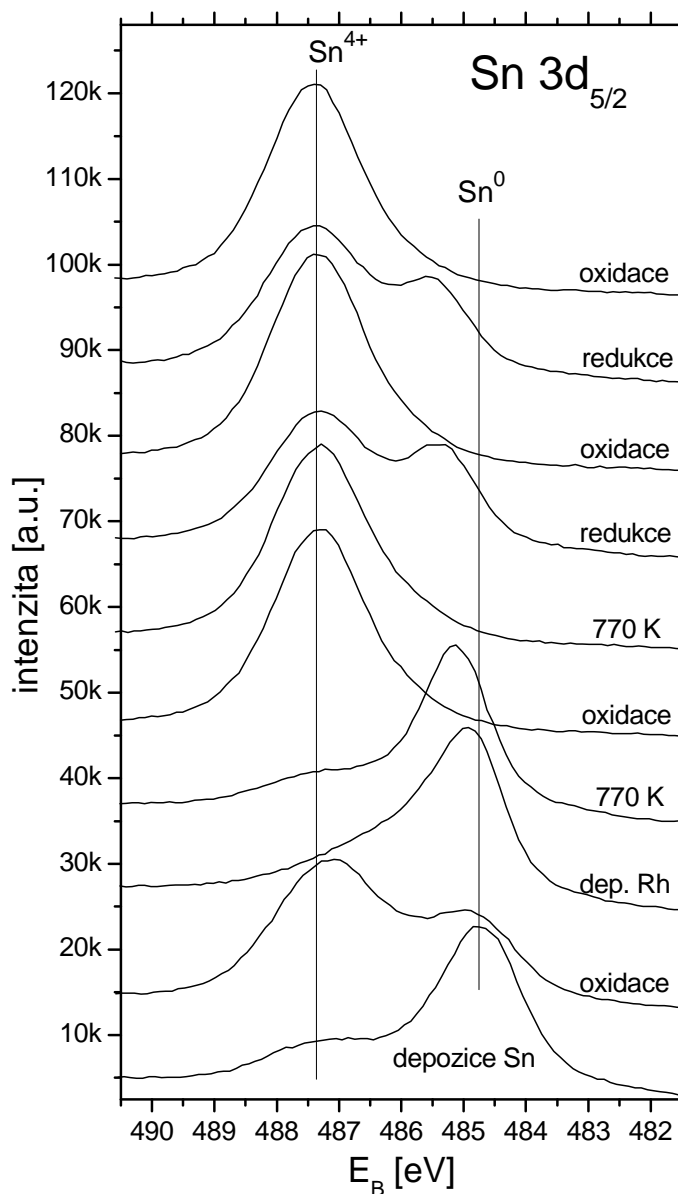
15. ads. CO , 20 L, $p = 3 \cdot 10^{-9}$ Torr, RT , TDS do 770 K

16. oxidace v O_2 , 20 L při 770 K

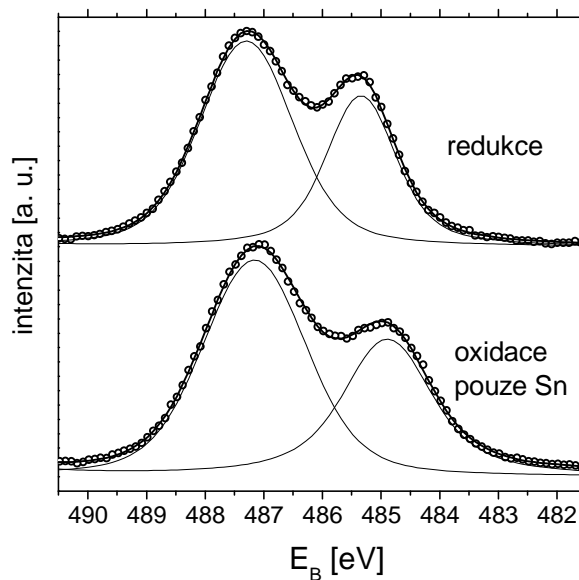
případě na polohu píku $Al\ 2p$ (a) a ve druhém na polohu *Fermiho meze* (b). Je vidět, že posuny kovové složky dávají lepší smysl při korekci na polohu *Fermiho meze*, zatímco u oxidové je tomu naopak. Ke zřetelné změně na vzorku s *Rh* došlo již po oxidaci při pokojové teplotě a při zvýšení teploty *Sn* zoxidoval úplně. Připomeňme, že na samotných *Sn* částicích v předcházející části byla oxidace při *RT* zanedbatelná a i při 770 K zoxidovaly jen částečně (obr. 6.2). Rozdíl vazebné energie kovové a oxidové složky činí 2.3 eV po oxidaci samotné *Sn* vrstvy před depozicí *Rh* (2. křivka odspodu na obr. 6.3) a 2 eV po redukci oxidované *Sn+Rh* vrstvy (7., popř. 9. křivka odspodu na obr. 6.3). Rozdíl 0.3 eV mezi oběma případy by mohl být způsoben právě přítomností *Rh* a jeho vazbou s *Sn* v kovovém stavu. Pokud však v případě *Sn+Rh* vrstvy korigujeme polohu kovové složky na *Fermiho mez*, získáme rozdíl 2.3 eV, tedy stejný jako bez *Rh*. Takto vysoký posun navíc ukazuje, že vytvořený oxid je SnO_2 [208].

Běžnou technikou jak zjistit oxidační stav prvku při nabíjení vzorku je určení modifikovaného *Augerova parametru* α' [188,189,191]. Ten je získán součtem vazebné energie $Sn\ 3d_{5/2}$ a kinetické energie nejvyššího *Augerova přechodu* $Sn\ M_4N_{45}N_{45}$ a jeho hodnota je nezávislá na nabíjení. Vývoj α' pro *Sn* je vyneseno do grafu na obr. 6.7. V případech, kde měl pík $Sn\ 3d$, resp. $Sn\ MNN$ významný podíl kovové i oxidové složky, je uvedena hodnota α' pro „zajímavější“ pík, tzn. po oxidaci pro oxidový a po redukci v *CO* pro kovový. Hodnota $\alpha'(Sn)$ kovové složky se prakticky nezměnila po depozici *Rh* ani během procedur. To potvrzuje, že změny E_B kovové složky v obr. 6.3 jsou skutečně způsobeny hlavně diferenciálním nabíjením. Po oxidaci *Sn* bez *Rh* je hodnota $\alpha'(Sn)$ oxidové složky 918.3 eV a průměrná hodnota po depozici *Rh* je 918.6 eV. Rozdíl není velký a je nejspíš způsoben přítomností dominantní kovové složky ve spektru $Sn\ MNN$ po oxidaci před depozicí *Rh*, a jejím překryvem se složkou oxidovou. V obou případech však hodnota velmi dobře souhlasí s $\alpha'(Sn)$ pro SnO_2 (918.5 eV) v literatuře [191].

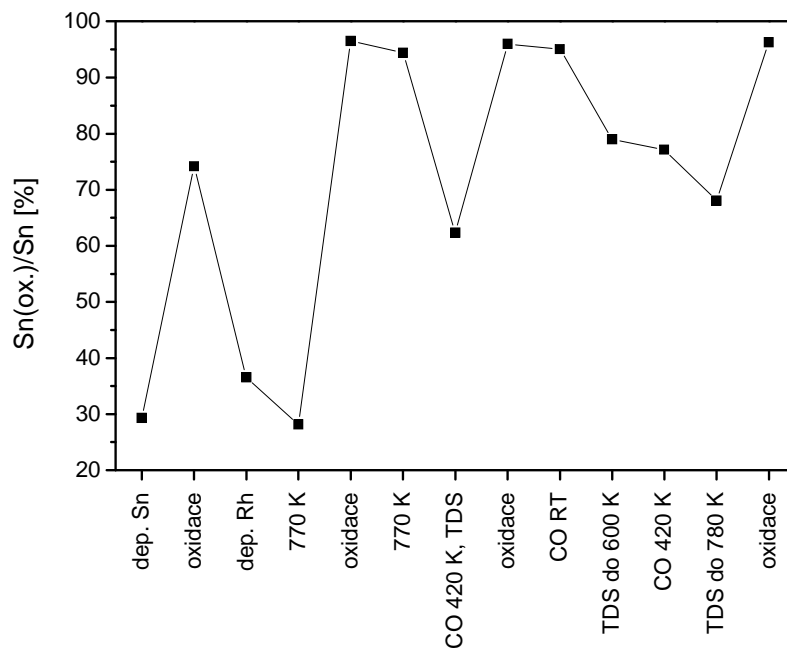
Potvrzením charakteru vytvářeného oxidu cínu (SnO_2) je i obr. 6.8, který ukazuje změnu ve valenčním pásu po oxidaci *Rh+Sn* vrstvy stabilizované ohřevem na 770 K (korespondující $Sn\ 3d$ spektra viz 4. a 5. křivku odspodu na obr. 6.3). V obrázku je i rozdíl vzniklý odečtením spektra před oxidací, vynásobeného



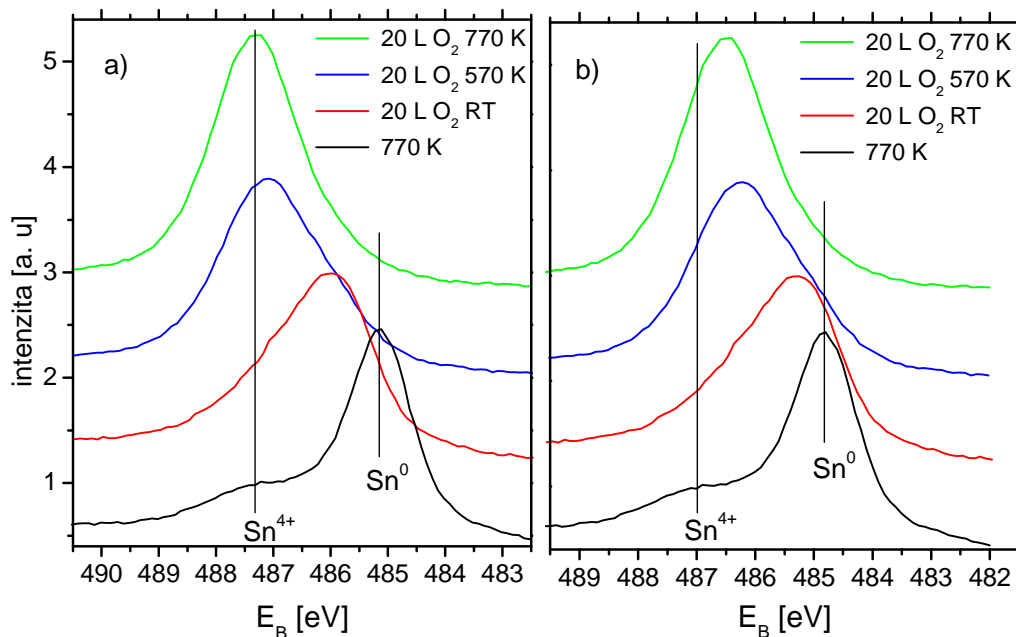
Obr. 6.3: Změny píku $Sn\ 3d_{5/2}$ na vzorku $SnRh(3+3)/\gamma-Al_2O_3$ vlivem oxidace $3\ \text{\AA}$ vrstvy Sn, depozice $3\ \text{\AA}$ Rh, ohřevu a opakovaných cyklů redukce v CO při $420\ K$ a oxidace v O_2 při $770\ K$. Osa vazebné energie je v tomto případě korigována na polohu píku Al $2p$. Svislé čáry ukazují polohu kovové (Sn^0) a oxidové složky (Sn^{4+}) po depozici Sn.



Obr. 6.4: Ukázka fitu píku $Sn\ 3d_{5/2}$ po oxidaci 3 Å vrstvy Sn a po redukci v CO (2. a 7. křivka odspodu v obr. 6.3 a) po odečtení Shirleyho pozadí a XPS satelitů.



Obrázek 6.5: Změny poměru oxidové složky k celkové ploše intenzitě Sn píku na vzorku $SnRh(3+3)/\gamma-Al_2O_3$. Všechny oxidace probíhaly při teplotě 770 K. Body odpovídají experimentálním krokům 1, 3-7, 10-16



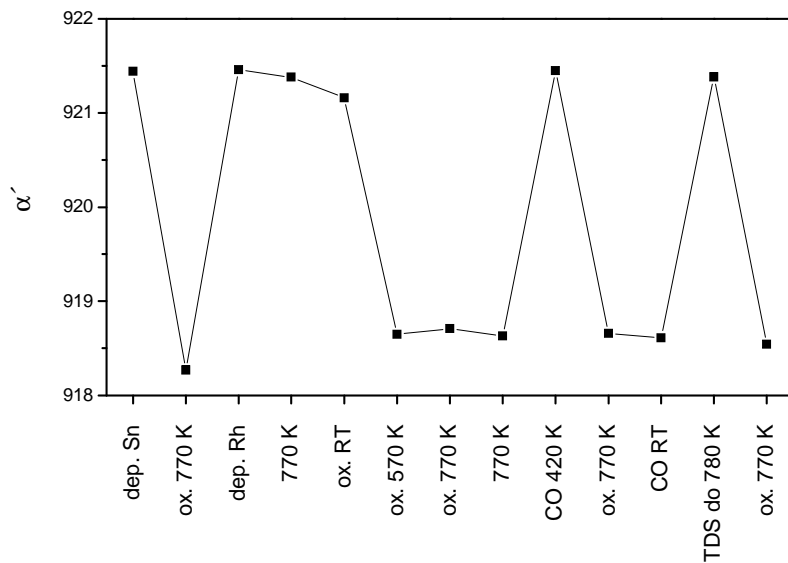
Obr. 6.6: Pík Sn $3d_{5/2}$: Postupná oxidace vzorku $SnRh(3+3)/\gamma-Al_2O_3$ stabilizovaného ohřevem na 770 K. Srovnání obou obrázků ilustruje nestejně nabíjení kovu a oxidu: a) – osa vazebné energie korigována na polohu píku Al 2p, b) – na polohu Fermiho meze. Svislé čáry ukazují polohu kovové (Sn^0) a oxidové složky (Sn^{4+}) po ohřevu na 770 K před oxidací a depozicí Rh.

vhodným faktorem, od spektra po oxidaci. Rozdíl má charakter valenčního pásu SnO_2 s nejintenzivnějším píkem na ~ 5 eV a dalším píkem na ~ 10 eV, zatímco SnO má nejvýraznější pík na 2.5 eV [190,192].

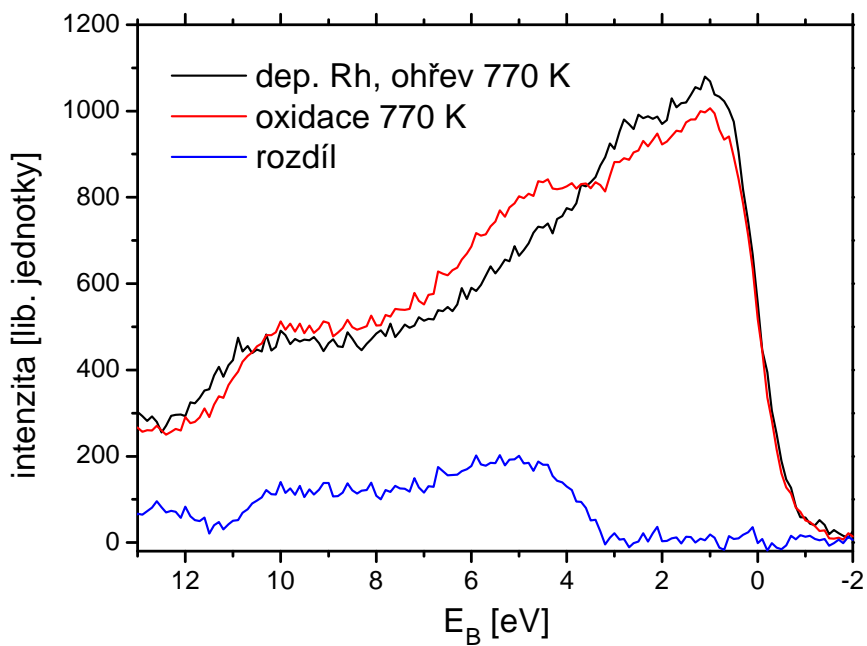
Změny ve spektru Rh $3d$ byly během experimentu minimální, proto jsou uvedeny jen hodnoty vazebné energie píku Rh $3d_{5/2}$ (korigované na Fermiho mez) a jeho pološířky – obr. 6.9. Augerův parametr není pro Rh uveden, jelikož z důvodu vysoké pološířky a nižší intenzity signálu píku Rh MNN nedával přesnější výsledky než korekce E_B (Rh $3d_{5/2}$) na Fermiho mez. Po depozici Rh a ohřevu jsou hodnoty níže, než je hodnota pro referenční Rh folii měřená na stejné aparatuře (307.25 eV). U malých částic navíc dochází obecně ke zvýšení E_B , což bylo pozorováno i při depozici 3 Å Rh na podložku $\gamma-Al_2O_3$, kde byla po stabilizačním ohřevu E_B rovna 307.35 eV. Jde tedy nejspíš o posun způsobený vytvořením slitiny. Po první oxidaci došlo ke zvýšení o ~ 0.25 eV. Tak nízký posun vylučuje vytváření oxidu Rh, u

kterého je posun znatelně vyšší. Následné redukce, resp. oxidace způsobily vždy snížení resp. zvýšení asi o 0.1 eV. To je v souladu s výsledky na modelovém systému $Sn/Rh(111)$ v kapitole 5, kde byla E_B ($Rh\ 3d$) ve slitině také nižší než objemová hodnota pro čisté Rh . Ztráta bimetalické interakce při zoxidování Sn a adsorpce kyslíku na Rh pak vždy hodnotu E_B zvýšila. Že se při dalších redukcích E_B nevrátí na hodnotu před první oxidací má stejnou příčinu jako snižující se podíl kovové složky ve spektru $Sn\ 3d$: zmenšující se styčnou plochu Rh a SnO_x v důsledku koalescence Rh částic a dalších možných morfologických změn jako je segregace oxidu na okraji Rh částic. Segregaci naznačuje i nárůst intenzity Rh během oxidací na obr. 6.10.

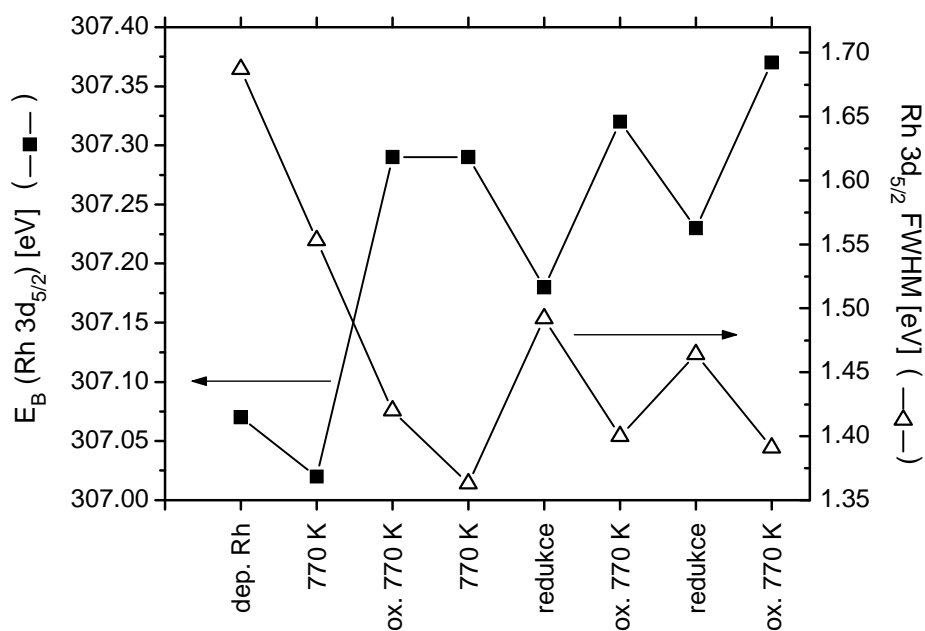
Analogické experimenty byly provedeny také na vzorku $RhSn(6+3)/\alpha-Al_2O_3$, kde bylo jako první deponováno Rh . Spektra $Sn\ 3d$ z tohoto experimentu jsou v obr. 6.11. Je vidět, že i tento vzorek při ohřevu v O_2 za stejných podmínek oxidoval stejně ochotně jako vzorek $SnRh(3+3)/\gamma-Al_2O_3$. Redukční efekt ohřevu v CO však byl na tomto vzorku výraznější. Důvodem je pravděpodobně vyšší množství Rh , následkem čehož byla větší část Sn atomů v kontaktu s Rh , které oxidaci a redukci zprostředkovává.



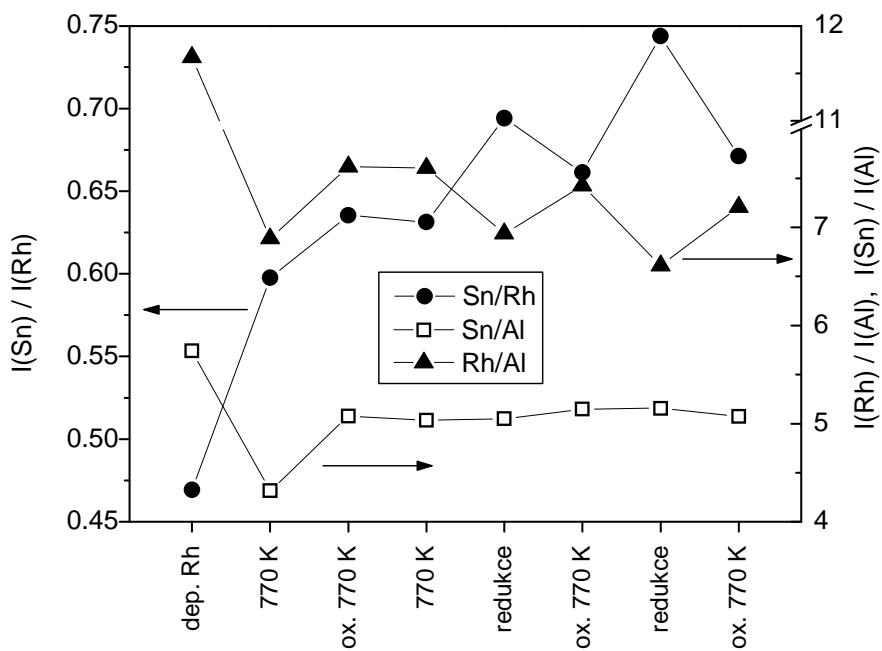
Obrázek 6.7: Vývoj Augerova parametru α' určeného z polohy píků Sn 3d a Sn MNN během experimentu na $SnRh(3+3)/\gamma-Al_2O_3$.



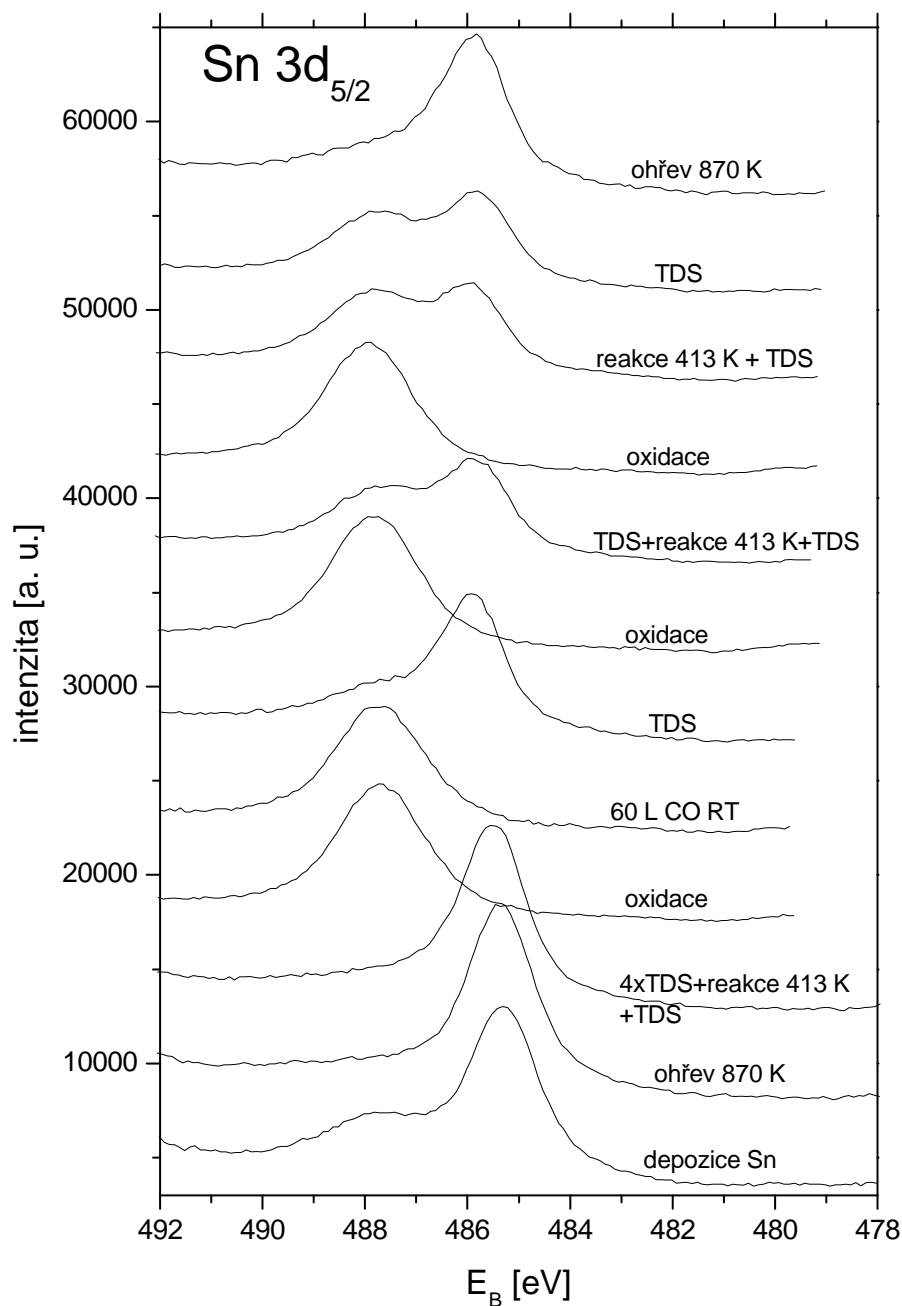
Obrázek 6.8: Změna valenčního pásu po oxidaci $SnRh(3+3)/\gamma-Al_2O_3$ spolu s rozdílovým spektrem.



Obrázek 6.9: Změny vazebné energie píku Rh 3d_{5/2} během experimentu na vzorku $SnRh(3+3)/\gamma Al_2O_3$.



Obrázek 6.10: Změny poměrů intenzit píků Al 2p, Sn 3d a Rh 3d na vzorku $SnRh(3+3)/\gamma Al_2O_3$.



Obr. 6.11: Změny píku Sn 3d_{5/2} na vzorku RhSn(6+3)/ α -Al₂O₃ (jako první bylo deponováno Rh) vlivem ohřevu a opakovaných cyklů redukce v CO za zvýšené teploty a oxidace v O₂ za zvýšené teploty. Osa vazebné energie byla korigována na polohu píku Al 2p. Reakce zde znamená adsorpci O₂ při RT a následnou reakci povrchu se svazkem CO při 410 K.

6.4 Studium systému $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$ metodami TDS, MB a XPS

Na monokrystalickém substrátu $Al_2O_3(0001)$ bylo studováno několik vzorků s různým množstvím deponovaných kovů. Jsou uvedeny v tabulce 6.2. Molární objem Sn , resp. Rh je 16.29 cm^3 , resp. 8.28 cm^3 . Jestliže poměr tloušťek $Rh:Sn$ je roven R , poměr počtu atomů je roven přibližně $2R$.

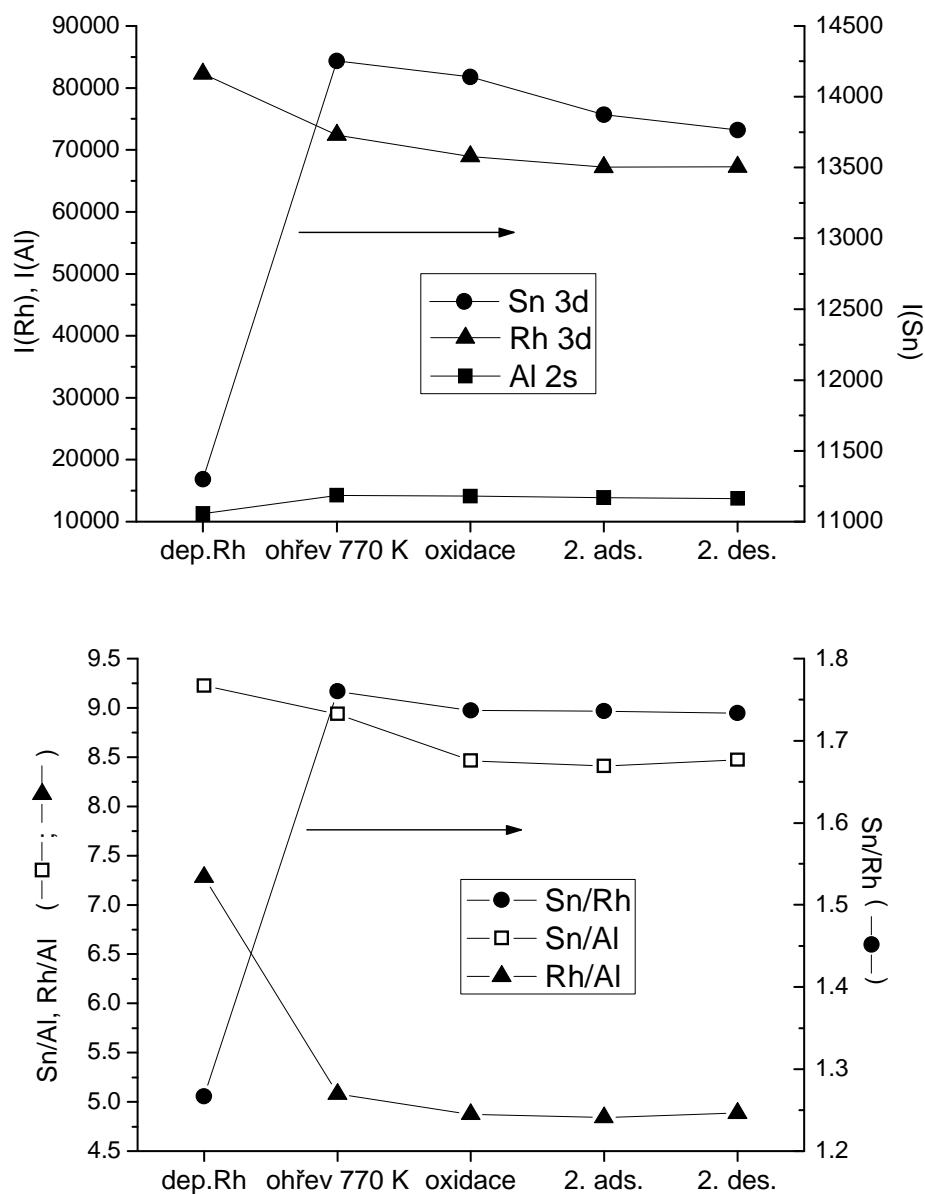
Tabulka 6.2. Množství deponovaných kovů na jednotlivých vzorcích. Pořadí Rh a Sn v označení koresponduje s pořadím depozice obou kovů.

značení	tloušťka Rh	tloušťka Sn	at. % Rh	at. % Sn
Rh (6)	6 Å	-	100	0
SnRh(16+12)	12 Å	16 Å	60	40
SnRh(8+4)	4 Å	8 Å	50	50
RhSn(10+12)	10 Å	12 Å	63	37
RhSn(6+3)	6 Å	3 Å	80	20

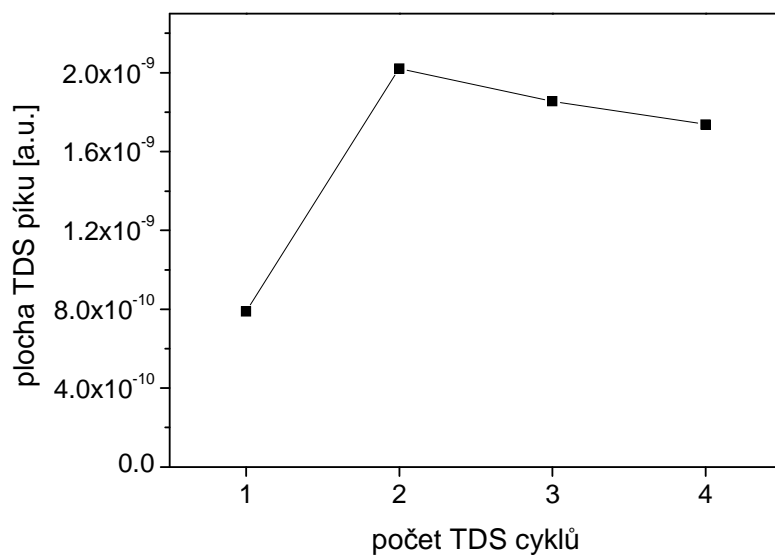
Na safírových podložkách se nabíjení projevilo mnohem silněji než na polykystalickém $\gamma-Al_2O_3/Al$. Nabíjení se navíc měnilo s časem v průběhu měření a to i skokově. Na některých vzorcích to měření ovlivnilo do té míry, že se nedaly určit přesné polohy píků ve spektru ani *modifikovaný Augerův parametr α'* . Vazebné energie hladiny $Rh 3d$ proto nejsou u vzorků na podložkách $\alpha-Al_2O_3$ diskutovány, omezíme se pouze na konstatování, že i zde byly posuny v řádu desetin eV a nedocházelo k vytváření oxidu Rh . Spektra $Sn 3d$ ukázala během oxidace, ohřevu a ohřevu v CO v případě Sn i směsných $Rh+Sn$ částic stejné chování jako na podložkách $\gamma-Al_2O_3$.

Výjimkou byl vzorek $SnRh(16+12)$, kde byl nejprve deponován Sn a poté Rh . Ten ohledně interakce s O_2 ukázal chování odlišné od všech ostatních vzorků. Vývoj intenzit $Sn 3d$, $Rh 3d$, $Al 2s$ a jejich poměrů během experimentu je vyneseno v obr. 6.12. Po ohřevu došlo ke koalescenci deponované vrstvy a vzniku částic, což dokládá pokles intenzity Rh i nárůst intenzity Al . Navíc se vzorek začal silně nabíjet (po

depozici se nenabíjel), což jednoznačně ukazuje na vznik nespojitě vrstvy, jako tomu bylo i u ostatních vzorků. Ohřev v atmosféře O_2 , adsorpce a desorpce CO vyvolaly



Obr. 6.12: Vývoj intenzit a jejich poměrů na vzorku $RhSn(12+16)$, jako funkce procedur prováděných se vzorkem (ohřevu, ohřevu v O_2) a TDS experimentů.



Obrázek 6.13: Vývoj plochy desorpčního píku CO na vzorku $RhSn(12+16)$.

jen velmi slabý pokles intenzit Sn i Rh , nejspíš díky další koalescenci. Poměr intenzit Sn/Rh se přitom už neměnil. Po ohřevu na 770 K, kdy došlo k vytvoření slitiny, byl však vzorek zcela netečný k oxidaci při podmínkách, kdy všechny ostatní směsné vzorky $Sn+Rh$ alespoň částečně oxidovaly. Na tomto vzorku po ohřevu však nebyla pozorována ani adsorpce kyslíku.

Na tomto vzorku byla zkoumána také adsorpce CO . Vývoj adsorpční kapacity pro CO na tomto vzorku během po sobě jdoucích TDS cyklů je zobrazen na obr. 6.13. Počáteční hodnota se po prvním cyklu zvýšila 2.6krát a poté už se příliš neměnila. Adsorpce CO spolu s ohřevem během první desorpce zřejmě způsobila rekonstrukci povrchu. Rekonstrukce povrchu vlivem adsorpce CO byla pozorována i na analogickém systému $Rh+Al/\gamma-Al_2O_3$ v práci [102], nebo také na slitině $Ag-Pd$. U té na povrchu převládají atomy Ag díky jeho nižší povrchové energii ve srovnání s Pd a vlivem adsorpce CO dojde k obohacení povrchu atomy Pd [209]. Podstatné však je, že adsorpce CO byla i na tomto vzorku významná, zatímco kyslík na něm neadsorboval vůbec. Ukázal tedy v tomto směru stejné chování jako modelový systém $Sn/Rh(111)$ po vytvoření povrchové slitiny se stechiometrií Rh_2Sn . Adsorpční vlastnosti s ohledem na adsorpci O_2 jsou tedy dány nejen poměrem Sn a Rh , který

zde nebyl nejvyšší ani nejnižší ze studovaných vzorků (viz tabulka 6.2), ale také celkovou tloušťkou vrstvy, která u tohoto vzorku byla ze všech vzorků nejvyšší. Částice slitiny byly díky tomu pravděpodobně větší a plošší. Jejich povrch tedy obsahoval méně hran, atomárních schodů a jiných nepravidelností vhodných k disociaci O_2 a byl blíže ideálnímu povrchu povrchové slitiny $Sn/Rh(111)$ z kapitoly 5.

Adsorpce CO

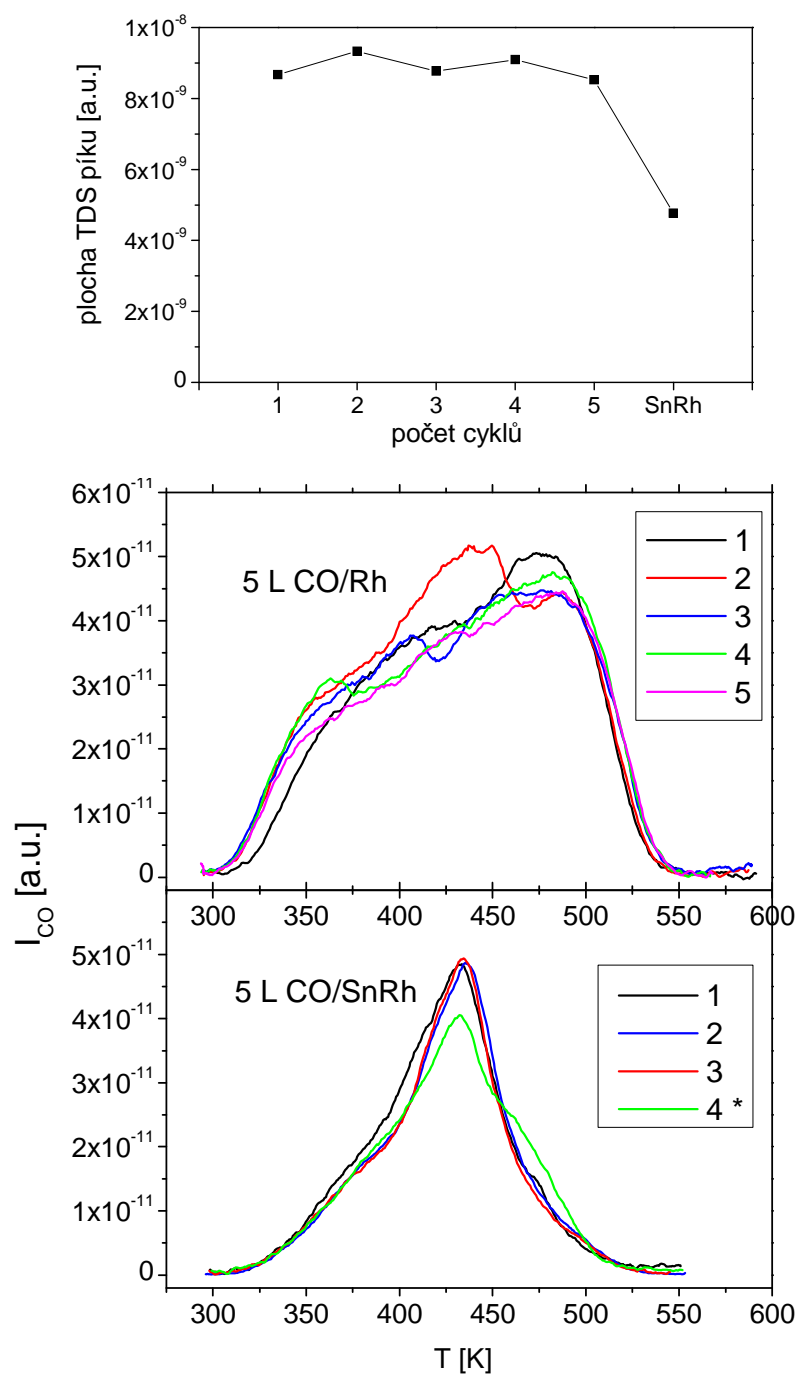
Termodesorpční experimenty s molekulami CO popsané v této části byly provedeny na vzorku $RhSn(6+3)$. Ještě před depozicí Sn , po depozici Rh , byl proveden ohřev na 870 K po dobu 10 minut a poté bylo provedeno 5 kontrolních adsorpčně-desorpčních cyklů pro získání referenčního TDS spektra z Rh částic pro porovnání s adsorpcí na bimetalických částicích $Rh+Sn$, popsanou dále v textu.

Výsledek je zobrazen v horní části obr. 6.14. Ačkoliv jsou mezi jednotlivými spektry patrné určité rozdíly, s výjimkou druhé desorpce jsou si velmi podobná. Změny tvaru desorpčního spektra během cyklů byly zřejmě důsledkem částečné rekonstrukce povrchu Rh částic způsobené adsorpcí CO . Desorpční energie hlavního píku (130-132 kJ/mol) je vyšší než pro $Rh(111)$ (108-113 kJ/mol [42,126,129]) i $Rh(100)$ (cca. 110 kJ/mol [210]) uváděné v literatuře, což je dáno odlišnými geometrickými i elektronickými vlastnostmi malých částic od objemového Rh . Z obr. 6.14. je však vidět, že i v případě částic existují minimálně 3 energeticky odlišné pozice, podobně jako pro uvedené monokrystalické povrchy. Tvarem a relativní intenzitou nízkoteplotní části spektra připomíná spektrum desorpce z $Rh(111)$. Je to v souladu s obecným poznatkem, že malé částice kovů s krystalografickou strukturou fcc mají tendenci být ohraničeny rovinami [111] [211-213]. Během TDS experimentu navíc nebyla pozorována disociace CO , což je rovněž typické pro povrchovou rovinu [111].

Desorpce po depozici Sn a následném ohřevu na 870 K ukazuje spodní část dolního grafu na obr. 6.14. Adsorpční kapacita povrchu (zobrazená v horním grafu obr. 6.14) klesla přibližně na polovinu a je vidět, že zde výrazně převažuje desorpce z jedné adsorpční pozice. Ostré maximum píku je znakem slabé mezimolekulové

interakce adsorbátu. Desorpční energie se přitom vůči vysokoteplotnímu píku desorpce z Rh snížila o 15 kJ/mol. To znamená, že na vytvořené slitině Sn blokuje adsorpční pozice s vyšším koordinačním číslem a oslabuje vazbu $Rh-CO$ na pozicích *on-top*. Velmi slabý příspěvek kolem 375 K pochází pravděpodobně z desorpce z pozic *hollow* tvořených pouze atomy Rh . Takové chování ukázaly i TDS výsledky ve studii modelového systému $Sn/Rh(111)$ [42], kde bylo interpretováno stejným způsobem.

Směsné částice $Sn+Rh$ se tedy na vzorku $RhSn(6+3)$ z pohledu adsorpce CO chovají velmi podobně jako modelový systém $Sn/Rh(111)$ popisovaný v kapitole 5. TDS spektra se během opakovaných TDS cyklů na částicích $Sn+Rh$ neměnila, což ukazuje na stabilitu vytvořené slitiny. 4. spektrum ve spodní části grafu (zelená křivka) bylo změřeno na závěr experimentu (po oxidaci a ko-adsorpčních experimentech popsaných v následujících částech), kdy byl vzorek ohřát na 870 K po dobu 10 minut. Na spektru je patrný zvýšený příspěvek na vyšší teplotě (475 K), který odpovídá desorpci z *on-top* pozic Rh neovlivněného Sn . Na spektru Sn 3d na obr. 6.11 po posledním ohřevu (první spektrum shora) byl pozorován slabý příspěvek oxidové složky, která po depozici Sn a vytvoření slitiny po prvním ohřevu na 870 K ve spektru přítomna nebyla (viz 2. spektrum odspodu na obr. 6.11). Malá část Sn atomů v oxidu tedy během opakované oxidace a redukce ztratila kontakt s Rh a posledním ohřevem na 870 K se neredukovala. Koncentrace Sn ve slitině tím klesla, což vytvořilo adsorpční pozice neovlivněné Sn . Desorpce z nich se pak projevila jako slabý příspěvek kolem teploty 475 K na TDS spektru na obr. 6.14.



Obrázek 6.14: Termodesorpční spektra po adsorpci 5 L CO na $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a na slitině $\text{Sn}+\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. * 4. cyklus na SnRh byl měřen po posledním ohřevu na 970 K. Horní obrázek ukazuje vývoj adsorpční kapacity během opakovaných cyklů na částicích Rh , poslední bod pak odpovídá 3. adsorpci po depozici Sn a vytvoření slitiny SnRh na stejném vzorku.

Ko-adsorpce $CO + O$

Experimenty s ko-adsorpcí CO a O byly provedeny na vzorku $RhSn(6+3)$ a referenčním $Rh(6)$ (viz tabulka 6.2). Jelikož byl vzorek $RhSn(6+3)$ připraven depozicí Sn na vzorek $Rh(6)$, bylo množství Rh v obou případech naprosto stejné. Pro zjištění vlivu oxidace na adsorpční vlastnosti byl v případě směsných částic $Rh+Sn$ proveden stejný experiment na plně redukovaném vzorku po stabilizačním ohřevu i na vzorku po oxidaci. Postup experimentu byl ve všech třech případech následující:

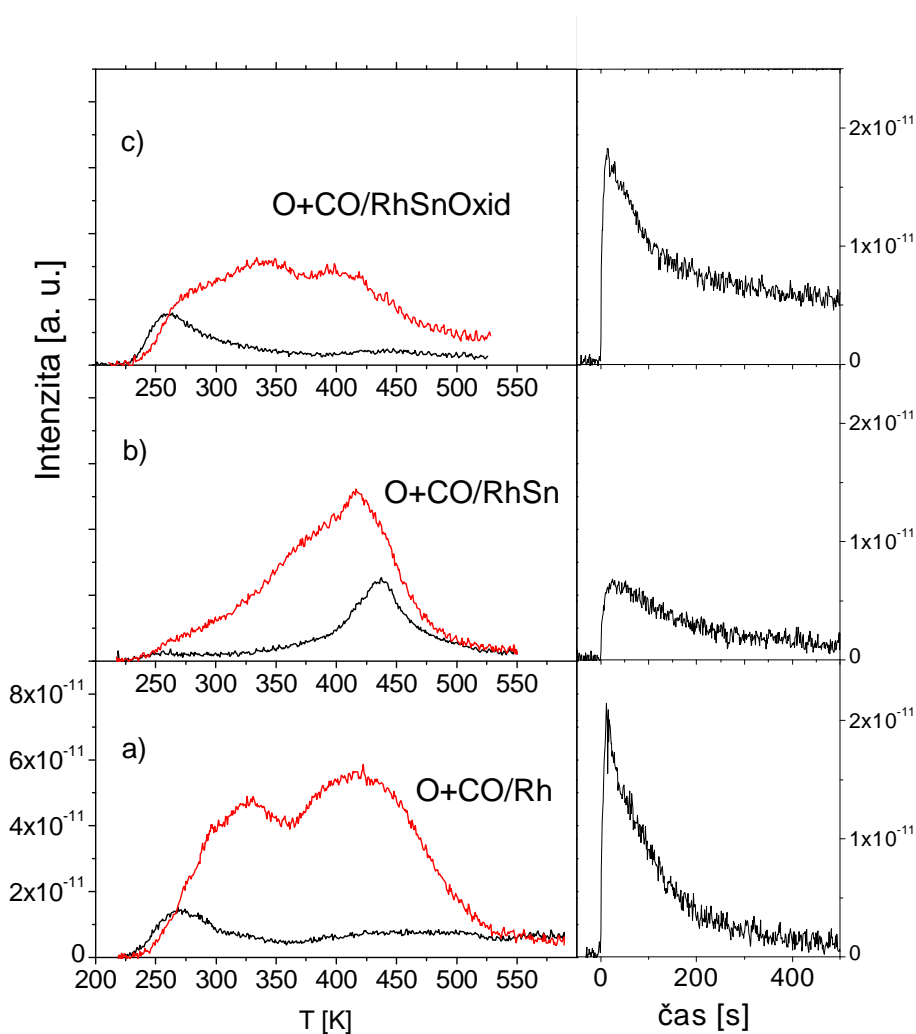
1. Povrch vzorku byl při 220 K exponován 5 L O_2 a následně 5 L CO . Poté byla provedena desorpce od této teploty. Termodesorpční spektra z tohoto experimentu jsou na *obrázcích* 6.15 a) – c).

Na vzorku $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$ po oxidaci byly navíc provedeny dva experimenty, které měly umožnit odlišit příspěvek kyslíku adsorbovaného na Rh částicích a kyslíku z oxidu Sn . Tyto experimenty probíhaly následovně:

2. Zoxidovaný vzorek byl nejprve při RT exponován postupně 60 L CO (6×10 L), aby se odstranila vrstva kyslíku adsorbovaná na Rh , ale zároveň omezila redukce oxidu Sn . Expozice byly opakovány, dokud byla při spuštění svazku CO na vzorek pozorována produkce CO_2 . Poté byl vzorek exponován 5 L CO při 220 K a provedena desorpce.
3. Zoxidovaný vzorek byl při 410 K exponován 15 L CO , aby došlo k odstranění vrstvy O adsorbované na Rh a zároveň k částečné redukci oxidu SnO_2 . Poté byl vzorek exponován 5 L CO při RT a provedena desorpce.

Při adsorpcích CO byla pozorována produkce CO_2 , která je pro doplnění zobrazena u příslušných desorpčních spekter v pravé části příslušných obrázků.

Ko-adsorpce na modelovém systému $Rh(111)$ byla zkoumána experimentálními i teoretickými metodami fyziky povrchů [126,132,133]. Výsledky ukazují, že při teplotách a hodnotách expozice použitých v této práci existují na povrchu 3 ko-adsorpční struktury v závislosti na pokrytí θ_{CO} a θ_O . Tyto struktury jsou pro ilustraci zobrazeny v obr. 6.16. Na částicích může být adsorpční geometrie odlišná zejména

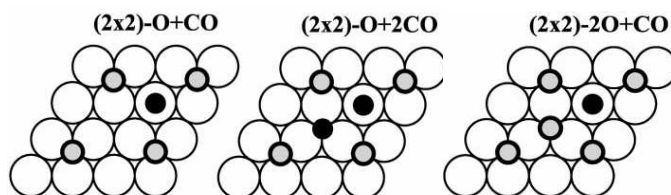


Obrázek 6.15: *Termodesorpční spektra po adsorpci 5 L O_2 a 5L CO při 220 K na $Rh/\alpha-Al_2O_3$ – a), $Sn+Rh/\alpha-Al_2O_3$ – b) a $Sn+Rh/\alpha-Al_2O_3$ oxidovaném – c). Pravá část grafu ukazuje produkci CO_2 během adsorpce CO při 220 K, má vlastní měřítko osy intenzity.*

v místech přerušení symetrie (okraje, hrany, vrcholy apod.). Preference obsazení *on-top* a *hollow* pozic na ploškách částic však bude zachováno. Oprávněnost tohoto předpokladu ukazují nedávné teoretické výpočty adsorpce CO provedené na částicích o rozměrech ještě menších, než lze předpokládat v našem případě [79]. Výsledky desorpce CO získané na částicích v předchozí části navíc velmi dobře odpovídaly modelovému systému. Pro představu o lokální adsorpční geometrii proto využijeme i

v případě ko-adsorpce na částicích výsledky získané na modelovém systému, s vědomím toho, že mluvíme zejména o uspořádání adsorbované vrstvy na krátkou vzdálenost.

Při desorpci z *Rh* částic na obr. 6.15 a) byl pozorován jeden desorpční pík *CO* a dva desorpční píky CO_2 . Desorpce *CO* na 270 K pochází pravděpodobně z pozic *hollow*, které jsou obsazeny v případě, že je lokálně $\theta_{CO} > 0.25 > \theta_O$. Molekula *CO* je v takovém případě obklopena jak sousedními silněji vázanými molekulami *CO on-top*, tak atomy *O* na pozicích *fcc-hollow*. Odpovídá to struktuře $(2 \times 2)\text{-O} + 2\text{CO}$ na obr. 6.16. Tyto pozice vznikly desorpcí CO_2 ze struktury $(2 \times 2)\text{-}2\text{O} + \text{CO}$ v průběhu adsorpce *CO* a následným obsazením volných pozic dalšími molekulami *CO*. Při desorpci z těchto pozic nedochází k vytváření CO_2 [126,132,133]. Oxidace se naopak účastní molekuly *CO* z pozic *on-top*. Nízkoteplotní pík CO_2 je spojený s desorpcí *CO* nejsilněji ovlivněného spoluadsorbovaným *O* z počátku desorpce, kdy je adsorpční energie *CO* i *O* nejnižší ($\theta_{CO} + \theta_O > 0.5$, $\theta_O > \theta_{CO}$, struktura $(2 \times 2)\text{-}2\text{O} + \text{CO}$ na obr. 6.16). Vysokoteplotní desorpce CO_2 potom odpovídá uspořádání podobnému struktuře $(2 \times 2)\text{-O} + \text{CO}$ na tomtéž obrázku, kde je celková interakce molekul nejslabší a adsorpční energie *CO* i *O* nejvyšší. Absence vysokoteplotní desorpce *CO* ukazuje, že byl na povrchu dostatek kyslíku pro oxidaci veškerého *CO*, který nedesorboval v nízkoteplotním *CO* píku.



Obrázek 6.16: *Strukturální modely ko-adsorpčních struktur CO+O na povrchu Rh(111) (podle [133]).*

Na desorpčním spektru ze směsných částic *Rh+Sn* (obrázek 6.15 b) je oproti *Rh* částicím silně potlačen nízkoteplotní kanál oxidace. Příčinou je nižší θ_{CO} a zejména θ_O na slitině, což bylo pozorováno na modelovém systému v kapitole 5 a

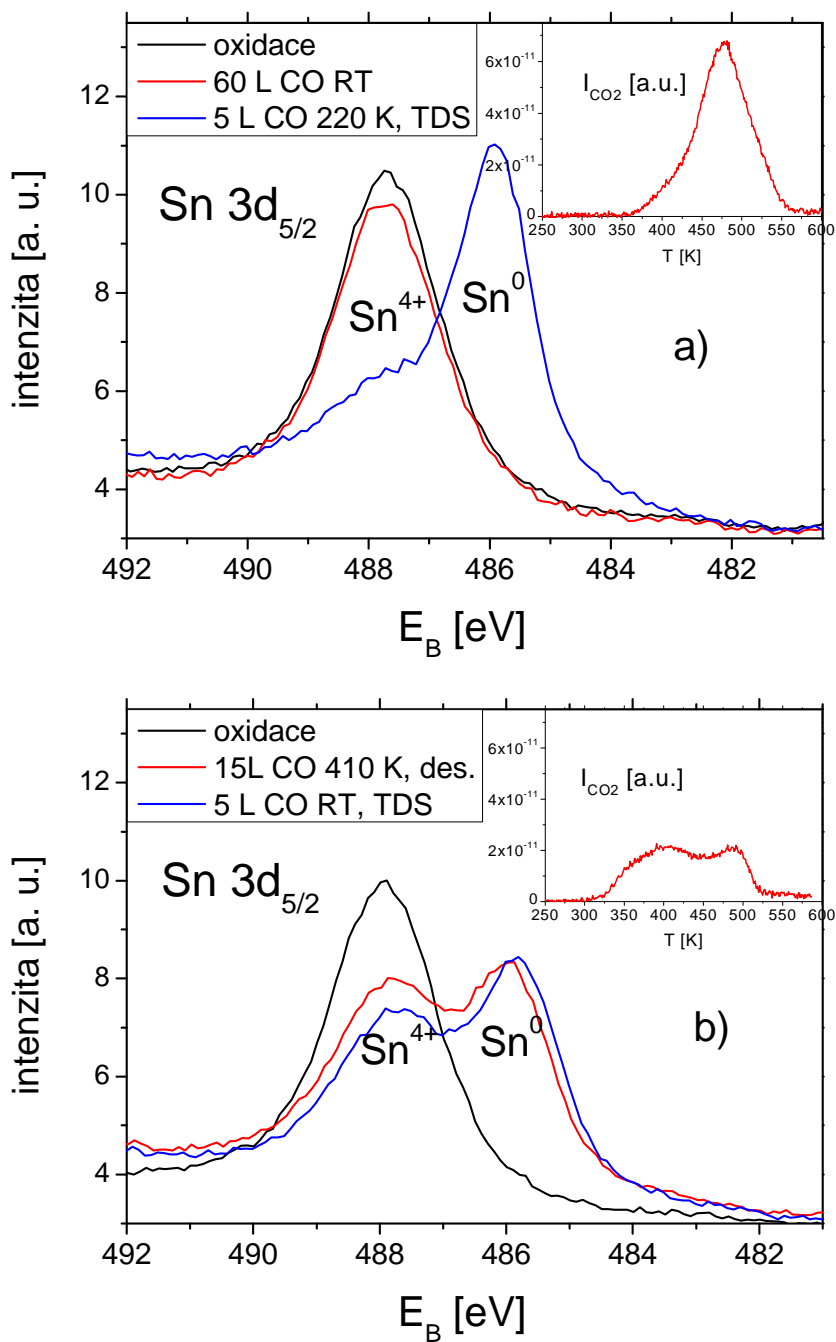
potvrzuje to i nízká produkce CO_2 v pravé části grafu. Vliv adsorpce O na desorpční energii CO na pozicích *on-top* je tím snížen, protože tyto pozice na slitině nesousedí s pozicemi *hollow* vhodnými pro adsorpci kyslíku (viz kapitolu 5.). Stejně tak je potlačen nízkoteplotní desorpční pík CO na 270 K, což potvrzuje jeho spojení s pozicemi *hollow*, které jsou na slitině přítomností Sn blokovány i pro adsorpci CO . Desorpce CO_2 prakticky kopíruje desorpční pík samotného CO z obr. 6.14 s tím, že oxidace CO postupně přechází v desorpci CO , protože adsorbovaný kyslík se v tomto případě spotřeboval dříve.

Desorpce po ko-adsorpci $O+CO$ na oxidovaném vzorku (obrázek 6.15 c) je velmi podobná desorpci z Rh částic. Desorpční pík CO je stejný intenzitou a tvarem, polohou je jen o 10 K níž. Jde tedy opět o desorpci z pozic *hollow* obsazených na začátku desorpce. Desorpční pík CO_2 má také nízkoteplotní a vysokoteplotní část, jako v případě Rh částic. Maximum nízkoteplotní části je oproti Rh o cca. 10 K výše, hlavní rozdíl je ale v nižší intenzitě. Po oxidaci byla část povrchu Rh částic pravděpodobně zakryta vzniklým oxidem Sn . Pokrytí aktivního kovu oxidem vlivem ohřevu v kyslíku bylo pozorováno např. u systému Rh/TiO_2 [214,215] i na modelovém systému v kapitole 5 této práce. To snížilo celkovou adsorpční kapacitu pro CO . Zajímavé je, že výraznější je pokles intenzity u vysokoteplotní desorpce CO_2 ($T > 370$ K). Dá se to vysvětlit „přebytkem“ kyslíku na povrchu v tomto případě, díky kyslíku z rozhraní Rh a oxidu Sn . Při nárůstu teploty se kyslík ko-adsorbovaný na Rh spotřebováváný reakcí zčásti průběžně doplňoval kyslíkem z rozhraní. Stejně tak mohl obsazovat i *hcp-hollow* pozice uvolněné desorbujícími molekulami CO . Tento mechanismus podporuje i křivka produkce CO_2 během adsorpce CO , zobrazená v pravé části obr. 6.15. Na oxidovaném $Rh+Sn$ vzorku produkce CO_2 klesá ztelně pomaleji než na samotných Rh částicích z důvodu doplňování kyslíku pro reakci. Vyšší relativní intenzita CO vůči CO_2 souvisí pravděpodobně s vyšším poměrem CO/O v adsorbované vrstvě v počátcích desorpce, který je důsledkem vyšší produkce CO_2 pozorovanou při adsorpci na oxidovaném vzorku – srovnej pravou část obr. 6.15 a) a c).

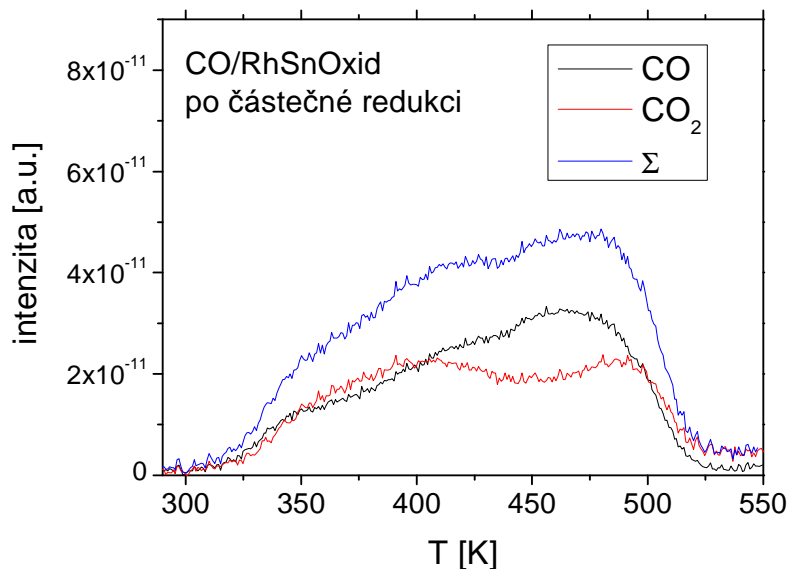
Jak již bylo napsáno výše, adsorpce CO (bez adsorpce kyslíku) byla kvůli získání ucelené představy o úloze oxidu při oxidaci CO zkoumána ještě na oxidovaném vzorku s odstraněnou vrstvou kyslíku a na částečně zredukovaném

vzorku také bez adsorbovaného kyslíku. Představu o stupni redukce vzorku před a po desorpci v obou případech poskytuje změna píku $Sn\ 3d_{5/2}$ na obr. 6.17 a) a b). Produkce CO_2 ve vloženém grafu na obr. 6.17 b) začíná při nižší teplotě než v případě oxidovaného vzorku na obr. 6.17 a). Tam byla adsorbovaná vrstva odstraněna reakcí se svazkem CO při RT, která nezpůsobila redukci oxidu (viz spektra $Sn\ 3d$ na obr. 6.17 a). Ze srovnání produkce CO_2 na vložených grafech v obr. 6.17 a) a b) je vidět, že produkce CO_2 na částečně redukováném vzorku je nižší než v případě oxidovaného vzorku s odstraněnou vrstvou adsorbovaného kyslíku, nicméně stále významná. I na částečně redukováném vzorku je tedy oxid Sn zdrojem kyslíku pro oxidaci CO . Příčinou přítomnosti nízkoteplotní desorpce CO_2 (obr. 6.17 b), která nebyla pozorována v případě oxidovaného vzorku bez adsorbovaného kyslíku (6.17 a), je zřejmě zvýšená teplota při ohřevu před adsorpcí CO . Ta byla použita pro očištění povrchu od adsorbovaných molekul, zároveň však nejspíše umožnila difúzi atomů kyslíku z oxidu k rozhraní s Rh . Tyto atomy kyslíku pak způsobily oxidaci CO již od nižších teplot.

Vysokoteplotní pík CO_2 je prakticky na stejné teplotě jako v případě, kdy byl adsorbovaný kyslík odstraněn pomocí CO při RT, je tedy spojen s další redukcí oxidu pozorovanou na spektru $Sn\ 3d_{5/2}$ (obr. 6.17 b). Redukce způsobená desorpcí CO_2 však byla mnohem slabší než u povrchu vystaveného 60 L CO při RT (obr. 6.17 a). Je to z velké části způsobeno nižší adsorpční kapacitou pro CO . Celková produkce CO_2 nicméně dosahuje u částečně redukováného vzorku přibližně 1/2 hodnoty na vzorku vystaveném 60 L CO při RT. Redukce (přesun intenzity z oxidové složky $Sn\ 3d$ ke kovové) vyvolaná desorpcí však zdaleka nedosahuje 1/2 redukce po desorpci z povrchu vystaveného CO při RT, kde se rozložil prakticky všechen oxid (viz obr. 6.17 a). I zde je pravděpodobně důvodem to, že se na tvorbě CO_2 podílel i kyslík z rozhraní. Jeho (ne)přítomnost se ve spektru $Sn\ 3d$ na obr. 6.17 b) neprojevívá tak výrazně a v prvním případě na povrchu chyběl, nebo ho bylo výrazně méně. Nepoměr mezi redukcí oxidu pozorovanou na spektru $Sn\ 3d$ a množstvím produkovaného CO_2 je potvrzením toho, že s redukcí oxidu je spojen pouze vysokoteplotní pík CO_2 . Je nutno přiznat, že v případě doplňování kyslíku z rozhraní jde o poměrně vratkou hypotézu a pro její potvrzení nebo vyvrácení by bylo zapotřebí dalších experimentů.



Obr. 6.17: Srovnání redukce způsobené desorpcí CO_2 ze vzorku oxidovaného s odstraněnou vrstvou adsorbovaného kyslíku (a) a ze vzorku částečně redukovaného reakcí se svazkem CO při 410 K a desorpcí adsorbátů zbylých na povrchu po reakci (b). Osa vazebné energie byla korigována na polohu píku $Al\ 2p$. Vložené grafy ukazují produkci CO_2 při desorpci.



Obrázek 6.18: Termodesorpční spektrum po adsorpci 5 L CO při RT na oxidovaném $Sn+Rh/\alpha-Al_2O_3$ po částečné redukci povrchu svazkem CO při 410 K (15 L) a následným ohřevem do 530 K. Σ označuje součet intenzit CO a CO₂. Pravá část grafu ukazuje produkci CO₂ během adsorpce CO, má vlastní měřítko osy intenzity.

Zajímavou informaci podává i křivka ukazující součet signálu CO a CO₂ při desorpci z částečně redukovaného vzorku v obr. 6.18 (označená jako Σ), která se velmi dobře shoduje s křivkou desorpce CO z Rh částic. Nižší teplota během redukce v CO (410 K) a při následném krátkém ohřevu na 530 K tedy v tomto případě nestačila k vytvoření povrchové slitiny a částečně redukovaný vzorek si zachoval adsorpční vlastnosti samotných Rh částic.

Studium oxidace CO metodami MB

Oxidace CO byla na systému $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$ studována v následujících dvou režimech:

1. Reakce v přechodovém stavu: Na vzorek byla nejprve adsorbována saturační vrstva kyslíku při RT. Poté byl vzorek ohřát a držen na konstantní

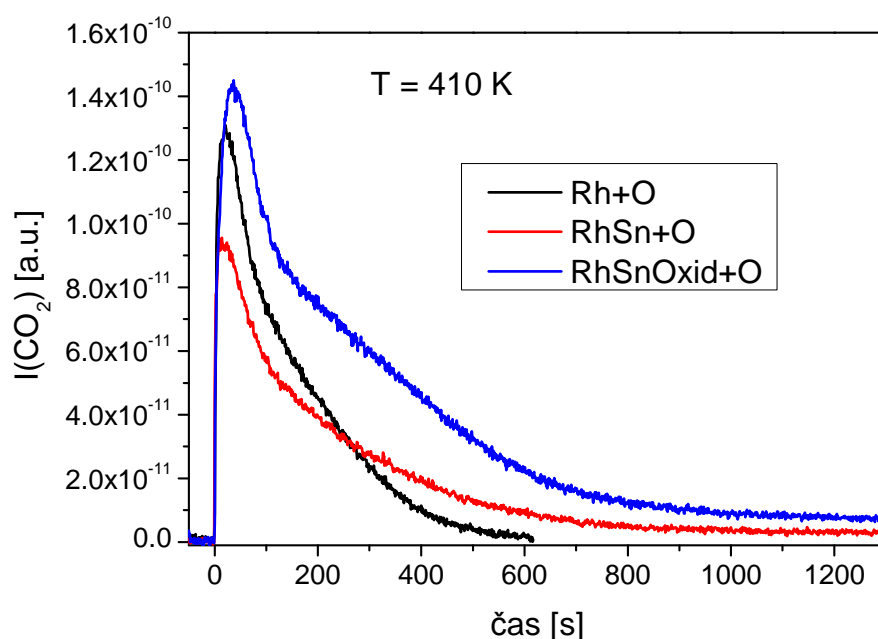
teplotě (410 K) a jeho povrch byl exponován svazkem molekul CO . V průběhu expozice byla sledována tvorba CO_2 . Protože byla při nárůstu teploty pozorována slabá desorpce CO_2 , způsobená adsorpcí CO ze zbytkové atmosféry, byla ještě před zahájením expozice vzorku svazkem molekul CO provedena dodatečná adsorpce 5 L O_2 při 410 K pro doplnění adsorbované vrstvy kyslíku. Intenzita svazku CO byla nastavena tak, aby 100 s odpovídalo expozici 1 L.

2. Reakce v ustáleném stavu: na povrch vzorku byl současně puštěn svazek molekul CO a O_2 a následoval pomalý ($14 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) nárůst teploty vzorku při současném sledování proudu CO_2 opouštějícího povrch (kvazi-statický). Po dosažení teploty 770 K byl ohřev vzorku vypnut a byla sledována produkce CO_2 při poklesu teploty vzorku. Celý cyklus reakce (nárůst a pokles) se opakoval, dokud pro dva po sobě jdoucí cykly nebyl naměřen stejný průběh reakční křivky oběma směry.

Reakce v přechodovém stavu byla zkoumána na částicích Rh na vzorku $Rh(6)$ a na částicích $Rh+Sn$ i $Rh+Sn$ po oxidaci na vzorku $RhSn(6+3)$. Srovnání získaných reakčních křivek je na obr. 6.19. Je vidět, že počáteční reakční rychlost je nejvyšší na částicích $Rh+Sn$ po oxidaci a nejnižší na $Rh+Sn$. Nejrychleji ovšem klesá na částicích Rh , kde chybí kyslík z oxidu. Na částicích $Rh+Sn$ po oxidaci (modrá křivka) je jasně patrný druhý kanál reakce (od času cca 100 s), který je pomalejší (má nižší intenzitu) ale pomaleji se vyčerpává. Ten je v slabší podobě přítomen i na neoxidovaných částicích $Rh+Sn$, na nichž je pro čas > 280 s intenzita reakce vyšší než na Rh . Příčinou je pravděpodobně dodatečná adsorpce O_2 při zvýšené teplotě, která způsobila částečnou oxidaci. Reakční rychlost na směsných částicích neklesla na nulu ani pro expozice přesahující 10 L ($t > 1000$ s). V případě reakce na oxidovaných částicích $Rh+Sn$ je vidět 2. „zalomení“ na produkční křivce v čase 600-700 s. To pravděpodobně souvisí s vyčerpáním „snadno dostupného“ kyslíku z rozhraní. Reakce poté pokračuje převážně už jen díky doplňování kyslíku z redukujícího se oxidu, které je při této teplotě pomalé (viz TDS spektrum CO_2 v obr. 6.17 a). Výsledky experimentu se svazkem CO v přechodovém stavu jsou tedy v souladu se závěry učiněnými na základě experimentů s ko-adsorpcí O a CO .

Reakce v ustáleném stavu byla zkoumána na vzorcích s různým množstvím Sn a Rh a pro srovnání i na samotných Rh částicích. Pro určení vlivu teploty stabilizačního ohřevu na reaktivitu byla pro některé vzorky reakce změřena po ohřevu na dvě různě vysoké teploty.

Získané výsledky reakční rychlosti (rychlosti katalytické tvorby CO_2) shrnují obr. 6.20 a 6.21. V obr. 6.20 je srovnání reakce na vzorcích s různým množstvím Sn a Rh po ohřevu na 790 K. Je zřejmé, že s narůstajícím poměrem Sn/Rh ve vzorku reaktivita klesá. Maximum reakce při poklesu teploty bylo na všech vzorcích po ohřevu na 790 K v rámci chyby metody na stejné teplotě (445 K). Rozdíl je v poloze maxima při nárůstu teploty. Maximum se s rostoucím podílem Sn ve vzorku posouvá k nižším teplotám a reaktivita při nárůstu teploty se pro vzorky s vyšším množstvím Sn zvýšila pro teploty < 450 K. Rozdíl v poloze náběžné hrany (bod maximální derivace) křivky produkce CO_2 při nárůstu teploty mezi vzorkem $RhSn(10+12)$ a

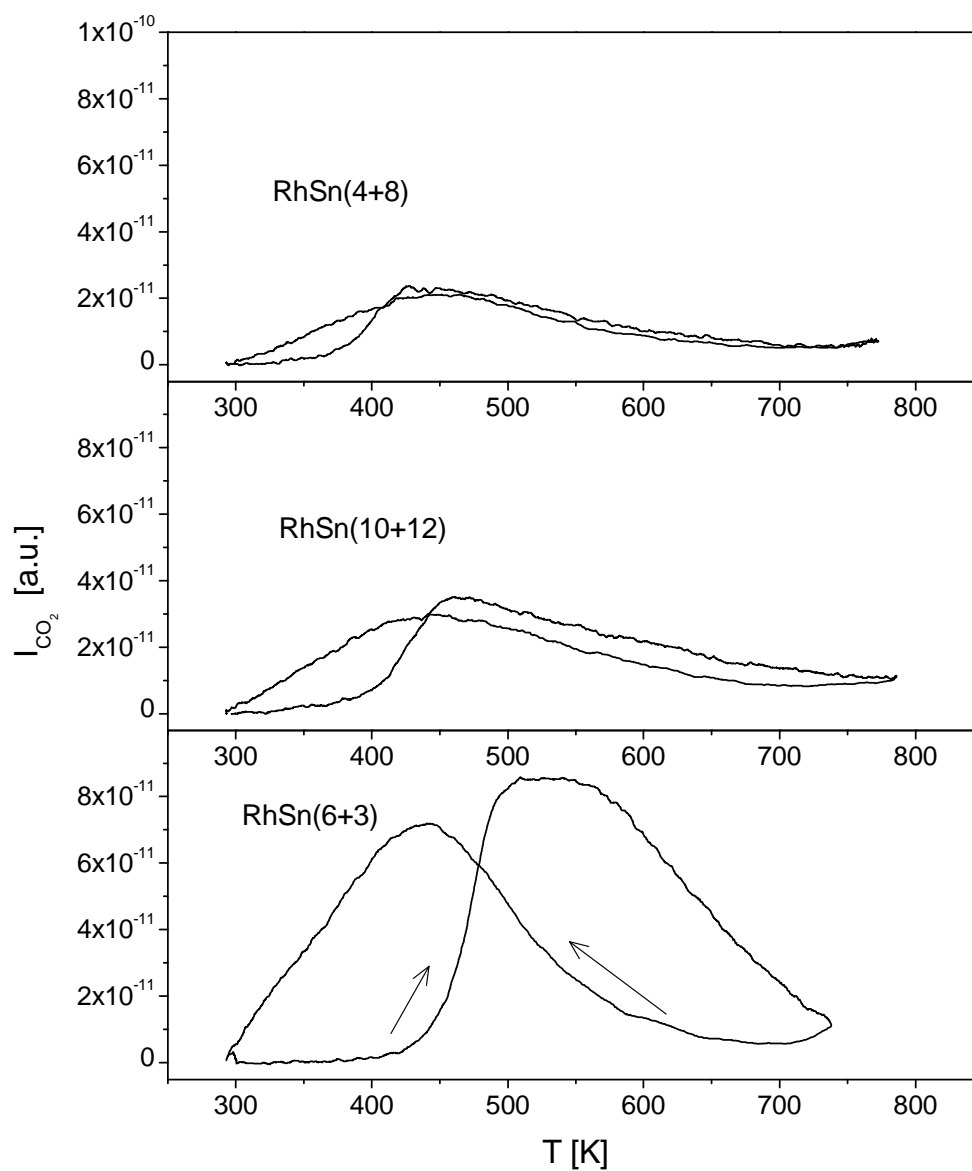


Obrázek 6.19: Srovnání reakce svazku CO při teplotě 410 K s adsorbovaným O na $Rh/\alpha-Al_2O_3$, $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$ a oxidovaném $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$. 100 s na časové ose odpovídá hodnotě expozice 1 L.

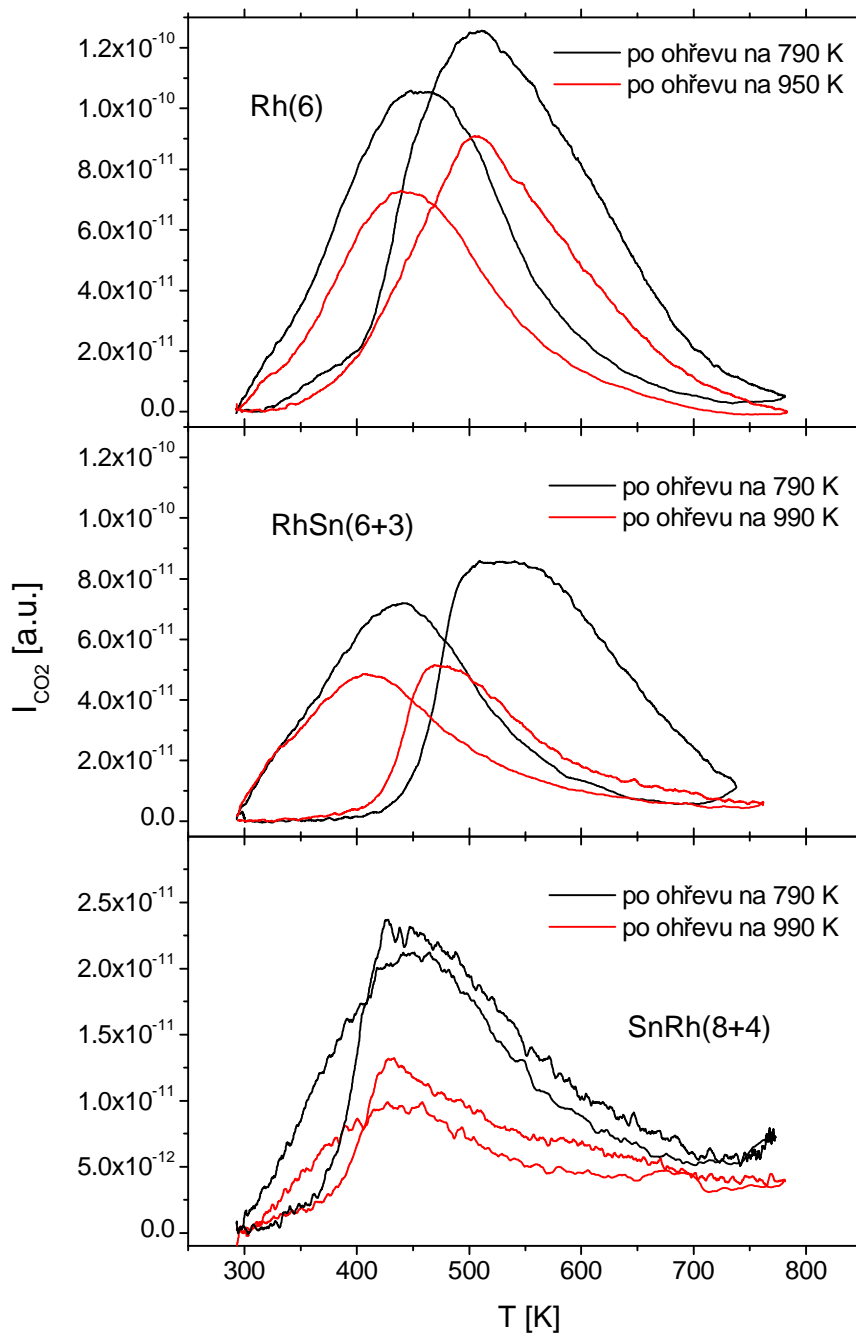
$RhSn(6+3)$ je asi 40 K. Tento rozdíl je způsoben nižší adsorpční energií CO na slitině. Právě teplota desorpce CO je totiž určujícím faktorem pro začátek oxidace při nárůstu teploty. Dalším faktorem, který mohl přispět k tomuto rozdílu je také různý oxidační stav vzorků během reakce. Pro potvrzení tohoto vlivu však nebyla získána relevantní experimentální data.

Ze srovnání reakčních křivek po ohřevu na 2 různé teploty na obr. 6.21 je vidět, že vyšší teplota ohřevu u všech vzorků snížila produkci CO_2 . Příčinou je pravděpodobně snížení počtu adsorpčních pozic pro CO a O na slitině, což ukázaly i výsledky TDS a je to v souladu s výsledky získanými na modelovém systému $Sn/Rh(111)$ (kap. 5). Další příčinou může být i koalescence a tedy snížení celkového povrchu částic. U vzorku $SnRh(8+4)$, kde byl podíl Sn největší, je posun maxima při nárůstu teploty minimální a je způsoben spíš poklesem reaktivity pro vyšší teploty, než nárůstem reaktivity na teplotách nižších. Je to dáno tím, že už po ohřevu na 780 K byla teplota maxima nejnižší ze všech vzorků kvůli nejsilnějšímu vlivu Sn . U vzorku s menším podílem Sn ($RhSn(6+3)$) ale došlo k posunu maxima na teplotu nižší o cca. 40 K a ke zvýšení reaktivity v oblasti $T < 475$ K. Pro zbytek reakční křivky je reaktivita snížena, podobně jako na vzorku $SnRh(8+4)$. U Rh částic se posun maxima produkce CO_2 k nižším teplotám ani zvýšení reaktivity pro nižší teploty vlivem ohřevu na vyšší teplotu neprojevil, je tedy způsoben přítomností Sn .

Zajímavé je srovnání s výsledky práce [102] kde směsné částice $Rh+Al$ v poměru 55:45 vykazovaly neměřitelnou reaktivitu a také adsorpce CO byla zanedbatelná. U systému $Rh+Sn$ je díky snadnosti reverzibilní oxidace a redukce Sn a s ní spojené segregace Rh a oxidu chování odlišné a oxidace CO probíhá i pro vyšší relativní koncentrace Sn na vzorku.



Obrázek 6.20: Vliv množství Sn a Rh na reaktivitu vzorku. Rychlost katalytické tvorby CO_2 na $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$ po ohřevu na 790 K v závislosti na teplotě. Šipky ukazují směr na hysterezní křivce – spodní křivka pro narůstající teplotu a horní křivka pro klesající teplotu. Ve vysokoteplotní části je pořadí křivek prohozené.



Obrázek 6.21: Vliv teploty ohřevu na reaktivitu vzorku. Srovnání rychlosti katalytické tvorby CO_2 na SnRh(8+4), RhSn(6+3) a Rh(6) po ohřevu na 2 různé teploty. Vzorek SnRh(8+4) má jiné měřítko osy intenzity pro lepší viditelnost.

Kapitola 7

System Rh/SnO₂

V této kapitole jsou prezentovány výsledky získané na systému vzniklém depozicí tenkých vrstev *Rh* na polykrystalický substrát *SnO₂*. Jedná se o stejný substrát, jaký byl použit v diplomové práci [44]. Již v rámci diplomové práce byla zkoumána vzájemná interakce depozitu a substrátu a interakce systému s molekulami *CO* a *O₂*. Bylo zjištěno, že při depozici *Rh* se *SnO₂* substrát částečně redukuje. Tento efekt se výrazněji projevil s ohřevem, který způsobil vznik kovového *Sn* na povrchu. Samotný *SnO₂* substrát se při ohřevu na stejné teploty neredukoval. Zároveň bylo zjištěno, že při opakovaných adsorpcích a desorpcích *CO* na vzorku *Rh/SnO₂* klesala adsorpční energie *CO*. Výsledky získané v rámci diplomové práce podnítily další zkoumání tohoto systému v souvislosti s oxidací *CO*, jehož výsledky jsou popsány v této kapitole. Část výsledků získaných na tomto systému byla již publikována v práci [104] a [216], proto zde uvedeme pouze hlavní závěry. Pomocí metod *XPS* a *TDS* bylo zjištěno, že v přítomnosti *Rh* dochází k reverzibilní redukci a oxidaci substrátu *SnO₂*. Během desorpce *CO* ze vzorku po oxidaci byla navíc pozorována silná produkce *CO₂*. V této kapitole budou prezentovány dosud nepublikované výsledky získané na jiném vzorku metodami *XPS* a *MB*.

7.1 Příprava polykrystalických substrátů *SnO₂*

Jako substrát pro depozici *Rh* byly ke všem experimentům v této kapitole použity tenké vrstvy polykrystalického *SnO₂* deponovaného pyrolyticky z 0.2-molárního roztoku *SnCl₄* na *Si* s orientací (*111*). Teplota pyrolýzy byla 370 °C. Příprava je

podrobně popsána v [217]. Vzorky byly připraveny autory publikace [217] na Moldavské univerzitě. Před vložením do aparatury byly vzorky čištěny lihem v ultrazvuku a poté in situ iontovým bombardem ionty Ar^+ (15 min. při energii iontů $E_i = 500$ eV, iontový proud $I_i = 1.5 \cdot 10^{-6}$ A). Podle literatury [218,219] nemá iontový bombard s $E_i \leq 500$ eV redukční efekt na povrch. Vliv iontového bombardu na stejnou polykrystalickou podložku byl zkoumán v rámci diplomové práce [44] a bylo zjištěno, že redukce, pokud k ní za daných podmínek dochází, je pod hranicí měřitelnosti.

7.2 Studium systému *Rh/SnO₂* metodou XPS

První část experimentu měla za úkol prozkoumat reverzibilitu redukce a oxidace *SnO₂* substrátu při opakování oxidačně redukčních cyklů. Stupeň redukce substrátu byl studován metodou XPS. Na čistý substrát byla nejprve za pokojové teploty deponována vrstva *Rh* o nominální tloušťce 3 Å. Poté byl vzorek podroben několika procedurám, jejichž seznam je uveden v tabulce 7.1.

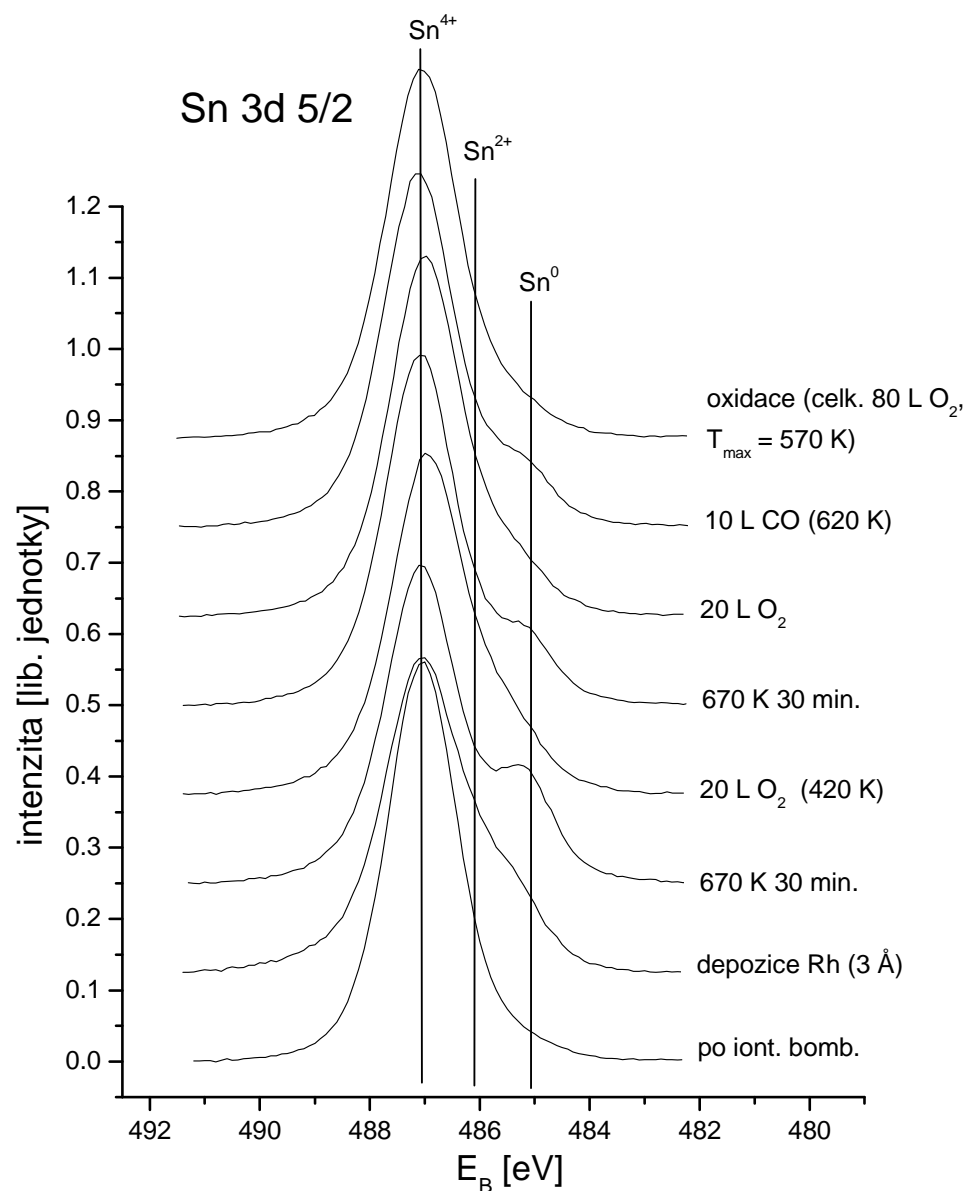
Tabulka 7.1. Popis procedur na vzorku *Rh-SnO₂-I* po napaření *Rh* vrstvy.

ohřev na 670 K po dobu 30 min
oxidace v O_2 , 20 L při 420 K
ohřev na 670 K po dobu 30 min
oxidace v O_2 , 20 L při pokojové teplotě
Redukce v CO , 10 L při 620 K
oxidace v O_2 , 20 L při pokojové teplotě
oxidace v O_2 , 20 L při 370 K
oxidace v O_2 , 20 L při 470 K
oxidace v O_2 , 20 L při 570 K

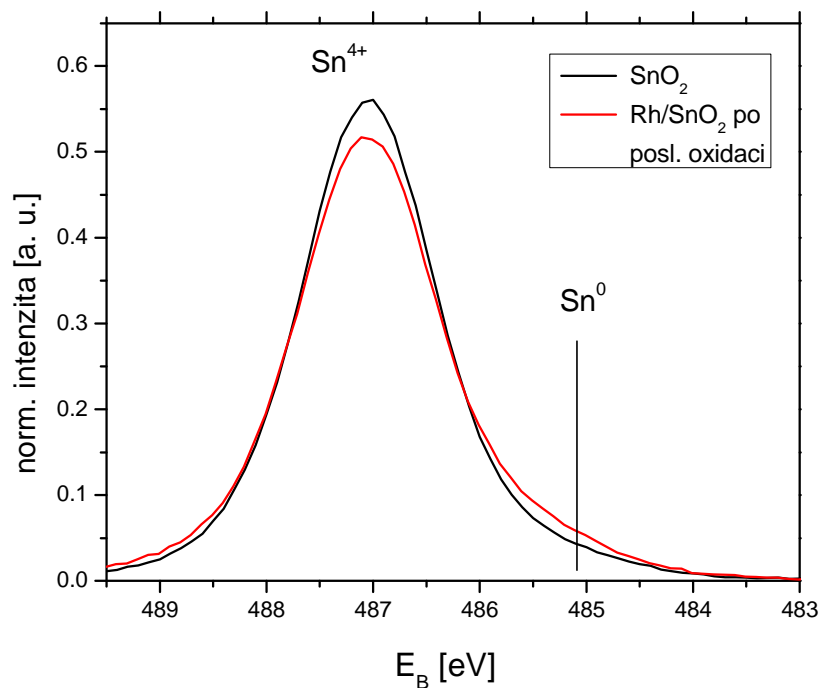
Spektra *Sn 3d_{5/2}* po hlavních experimentálních krocích jsou zobrazena na obr. 7.1. Již po depozici se na vzorku objevil *Sn* v částečně redukované formě jak již bylo pozorováno dříve v [44]. Je vidět, že pík kovového *Sn* je nejvýraznější po prvním ohřevu (na teplotu 670 K), který způsobil přechod částečně redukovaného *Sn* ke

kovové formě a vznik dobře viditelného píku příslušejícího kovovému Sn ve spektru. Následná oxidace vzorku v atmosféře O₂ za zvýšené teploty způsobila částečnou oxidaci kovového Sn. V porovnání se spektrem před depozicí Rh je zde stále patrný slabý příspěvek Sn v kovovém ale i částečně oxidovaném stavu na vazebné energii mezi kovovým Sn a Sn v SnO₂. Při opakování ohřevu se již vzorek redukoval méně a je vidět, že redukční efekt ohřevu, případně ohřevu v atmosféře CO s opakovaným střídáním oxidačních a redukčních procedur klesá. Po poslední oxidaci se pík Sn 3d vrátil téměř do stavu před depozicí Rh a na spektru zbyl jen nepatrný příspěvek kovové složky jak je vidět ze srovnání na obr. 7.2.

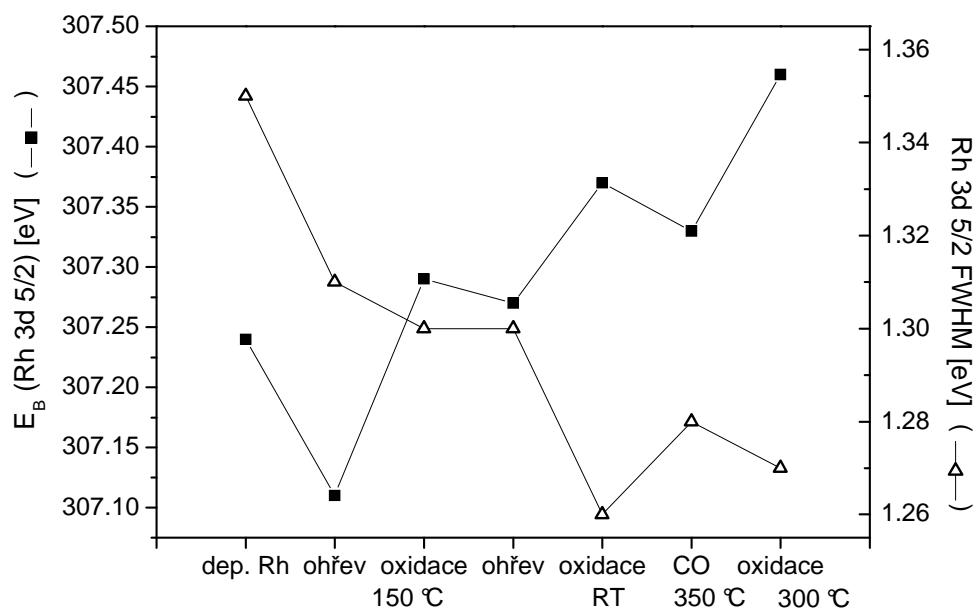
Narozdíl od spektra Sn 3d se tvar spektra Rh 3d během experimentu výrazněji neměnil, proto spektra nejsou uvedena. Jen jeho vazebná energie a pološířka (FWHM) se slabě měnila, jak ukazuje obr. 7.3. Je vidět, že každá oxidace způsobila slabé zvýšení hodnoty E_B a ohřev, resp. ohřev v CO, naopak její snížení. To je způsobeno opětovným posilováním a oslabováním bimetalické vazby mezi Rh a Sn a je to v souladu s výsledky získanými na modelovém systému Sn/Rh(111) v kapitole 5 i směsných částicích v kap. 6. Ke zvýšení vazebné energie po každé oxidaci mohl přispět i kyslík adsorbovaný na povrchu Rh částic, což bylo rovněž pozorováno na výše zmíněném modelovém systému i na Rh částicích v práci [220]. Pološířka píku se po počátečním poklesu v důsledku koalescence [221] snižuje při oxidaci a zvyšuje při redukcii, což odpovídá zániku povrchové komponenty Rh 3d vlivem adsorpce kyslíku, pozorované v kapitole 5. Změny jsou však velmi malé a jsou na hranici chyby metody, která byla v případě hodnot FWHM odhadnuta na 0.03 eV a u E_B na 0.05 eV. Přesto lze říci, že po počátečním snížení kvůli koalescenci a vytvoření slitiny se při opakovaných oxidacích/redukcích vazebná energie postupně zvýšila kvůli oslabení interakce mezi Rh a Sn. Všechny naměřené hodnoty E_B s výjimkou prvního ohřevu jsou o něco vyšší než je E_B změřená na Rh fólii (307.2 eV), což je však pro malé částice charakteristické [220]. Rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší hodnotou je jen 0.35 eV, což neodpovídá vytváření oxidu Rh, jehož vazebná energie je znatelně vyšší (308.1 – 309.4 eV pro Rh₂O₃, 309.3 – 309.9 eV pro RhO₂ a 307.9 pro povrchový oxid) [92,177,223-226]. Rh tedy i v tomto systému funguje jako katalyzátor oxidace nebo redukce substrátu v závislosti na vnějších podmínkách. K oxidaci vlastních Rh částic nedochází, stejně jako na směsných částicích



Obrázek 7.1: Vývoj píku Sn 3d_{5/2} během opakovaných oxidačních a redukčních procedur. Svislé čáry označují pozici kovového Sn (Sn⁰, E_B = 485.05 eV), plně oxidovaného Sn v SnO₂ (Sn⁴⁺, E_B = 487.1 eV).



Obrázek 7.2: Srovnání píku Sn 3d_{5/2} před depozicí Rh a po poslední oxidaci.



Obrázek 7.3: Změny vazebné energie a pološířky píku Rh 3d_{5/2} vlivem oxidace a redukce vzorku.

v předchozí kapitole a je to souladu s výsledky z literatury [38]. Podobné oxidačně redukční efekty Sn/SnO₂ za našich experimentálních podmínek (teplota, tlak CO, resp. O₂) na substrátu SnO₂ bez napařeného Rh pozorovány nebyly.

7.3 Studium oxidace CO metodami MB a XPS

Oxidace CO byla na systému Rh/SnO₂ studována v ustáleném i přechodovém stavu, jak bylo popsáno v kapitole 3. Příslušné experimenty probíhaly za těchto podmínek:

1. Vzorek byl současně exponován molekulárními svazky CO a O₂. Při konstantní intenzitě obou svazků byla teplota vzorku cyklicky zvyšována a snižována. Nárůst teploty byl lineární o rychlosti 14 K/min. a pokles samovolný s přibližně stejnou rychlostí. Byl sledován parciální tlak produktů reakce v závislosti na teplotě vzorku.
2. Na vzorek byla nejprve adsorbována saturační vrstva kyslíku. Poté byl vzorek ohřát a při konstantní teplotě (430 K) byl jeho povrch exponován svazkem molekul CO. Přitom byla sledována tvorba CO₂.

První režim poskytuje informace o reaktivitě povrchu – intenzitě reakce a teplotě maximální konverze CO. Druhý režim umožňuje lépe odlišit příspěvek substrátu k reakci.

Pro studium reaktivity byla na substrát SnO₂ opět za pokojové teploty deponována vrstva Rh o tloušťce 3 Å. Na čerstvě deponovaném vzorku bylo provedeno 14 cyklů adsorpce a desorpce CO za účelem stabilizace vzorku. Teplota maxima desorpčního píku CO během těchto cyklů postupně klesala z 640 K na 480 K. To odpovídá poklesu hodnoty desorpční energie ze 175 kJ/mol na 130 kJ/mol a je to je v souladu s našimi předchozími výsledky [44]. XPS spektrum změřené po stabilizaci ukázalo redukci SnO₂ substrátu srovnatelnou se situací po 1. ohřevu v předchozí části (viz. obr. 7.1, 3. spektrum odspodu). Na takto stabilizovaném (redukovaném) vzorku byla provedena reakce CO a O₂ za postupného nárůstu a poklesu teploty vzorku (ustálený stav). Výsledná reakční křivka se přes nízkou hodnotu použité rychlosti nárůstu a poklesu teploty vyznačuje znatelnou hysterezí (jiný průběh při nárůstu a jiný při poklesu teploty) danou různým složením

adsorbované vrstvy. Při nízkých teplotách je totiž povrch *Rh* částic pokryt převážně molekulami *CO*, při teplotách vyšších naopak kyslíkem.

Průběh 1. 2. a 4. cyklu reakce na vzorku po stabilizačních TDS cyklech je na obr. 7.4. Měřítka intenzity *CO*₂ je stejné u všech grafů pro možnost vizuálního porovnání. U prvního cyklu při nárůstu teploty byla produkce *CO*₂ velmi slabá s maximem na přibližně 540 K. Při 2. cyklu je intenzita při nárůstu mnohem vyšší a teplota maxima se snížila na asi 460 K, při 3. cyklu již změna intenzity ani polohy maxima není tak dramatická. Reakční křivka při poklesu má ale již u 1. cyklu prakticky stejný průběh jako u 2. a 3. cyklu, povrch byl tedy před poklesem teploty u všech tří cyklů v téměř stejném stavu. To nasvědčuje tomu, že při nárůstu teploty během prvního cyklu došlo přednostně k oxidaci zredukovaného povrchu svazkem *O*₂ a teprve poté začal povrch výrazněji katalyzovat oxidaci *CO* na *CO*₂.

Vzorek byl po změření 4 cyklů reakce podroben oxidaci (100 L *O*₂ při teplotě 580 K) a na zoxidovaném vzorku byla opět změřena reakce *CO* + *O*₂. Dva po sobě následující cykly reakce *CO* + *O*₂ na zoxidovaném vzorku jsou zobrazeny na obr. 7.5. Při prvním cyklu následujícím po oxidaci je produkce *CO*₂ při nárůstu teploty vyšší než v kterémkoliv z cyklů reakce na redukovaném vzorku (srovnej s obr. 7.4). Při poklesu teploty má ale reakční křivka u obou cyklů po oxidaci stejný průběh i intenzitu jako u všech cyklů na redukovaném vzorku. Druhý cyklus reakce má pak prakticky identický průběh jako 2. cyklus na redukovaném vzorku jak při nárůstu tak při poklesu teploty.

Měření provedená metodou XPS před a po reakcích na redukovaném vzorku skutečně ukázala znatelnou oxidaci redukovaného vzorku při prvních cyklech reakce *CO* + *O*₂. Dokládá to vývoj poměru koncentrací *O/Sn* na obr. 7.6 kde je vidět jeho výrazný nárůst během prvních dvou cyklů. Změna po dalších dvou cyklech je již menší, což je v souladu s výsledky zkoumání reaktivity uvedenými v předchozím odstavci. Po oxidaci se poměr *O/Sn* dále zvýšil. Následná reakce na oxidovaném vzorku způsobila jeho částečnou redukci a druhý cyklus reakce již měl na stav povrchu pouze slabý vliv. Jak je z grafu patrné, poměr *O/Sn* po reakcích na oxidovaném i redukovaném vzorku dosáhl stejné hodnoty. S výjimkou poklesu po prvním ohřevu se intenzita píku *Rh 3d* v průběhu experimentu neměnila, proto není zobrazena a nebude blíže diskutována.

Změny píku $Sn\ 3d_{5/2}$ vlivem reakce na redukovaném vzorku a následné oxidace ukazuje obr. 7.7. Je z něj patrné, že výrazná oxidace kovové složky na 485 eV nastala již během reakcí $CO + O_2$ a následná oxidace povrchu v O_2 měla již menší vliv. Pík $Sn\ 3d_{5/2}$ tedy podává v zásadě stejnou informaci, jako poměr O/Sn diskutovaný v předešlém odstavci.

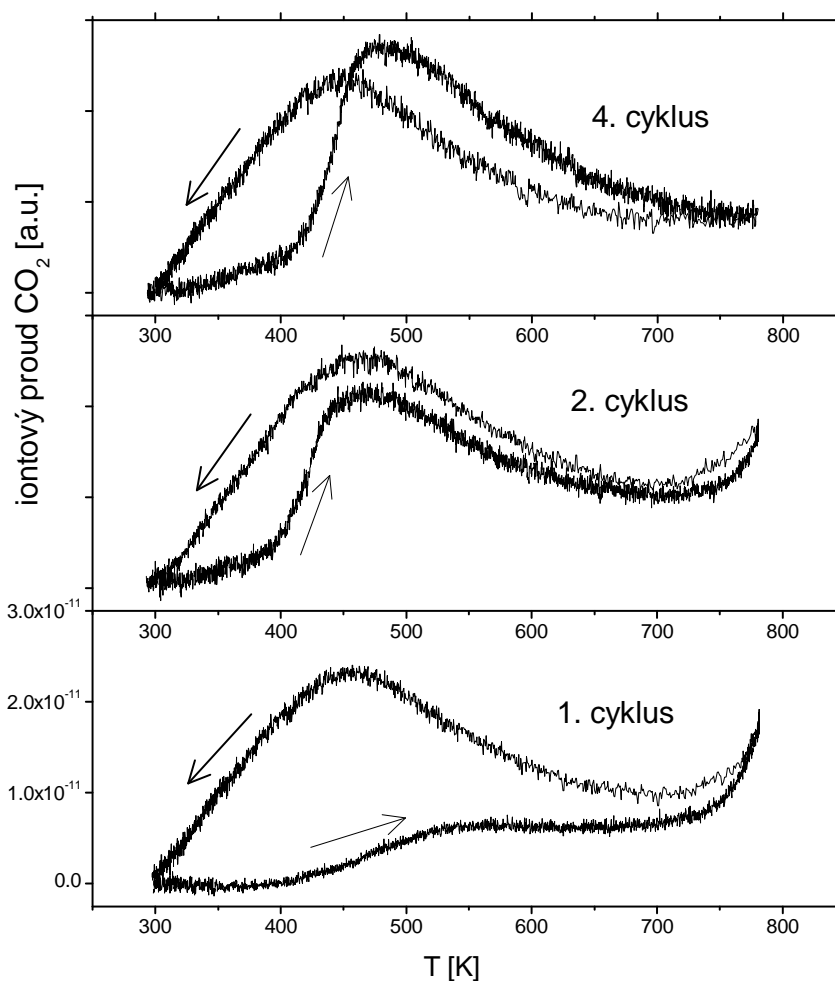
Oxidovaný vzorek tedy dodává kyslík potřebný pro reakci a tím oxidaci CO podporuje, zatímco redukovaný vzorek se kyslíkem oxiduje na úkor oxidace CO . V obou případech je ale časem dosaženo rovnováhy a původní stav vzorku před reakcí již nemá na její průběh vliv.

Před reakcemi v přechodovém stavu byl vzorek nejprve zredukován následující procedurou: Na vzorek byl puštěn svazek CO a poté byl vzorek podroben nárůstu (do 770 K) rychlostí 14 K/min a samovolnému poklesu přibližně stejnou rychlostí. Celková expozice CO během této procedury byla 38 L. Poté byla na vzorku provedena desorpce do teploty 740 K kvůli očištění povrchu od CO před adsorpcí O_2 a následnou reakcí. Po změření reakce na redukovaném povrchu byl vzorek zoxidován (100 L O_2 při 580 K) a provedeno několik reakcí v přechodovém stavu. Před každou z těchto reakcí byl vzorek exponován 5 L O_2 za pokojové teploty, což je v případě Rh množství saturační, a po reakci byla provedena desorpce CO do teploty 590 K.

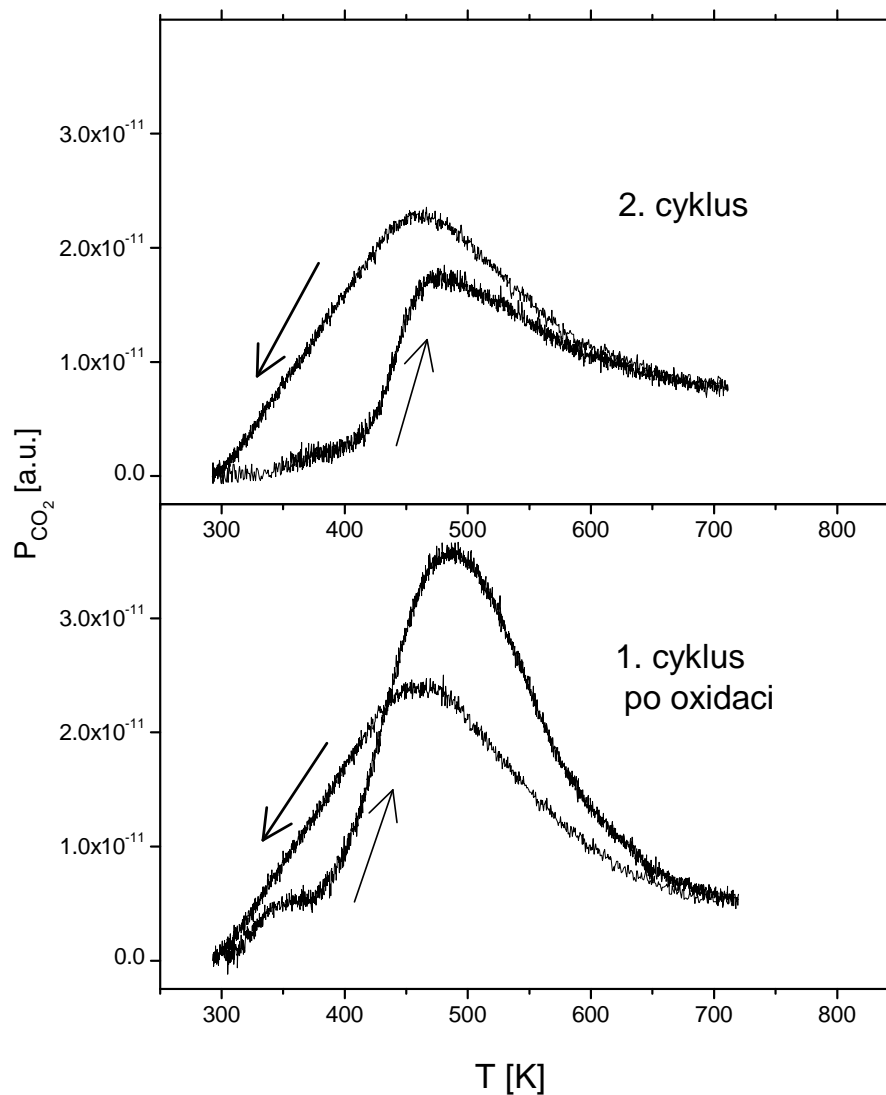
Na obr. 7.8 je srovnání produkce CO_2 při reakci v přechodovém stavu, na redukovaném a oxidovaném vzorku, v obou případech předexponovaném 5 L O_2 . Ze srovnání obou křivek je jasně vidět že adsorbovaný kyslík přispívá k produkci CO_2 jen nepatrně ve srovnání s kyslíkem ze substrátu po oxidaci. Vliv reakce svazku CO s povrchem za teploty 430 K na poměr koncentrací O/Sn na redukovaném i oxidovaném vzorku získaný z intenzit XPS píků $O\ 1s$ a $Sn\ 3d$ ukazuje obr. 7.9. Reakce na redukovaném vzorku způsobí jen velmi malou změnu, zatímco na oxidovaném vzorku je redukční efekt reakce dobře patrný. To je v souladu se slabou, resp. silnou produkcí CO_2 na redukovaném, resp. oxidovaném vzorku v grafu na obrázku 7.8. Plochy pod produkční křivkou CO_2 několika po sobě jdoucích reakcí na oxidovaném vzorku jsou vyneseny v grafu na obr. 7.10. Při opakování reakce na oxidovaném vzorku je již druhá reakce výrazně slabší a poté změny nejsou tolik

výrazné. Na obrázku je pro srovnání uvedena i hodnota získaná integrací produkční křivky CO₂ z reakce na redukovaném vzorku (označena symbolem *).

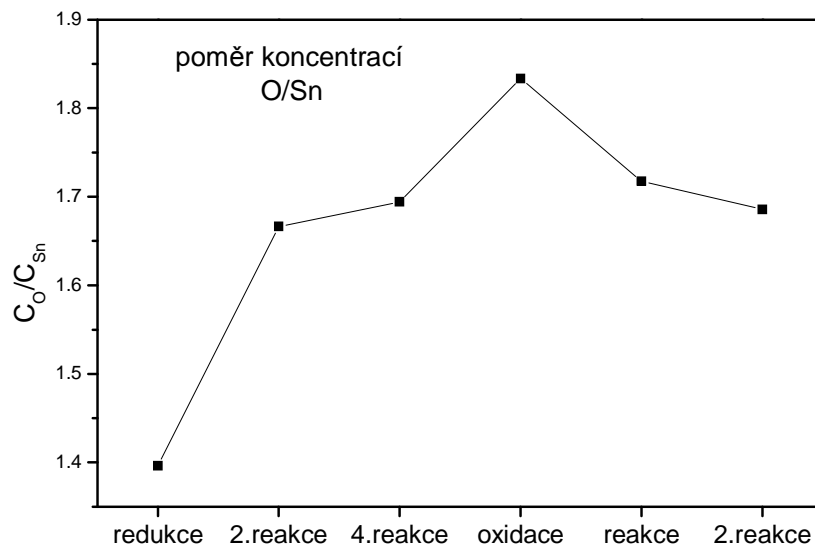
Vliv oxidačního stavu Sn na produkci CO₂ pozorovaný na polykrystalických podložkách je vyšší než v případě bimetalických částic v kapitole 6. Je to dáno tím, že rozměr Rh částic byl tomto případě pravděpodobně menší a byly v těsnějším kontaktu s SnO₂.



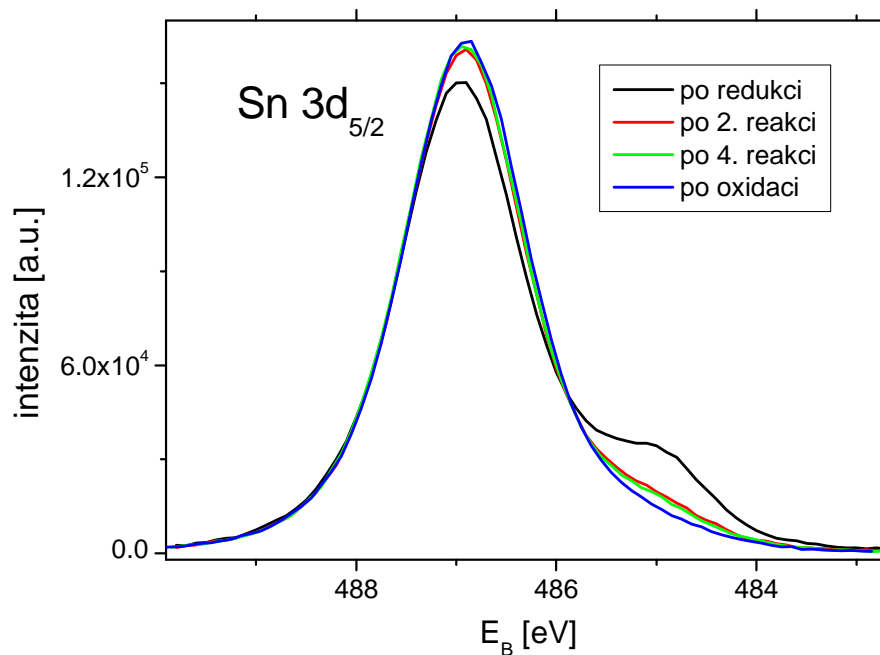
Obrázek 7.4: Rychlost katalytické tvorby CO₂ na Rh/SnO₂ po 14 TDS cyklech v závislosti na teplotě pro 3 po sobě jdoucí reakce. Šipky ukazují směr na hysterezi křivce – spodní křivka pro narůstající teplotu a horní křivka pro klesající teplotu. U 4. cyklu je ve vysokoteplotní části pořadí prohozené. Osy všech tří grafů mají stejné měřítko pro snadné porovnání intenzit.



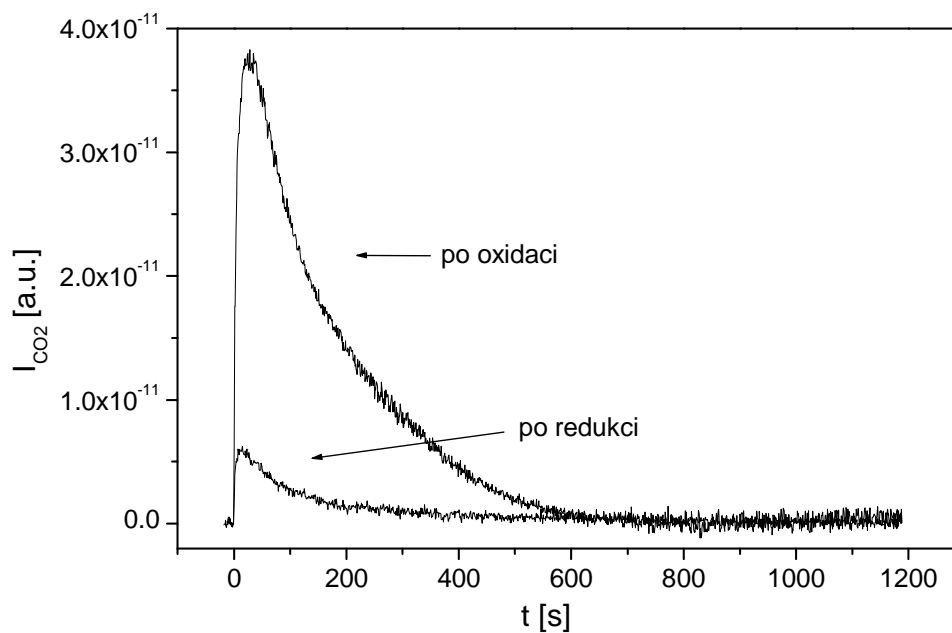
Obrázek 7.5: Rychlost katalytické tvorby CO_2 na Rh/SnO_2 po oxidaci vzorku v závislosti na teplotě pro 2 po sobě jdoucí reakce. Šipky ukazují směr na hysterzní křivce – spodní křivka pro narůstající teplotu a horní křivka pro klesající teplotu. U 1. cyklu je ve vysokoteplotní části pořadí prohozené.



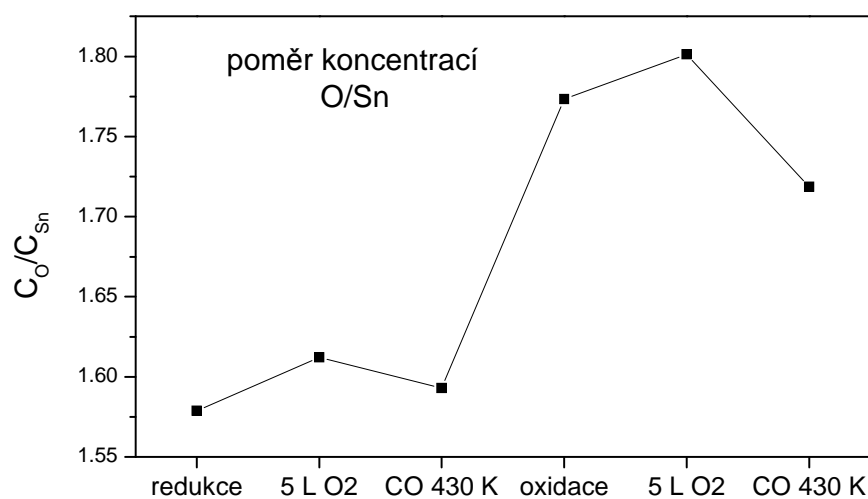
Obrázek 7.6: Poměr koncentrací O a Sn ve vzorku určený z ploch píků Sn 3d a O 1s na redukovaném a oxidovaném vzorku a po reakcích CO+O₂.



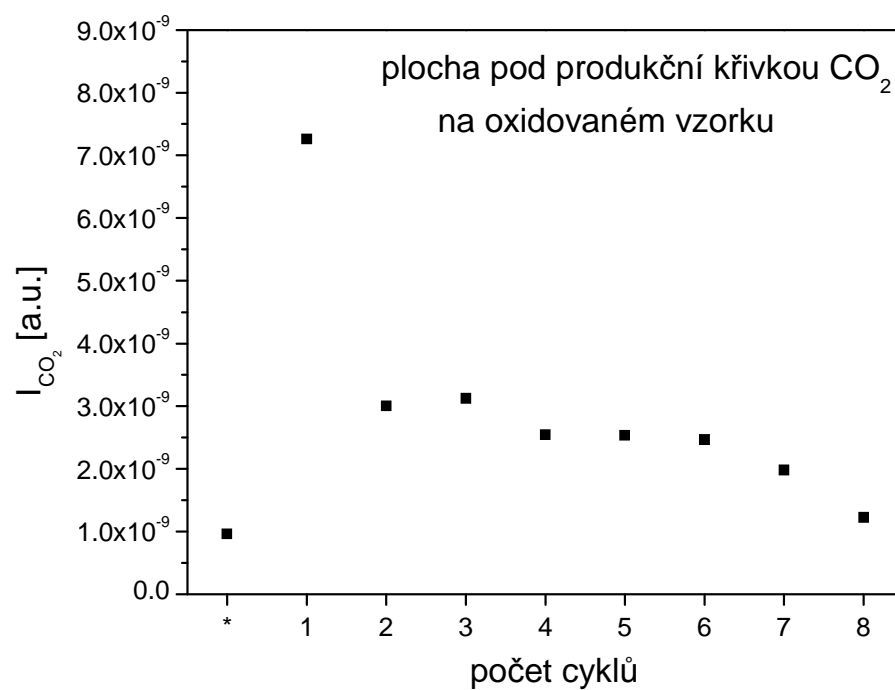
Obrázek 7.7: Změny píku Sn 3d_{5/2} na redukovaném vzorku vlivem reakcí CO + O₂ a oxidace v O₂ (100 L, 580 K). Redukcí se v tomto případě myslí stabilizační TDS cykly.



Obrázek 7.8: Srovnání produkce CO₂ na redukovaném a oxidovaném Rh/SnO₂. Povrch byl v obou případech předexponován 5 L O₂ za pokojové teploty a poté při teplotě vzorku 430 K byl na jeho povrch puštěn svazek molekul CO (v čase $t = 0$ s).



Obrázek 7.9: Srovnání vlivu reakce svazku CO s kyslíkem obsaženým ve vzorku (reakce v přechodovém stavu) na redukovaný a oxidovaný vzorek – poměr koncentrací O a Sn určený z ploch píků Sn 3d a O 1s.



Obrázek 7.10: Vývoj produkce CO₂ na vzorku po oxidaci s rostoucím počtem opakování reakce se svazkem CO při 430 K. Před každou reakcí byla provedena adsorpce 5 L O₂ za pokojové teploty a reakce probíhala stejně jako u obr. 7.8. * označuje produkci na redukovaném vzorku uvedenou pro srovnání.

Kapitola 8

Práškové vzorky

Práškové vzorky popisované v této kapitole jsou metodou přípravy a svými vlastnostmi velmi podobné reálným katalyzátorům. Jde o systém aktivního kovu, v našem případě *Rh*, dispergovaného na povrchu částic nosiče, čímž se získá velká aktivní plocha katalyzátoru. Jejich vlastnosti byly studovány v reálných podmínkách za atmosférického tlaku. V této práci byl jako nosič použit jak inertní substrát Al_2O_3 , tak SnO_2 , u kterého se očekávala interakce mezi aktivním kovem a nosičem.

8.1 Příprava práškových vzorků

Rh+Sn/ Al_2O_3

Jako prekurzorů pro kovové částice *Rh* a *Sn* bylo použito *Rh* acetátu a *Sn* acetátu [$Rh(CH_3CO_2)_2$] $_2$ a *Premion*® od firmy *Alfa Aesar* s čistotou 99.99%. Jako nosič (substrát) pro aktivní částice byl u práškového katalyzátoru $Rh+Sn/Al_2O_3$ použit komerčně dostupný prášek Al_2O_3 *nanotek*® od firmy *Kanto Chemical* s typickou velikostí částic 40-50 nm. Množství všech tří složek byla zvolena tak, aby po rozkladu obou acetátů zbyl prášek s obsahem 4 atomových % *Rh* a 2 at. % *Sn*. Postup výroby byl následující: Po navážení potřebného množství všech tří prášků byly tyto za stálého míchání rozpuštěny (rozptýleny) v etanolu a vzniklá suspenze ohřata na 60 °C pro urychlení vypařování etanolu. Při této teplotě byla suspenze míchána až do jeho úplného odpaření. Prášek byl poté dosušen v proudu N_2 po dobu 24 hod. při pokojové teplotě.

Rh/Al₂O₃

Pro přípravu referenčních vzorků s obsahem pouze *Rh* byly použity stejné chemikálie i postup jako pro přípravu *Rh+Sn/Al₂O₃*, jen s tím rozdílem, že byl z procedury vynechán *Sn* acetát. Množství *Al₂O₃* a *Rh* acetátu byla zvolena tak, aby vzniklý prášek po rozkladu acetátu obsahoval 4 at. % kovového *Rh*.

Rh/SnO₂

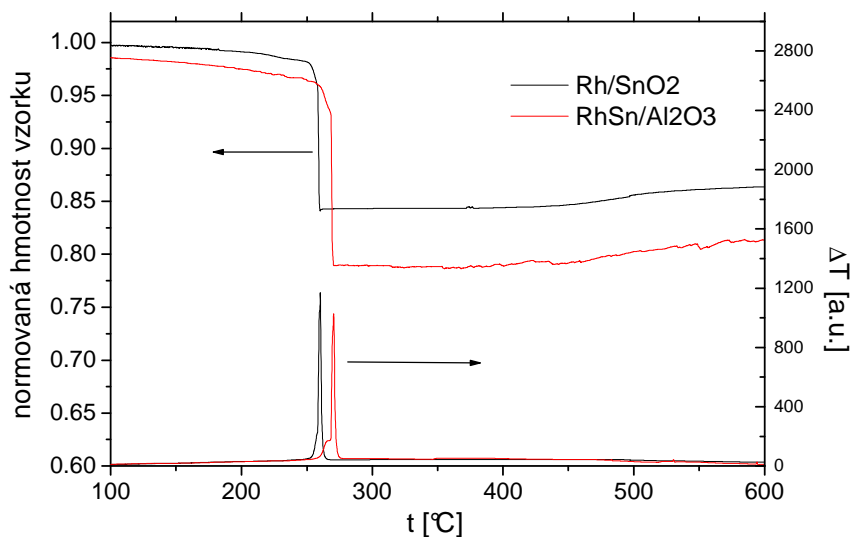
Pro výrobu *Rh/SnO₂* byl použit *Rh* acetát [*Rh*(*CH₃CO₂*)₂]₂ *Premion*® od firmy *Alfa Aesar* a komerčně dostupný *SnO₂ nanotek*® od firmy *Kanto Chemical*. Postup byl až na záměnu *SnO₂* za *Al₂O₃* totožný s výrobou prášku *Rh/Al₂O₃*. Výsledkem byl katalyzátor s obsahem 8 at. % *Rh*. Toto množství bylo vybráno, protože zajišťuje dostatečný signál *Rh* při pozorování metodami *XRD* i *XPS*.

Prášky připravené výše popsanými postupy však ještě neobsahovaly kovové částice, ale hlavně acetát *Rh*, příp. acetát *Sn*. Pro vytvoření kovových částic bylo nutné vzorky zahřát ve vhodné atmosféře, aby došlo k rozkladu organických složek. Podle druhu plynu, ve kterém ohřev probíhal se proces nazývá *kalcinace* nebo *redukce*. Pro přípravu všech práškových vzorků byly použity ohřevy s následujícími parametry:

Rychlost nárůstu teploty 4 °C/min. až do požadované hodnoty, poté 2 hod. na požadované teplotě a nakonec chladnutí opět s rychlostí poklesu teploty 4 °C/min.

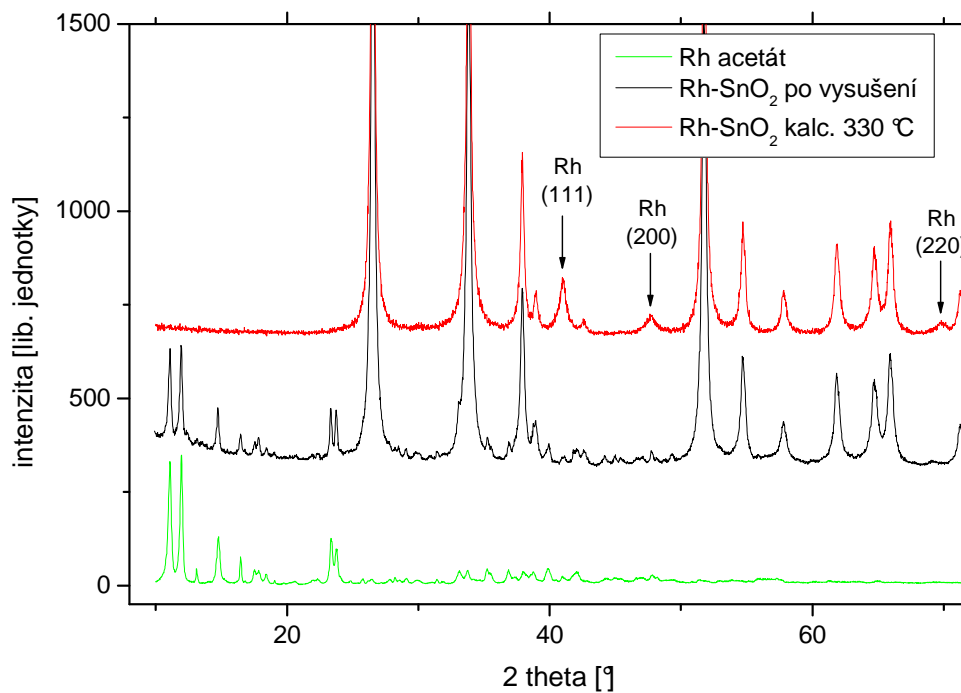
Průtoky plynů: *kalcinace* – *O₂*, 120 ml/min.; *redukce* – *H₂+He* (1:10), 150 ml/min.

Minimální teplota potřebná pro rozklad acetátů byla určena pomocí metody *TG-DTA* (viz kapitolu 3). Obr. 8.1 ukazuje průběh rozkladu. V případě *Rh/SnO₂* se převážná část *Rh* acetátu rozloží v jediném výrazném kroku při teplotě 259 °C. U *Rh+Sn/Al₂O₃* je tato teplota asi o 10 °C vyšší. Nejnižší teplota použitá pro kalcinaci i redukci prášku byla na základě těchto výsledků 300 °C, což je bezpečně nad teplotou



Obrázek

k 8.1: Výsledek TG-DTA analýzy prášku Rh/SnO_2 a $RhSn/Al_2O_3$ k určení teploty potřebné k rozkladu organické složky.



Obrázek 8.2: Výsledek XRD difrakce z prášku Rh/SnO_2 po vysušení a po kalcinaci při 300 °C. Spodní křivka ukazuje difrakci z čistého Rh acetátu, neoznačené linie v horním spektru přísluší difrakci z SnO_2 .

rozkladu. 300 °C bylo rovněž maximální použitou teplotou při reakčních experimentech v mikroreaktoru. Výsledky měření metodou *XRD*, které jsou prezentovány na obr. 8.2, ilustrují právě rozklad *Rh* acetátu u vzorku *Rh/SnO₂*. V grafu jsou porovnána spektra acetátu *Rh*, *Rh/SnO₂* po vysušení a *Rh/SnO₂* po kalcinaci při 300 °C. Všechny neoznačené píky ve dvou horních spektrech přísluší difrakci z částic nosiče *SnO₂*, pro zjednodušení a přehlednost obrázku nejsou popsány. Difrakční píky příslušející *Rh* acetátu jsou přítomny na vzorku po přípravě, kde chybí difrakce z kovového *Rh*. Naopak je tomu u vzorku po kalcinaci, kde je vidět (mimo difrakce z *SnO₂*) pouze difrakce z kovového *Rh*. Je tedy zřejmé, že 300 °C bylo skutečně pro rozklad acetátu dostatečných.

8.2 Výsledky studia systému *Rh/SnO₂*

Pozorování v řádkovacím mikroskopu neodhalilo žádný rozdíl mezi vzorky kalcinovanými a redukovanými při 300°C (obr. 8.3 a, 8.3 b). Obrázky získané pomocí *TEM* s použitím vyššího rozlišení jsou na obr. 8.4. Prášek měl po rozkladu acetátu podobu malých *Rh* částic dispergovaných na povrchu větších krystalků *SnO₂*, kde je porovnán prášek po kalcinaci a redukcii na 300 °C. Pozorování odhalila, že typická velikost *Rh* částic je u kalcinovaného vzorku o něco nižší, tj. 2-3 nm oproti 3-5 nm na redukovaném vzorku. Vyšší teplota kalcinace neměla vliv na morfologii prášku, jak je vidět ze srovnání prášku po vysušení a kalcinaci při 450 °C na obr. 8.3. Redukce v *H₂ + He* při 450 °C způsobila úplný rozklad *SnO₂* a vytvoření slitiny s převahou *Sn*. Vzniklé částice měly velikost řádově 100 nm a tvar podobný jako na obr. 8.3 c). Rozklad *SnO₂* a vytvoření slitiny potvrdilo i pozorování *XRD*. To ukázalo přítomnost pouze kovového *Sn* a několika bimetalických fází s převahou *Sn* (viz obr. 8.5). Pološířka linií se výrazně snížila, typický rozměr částic získaný pomocí *Scherrerovy formule* (rovnice 3.1) byl 63 nm, což je v souladu s koalescencí vzniklých částic slitiny.

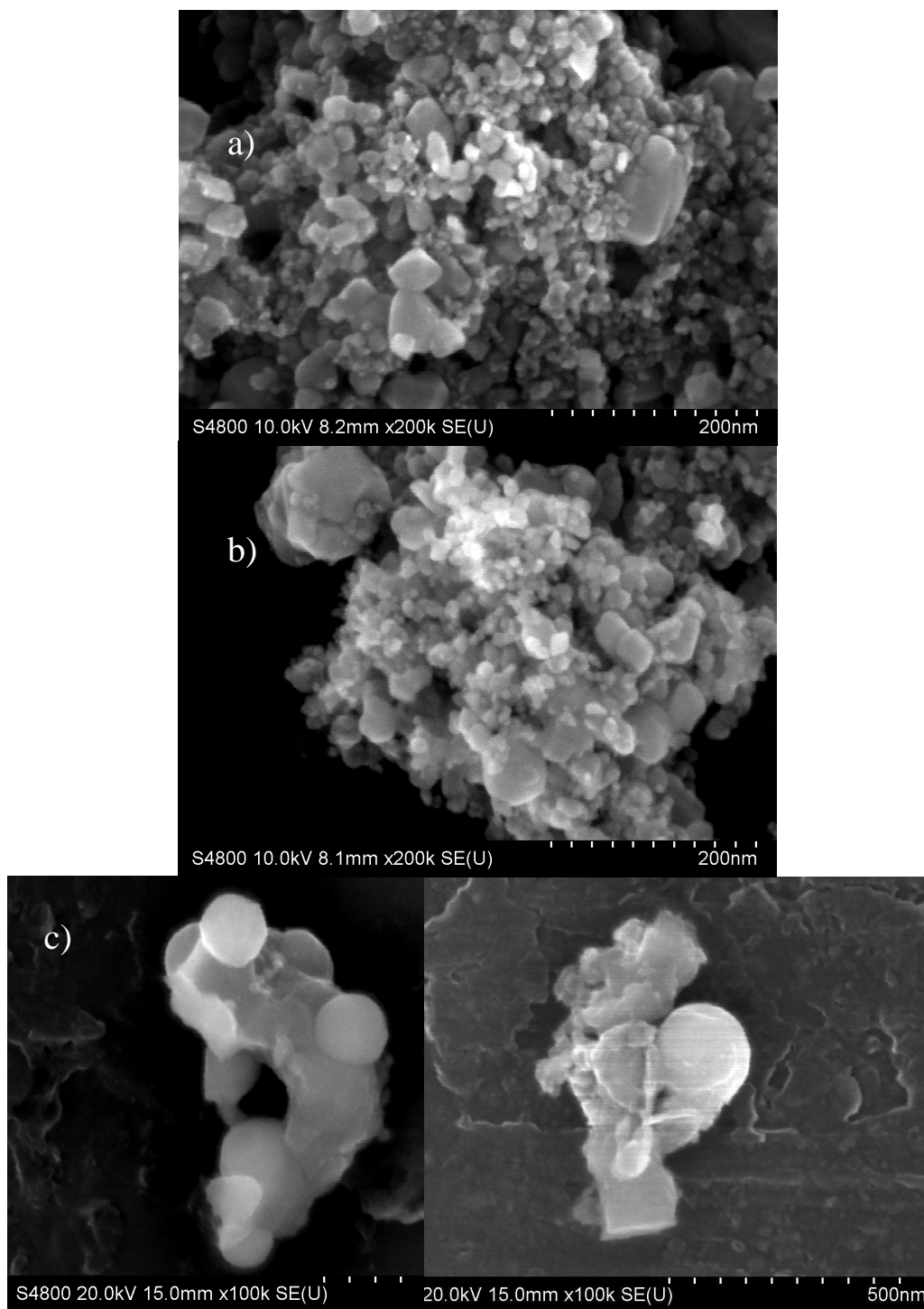
Práškové vzorky byly zkoumány také metodou *XPS*. Získané výsledky byly ovlivněny nabíjením, proto byla u spekter provedena korekce osy vazebné energie podobně jako v kapitole 6 v případě nesených částic. Kvůli změně nabíjení

v průběhu měření zůstala i u práškových vzorků u vazebné energie neurčitost, jejíž velikost byla odhadnuta na 0.3 eV. Z výsledků tedy nelze ani zde dělat závěry o malých posunech způsobených bimetalickou vazbou, lze však ve spektrech *Sn* a *Rh* odlišit kov od oxidu, jejichž poloha se liší přibližně o 2 eV (*SnO*₂), a o 1-2 eV (*Rh*₂*O*₃) [92, 223-226].

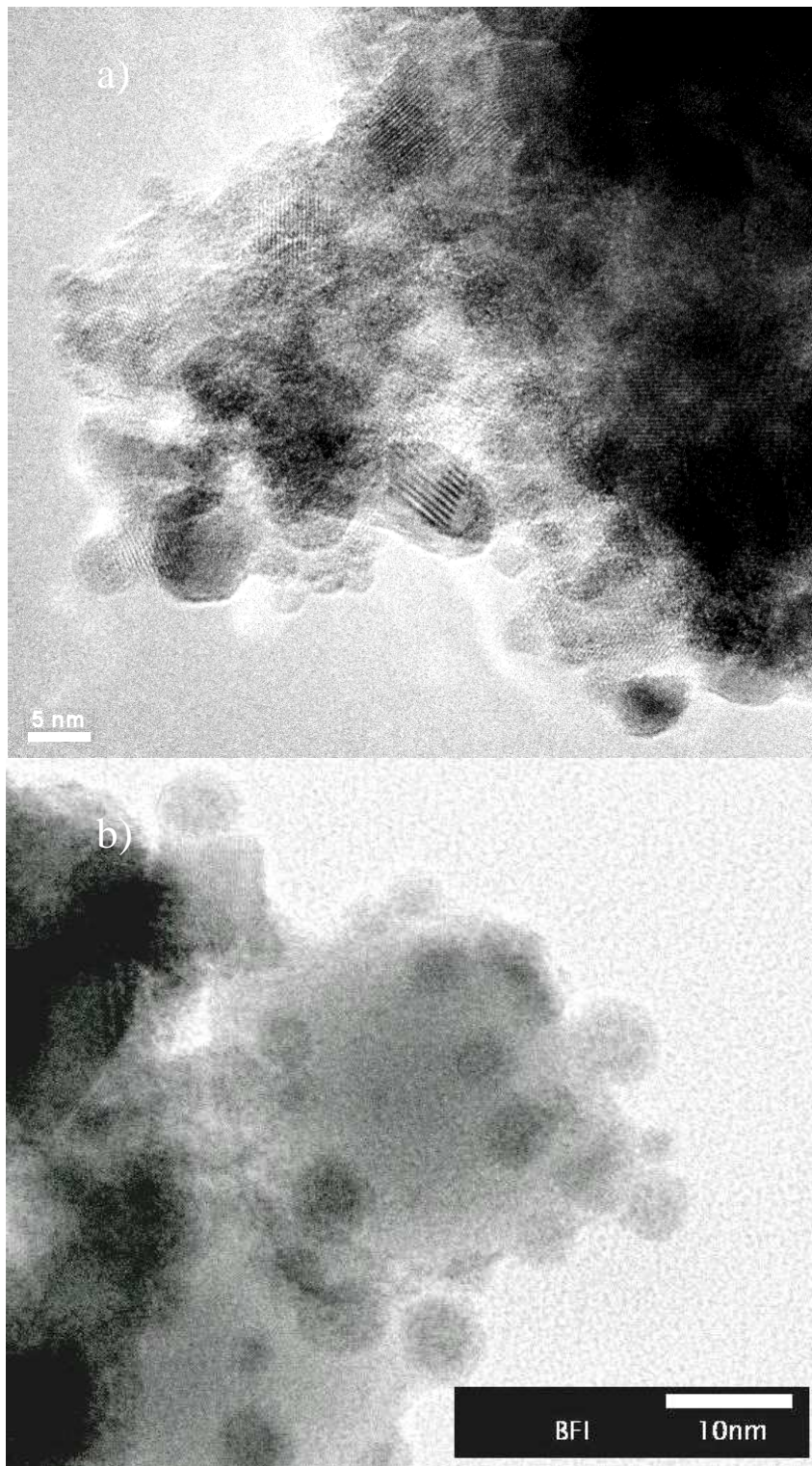
Srovnání XPS spekter *Sn 3d* a *Rh 3d*, prášku redukovaného a kalcinovaného při 300°C je obr. 8.6. Je vidět, že kalcinovaný prášek vykazuje značný podíl *Rh* v oxidované formě (hlavní pík na $E_B \sim 309$ eV). Ve spektru je vidět i slabý příspěvek kovového *Rh*, který se projevil na nižší vazebné energii (307-307.5 eV). Naopak je tomu u redukovaného prášku, kde má *Rh* pík kovový charakter (poloha maxima je 307.3 eV) a jen zvýšená asymetrie píku směrem k vyšším hodnotám E_B vypovídá o nevýrazné přítomnosti oxidu. V horní části téhož obrázku je porovnán i pík *Sn 3d*_{5/2} kalcinovaného a redukovaného vzorku. Kromě oxidového píku na ~ 487 eV je u redukovaného vzorku vidět slabý příspěvek na ~ 485 eV, který odpovídá *Sn* v kovovém stavu. Jde o *Sn* ve slitině na rozhraní *Rh* částic a *SnO*₂ nosiče. Je tedy vidět, že i u reálného katalyzátoru se v reduktivních podmínkách projevila interakce *Rh* a nosiče *SnO*₂ a je patrná i poté, co byl vzorek vystaven působení vzduchu. Kovová složka tvoří sice jen 3 % intenzity píku *Sn 3d*_{5/2}, to je však pochopitelné při pohledu na obr. 8.4 b), získaný pomocí TEM. *Rh* částice pokrývají jen zlomek povrchu *SnO*₂ nosiče (řádově 10 %), a navíc zároveň stíní právě XPS signál z rozhraní pod nimi.

XRD analýza ukázala u vzorku kalcinovaného i redukovaného při 300°C pouze kovové *Rh* (viz obr. 8.7). To je způsobeno objemovým charakterem metody XRD, která povrchovou oxidací *Rh* částic narozdíl od metody XPS neukázala. Na obr. 8.8 je srovnání vzorků kalcinovaných na 300 °C a 450 °C. Vyšší teplota kalcinace způsobila silnější oxidaci *Rh* a vzniklý oxid se stechiometrií *Rh*₂*O*₃ zde byl dobře pozorovatelný i pomocí rentgenové difrakce, což ukazuje na výraznou oxidaci *Rh* částic ve více vrstvách. Rozměr částic *SnO*₂ odhadnutý pomocí *Scherrerovy formule* byl po vysušení, resp. kalcinaci při 450 °C 22.6, resp. 23.0 nm. Nedošlo tedy k aglomeraci nosiče vlivem zvýšené teploty.

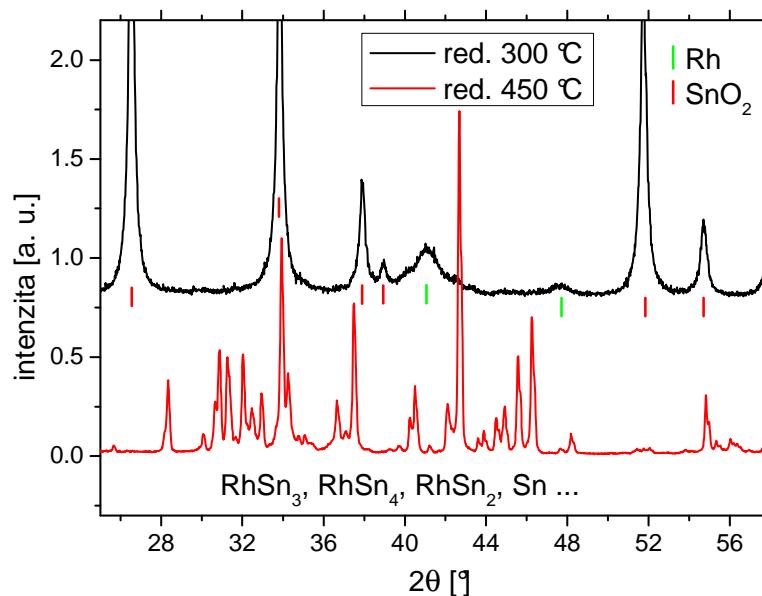
Srovnání reaktivity vzorků *Rh/SnO*₂ je na obr. 8.9. Pro popis reaktivity práškových vzorků je v této práci použita teplota poloviční konverze *CO*, $t(CO/2)$.



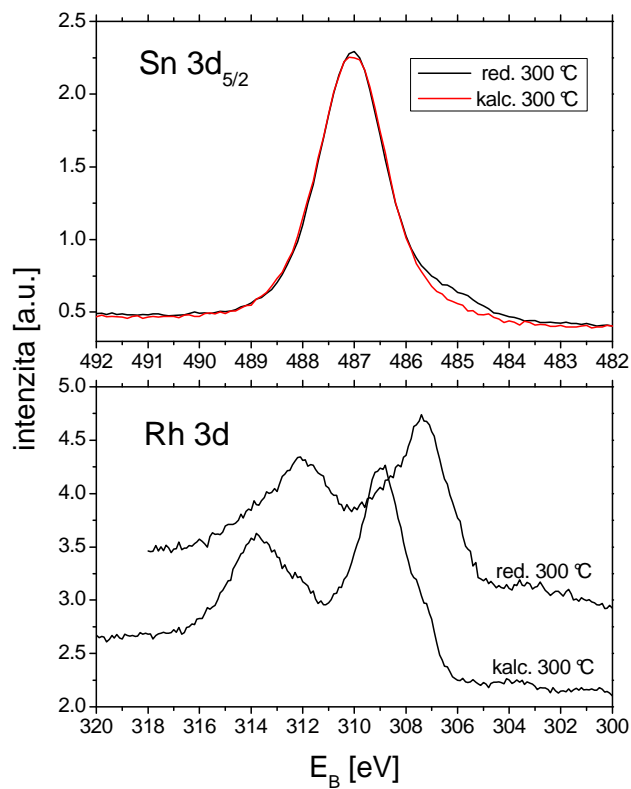
Obr. 8.3: Výsledek pozorování vzorku Rh/SnO_2 pomocí SEM – a) po přípravě z Rh acetátu a vysušení v N_2 , b) kalcinovaný při $450\text{ }^\circ\text{C}$, c) redukováný při $450\text{ }^\circ\text{C}$. Zvětšení u c) je 2.5 x menší.



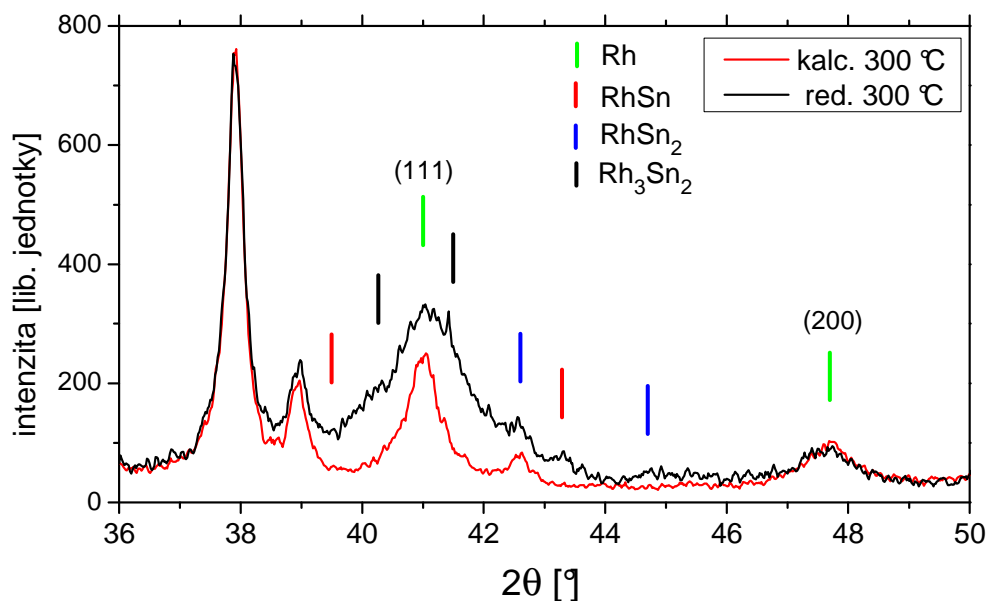
Obr. 8.4: Výsledek pozorování při vysokém rozlišení s použitím TEM – a) vzorek Rh/SnO₂ kalcinovaný při 300°C, b) redukováný při 300 °C.



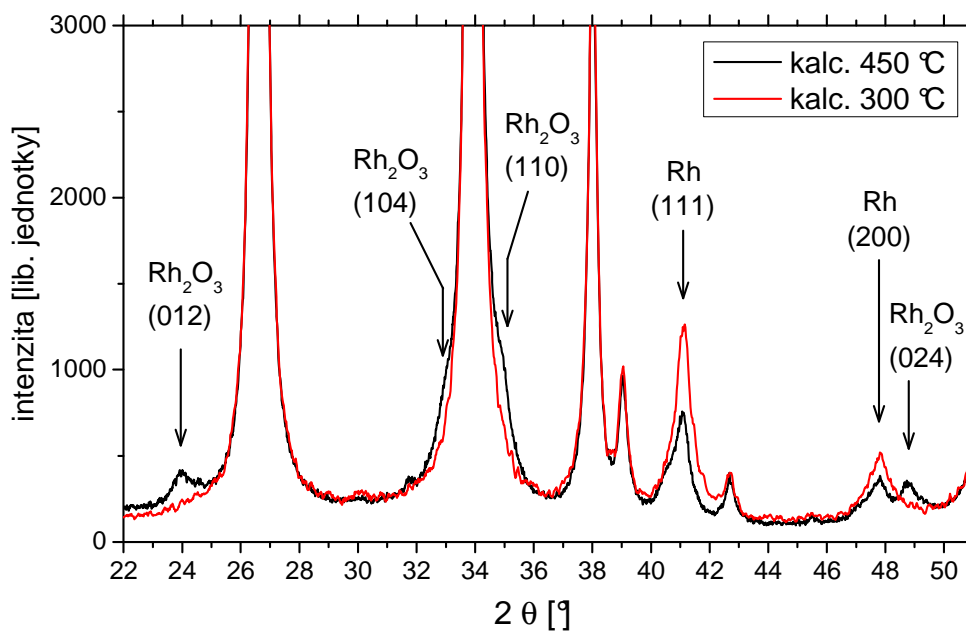
Obr. 8.5: Srovnání difrakce z prášku Rh/SnO₂ redukovaného při 300 °C a 450 °C.



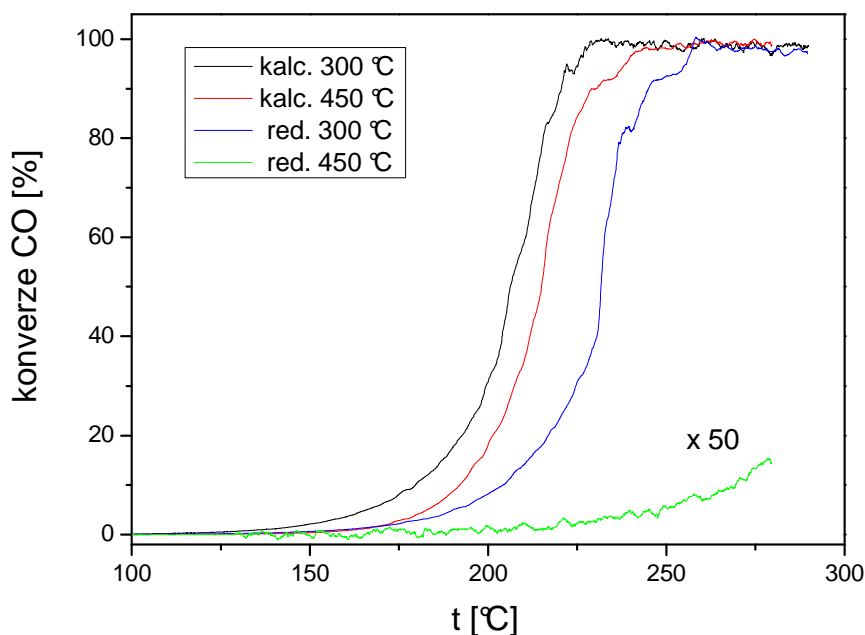
Obr. 8.6: XPS spektra Sn 3d a Rh 3d práškového vzorku Rh-SnO₂ redukovaného a kalcinovaného na 300 °C. Spektrum Sn 3d kalcinovaného prášku bylo vynásobeno a vertikálně posunuto tak, aby vynikl rozdíl spekter kolem vazebné energie 485 eV.



Obr. 8.7: Srovnání XRD spektra prášku Rh/SnO₂ kalcinovaného a redukovaného na 300 °C. Neoznačené píky ve spektru přísluší difrakci z SnO₂.



Obr. 8.8: Srovnání XRD spektra prášku Rh/SnO₂ kalcinovaného a redukovaného při 450 °C. Neoznačené linie ve spektru přísluší difrakci z SnO₂.



Obr. 8.9: Srovnání reakčních křivek pro Rh/SnO_2 – konverze CO v závislosti na teplotě pro prášek kalcinovaný a redukovaný při různých teplotách.

Hodnoty jsou spolu s těmi pro práškové vzorky $Rh+Sn/Al_2O_3$ uvedeny v tabulce 8.1 v části pojednávající o výsledcích na $Rh+Sn/Al_2O_3$. Nejnižší hodnotu $t(CO/2)$ vykazuje vzorek kalcinovaný při 300 °C ($t(CO/2) = 209\text{ °C}$). U vzorku redukovaného při stejné teplotě je $t(CO/2) = 231\text{ °C}$. Vyšší teplota kalcinace zvýšila hodnotu $t(CO/2)$ jen nepatrně (na 216 °C) avšak u prášku redukovaného při 450 °C byla produkce CO_2 mizivá, reakční křivka na obr. 8.9 je proto vynásobena $50\times$ pro vytvoření představy. Silněji zoxidované Rh částice jsou tedy méně reaktivní. To je v souladu s výsledky snížení reaktivity pro oxidovaný povrch Rh publikovanými v literatuře [227,228]. Větší vliv má ale velikost částic a s tím související aktivní plocha, která je nižší u redukovaného vzorku. Jak je vidět z hodnot $t(CO/2)$ v tabulce 8.1, vyšší teplota kalcinace (450 °C oproti 300 °C) snížila reaktivitu vzorku jen málo, naopak redukce při 450 °C prakticky potlačila konverzi CO v měřeném teplotním rozsahu. Důvod je zde zřejmý – drastické snížení aktivní plochy katalyzátoru a převaha Sn ve vzniklé slitině.

8.3 Výsledky studia systému $Rh+Sn/Al_2O_3$

Rh/Al_2O_3

Aby bylo možné srovnat vlastnosti bimetalického systému obsahujícího Sn a Rh s analogickým systémem bez Sn , byl připraven i práškový vzorek Rh/Al_2O_3 stejným postupem. Byly připraveny vzorky Rh/Al_2O_3 kalcinované a redukované při 300 °C a 500 °C a zkoumána jejich reaktivita, krystalografická struktura a morfologie. Vzniklé Rh částice byly menší než rozlišovací schopnosti SEM , při pozorování v mikroskopu nebyly patrné. Příslušné obrázky proto nejsou uvedeny. Výsledky pozorování metodami XPS a XRD byly stejné jako v případě vzorků $Rh+Sn$, proto je zde uvedeme pouze slovně. Pozorování pomocí XRD ukázalo v případě kalcinovaného vzorku na 500 °C výraznou oxidaci a převahu Rh_2O_3 nad kovovým Rh . Na redukovaném vzorku bylo pomocí XRD pozorováno Rh pouze v kovové formě. XPS spektra $Rh\ 3d$ ukázala jen kovové Rh v případě redukovaných vzorků a pouze Rh_2O_3 v případě vzorků kalcinovaných na 500 a 800 °C. Na vzorku kalcinovaném při 300 °C byl pozorován i malý příspěvek kovového Rh . Výsledky měření reaktivity v mikroreaktoru jsou uvedeny v tabulce 8.1 a budou diskutovány spolu s výsledky ze směsných katalyzátorů $Rh+Sn$.

$Rh+Sn/Al_2O_3$

Pro studium katalytických vlastností tohoto systému ve formě práškového katalyzátoru byly připraveny vzorky kalcinované i redukované a byly použity různé teploty kalcinace i redukce. Narozdíl od prášku Rh/SnO_2 zde mohla být použita i vyšší teplota z důvodu vyšší stability nosiče Al_2O_3 . Od odlišných procesů byl očekáván odlišný vliv na chemický stav Rh a Sn případně i na morfologii vzniklého katalyzátoru. Po kalcinaci a redukcii byla opět porovnána reaktivita vzorků pomocí mikroreaktoru, zkoumána jejich krystalografická struktura metodou XRD i chemický stav metodou XPS . Morfologie připraveného prášku byla zjištěna pomocí elektronové mikroskopie SEM . Pozorování pomocí XRD i SEM ukázala, že redukce při 300 °C nerozložila Sn acetát. K rozkladu Rh acetátu došlo, jak ukázala metoda

XRD, ale vzniklé částice byly příliš malé aby byly vidět při pozorování pomocí *SEM* (obr. 8.10 b). Vzorek kalcinovaný při 300 °C i 500 °C měl stejnou morfologii, jak je vidět ze srovnání obr. 8.10 a 8.11, jen v případě vyšší teploty byl pozorován nižší kontrast a částice byly hůře definované. To je způsobeno vyšším stupněm oxidace, který je patrný z difrakčního spektra na obr. 8.12.

Hodnoty $t(CO/2)$ v tabulce 8.1 ukazují nejvyšší reaktivitu (nejnižší hodnotu $t(CO/2)$) vzorku redukovaného při 500 °C. Ten je zobrazen na obr. 8.11 b), kde je zřetelně vidět částečnou koalescenci částic při vytváření slitiny. Výsledky *XRD* (obr. 8.13) u tohoto vzorku ukázaly přítomnost fází *Sn*, *Rh* i *RhSn₂*, došlo tedy pouze k částečnému promíchání *Rh* a *Sn*. Metoda *XPS* zde ukázala převahu oxidu nad kovovým *Sn* (viz obr. 8.14). Spektra *Rh 3d* na všech redukovaných vzorcích (obr. 8.15 a) ukázala vazebnou energii píku *Rh 3d_{5/2}* v rozmezí 307.2 – 307.6 eV, což odpovídá *Rh* v kovové formě. Výrazné rozšíření píku směrem k vyšší vazebné naznačuje i možnou přítomnost malého množství oxidu. U vzorku redukovaného při 800 °C už difrakce ukázala přítomnost *Sn* pouze ve slitině s *Rh*, výrazně klesl podíl *RhSn₂* a převažuje *Rh₃Sn₂*. Difrakční linie *Rh* jsou navíc znatelně posunuty a mají asymetrický tvar. To indikuje expanzi krystalové mřížky v důsledku přítomnosti *Sn*. Její velikost určená z posunu linií je 1 %. Užší difrakční linie také dokládají větší rozměr částic v důsledku koalescence. Vysoká teplota v tomto případě způsobila i částečnou redukci nosných částic a vytvoření slitiny *RhAl*. Zvýšený podíl kovového *Sn* ukazuje i příslušné *XPS* spektrum *Sn 3d* na obr. 8.14 a).

Ze srovnání v tabulce 8.1, kde jsou uvedeny i hodnoty pro referenční vzorky *Rh/Al₂O₃*, je vidět, že příměs *Sn* hodnotu $t(CO/2)$ snižuje. Výjimkou jsou prášky kalcinované při 500 °C, kde rozdíl mezi reaktivitou *Rh* a *Rh+Sn* pozorován nebyl. Důvodem je zřejmě výrazná oxidace *Rh*, patrná z výsledků *XRD* na obr. 8.12 i ze spekter *Rh 3d* na obr. 8.15 b). Mezi vzniklým *Rh₂O₃* a *SnO₂* tak nedošlo k interakci a reaktivita těchto dvou vzorků byla dána reaktivitou *Rh₂O₃*. Lze tedy říci, že přítomnost *Sn* reaktivitu zvyšuje, pokud nedojde k výrazné oxidaci *Rh* ani k výrazné koalescenci, která sníží aktivní plochu částic, a pokud zůstane na vzorku dostatečné množství *Sn* ve formě *SnO₂*. Rozdíl v reaktivitě mezi *Rh* a *Rh+Sn* katalyzátory připravenými stejným postupem však není příliš velký. Maximální rozdíl v hodnotě $t(CO/2)$ je mezi vzorky redukovanými při 770 K, a to 36 K. Pozorované rozdíly jsou

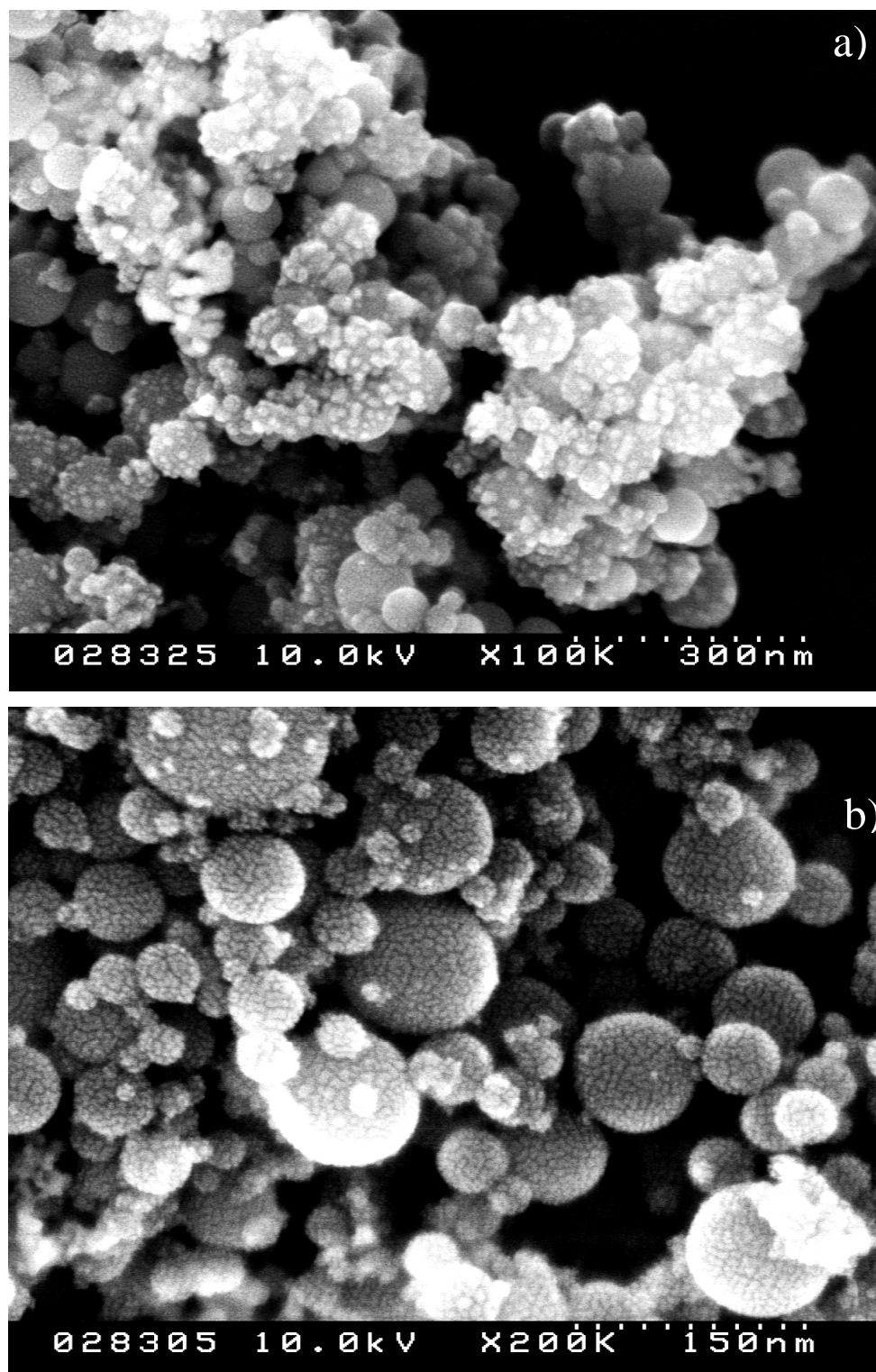
srovnatelné s pozorovaným snížením optimální teploty oxidace CO na bimetalických částicích v kapitole 6.

Tabulka 8.1. Teplota 50 % konverze CO (t_{CO2}) při oxidaci CO v mikroreaktoru.

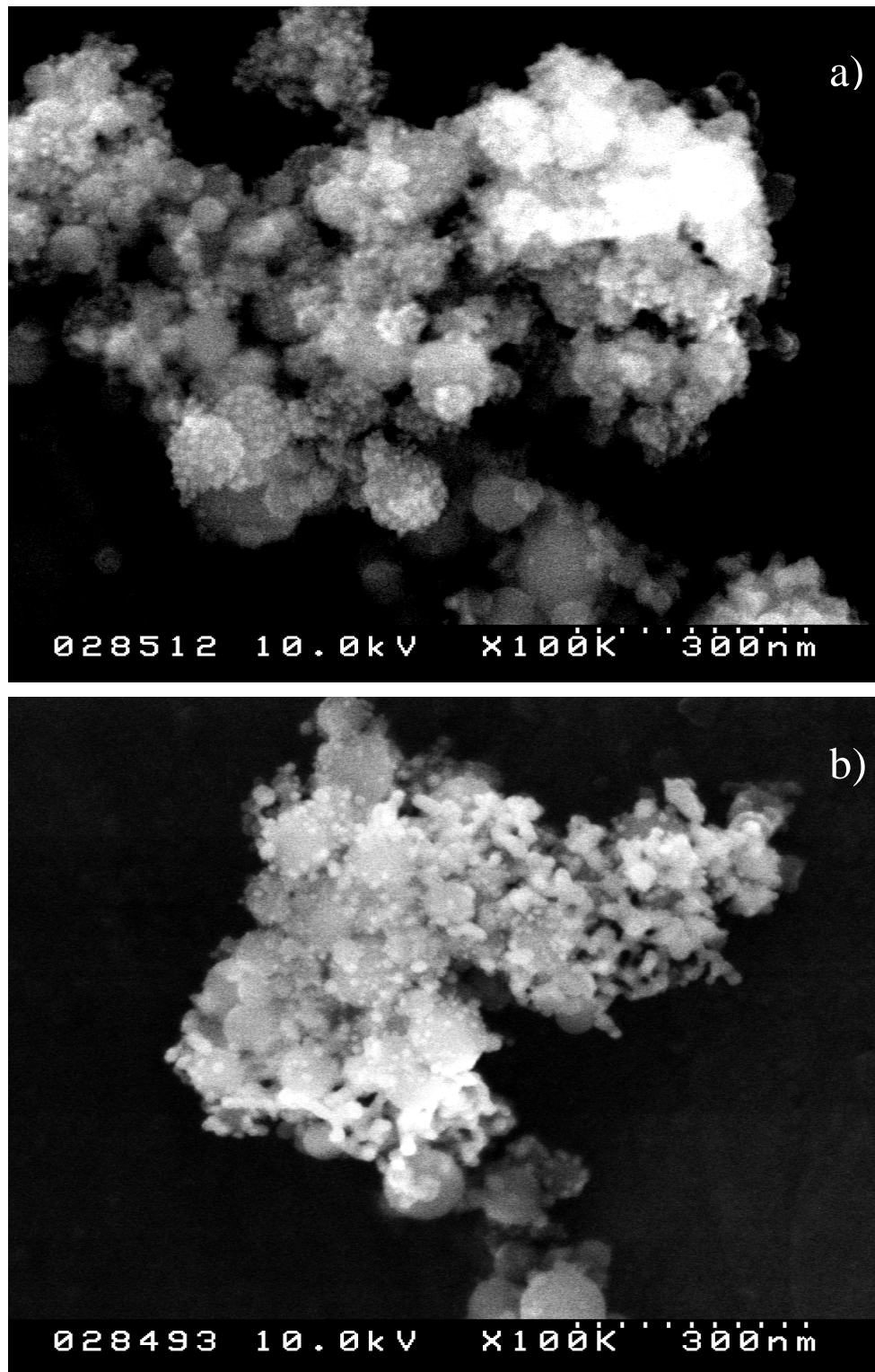
	teplota přípravy [°C]	t_{CO2} [°C]
Rh/Al_2O_3 kalc.	300	237
	500	225
Rh/Al_2O_3 red.	300	232
	500	240
$Rh+Sn/Al_2O_3$ kalc.	300	208
	500	227
	800	243
$Rh+Sn/Al_2O_3$ red.	300	217
	500	204
	800	254
Rh/SnO_2 kalc.	300	209
	450	218
Rh/SnO_2 red.	300	234
	450	>300

Zvýšení rychlosti výměnné reakce $^{16}O_2 - ^{18}O_2$ vlivem příměsi Sn bylo pozorováno na velmi podobném systému $Rh-Sn/SiO_2$, kterým se zabývali autoři práce [229]. Jejich výsledky také ukazují roli oxidu Sn jako rezervoáru kyslíku a výměnu kyslíku na rozhraní mezi Rh částicemi a oxidem.

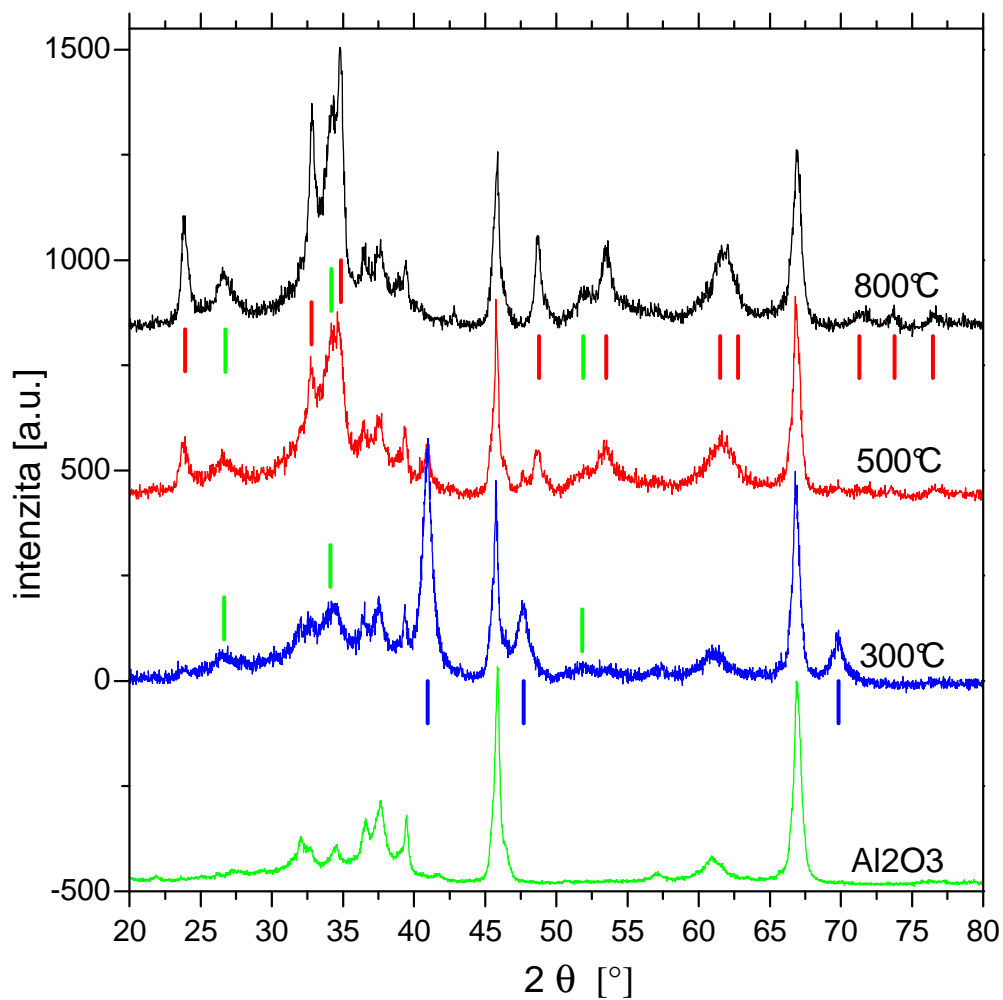
Jak ukazují výsledky prezentované v této kapitole, interakce mezi Rh a Sn , resp. SnO_2 , může za určitých podmínek přípravy katalyzátoru zvýšit reaktivitu pro oxidaci CO při nízkých teplotách ve srovnání se samotným Rh . Je pravděpodobné, že po nalezení optimálního množství a poměru Sn a Rh a postupu přípravy by se reaktivita mohla dále zvýšit. Takový výzkum však již přesahuje rámec této práce.



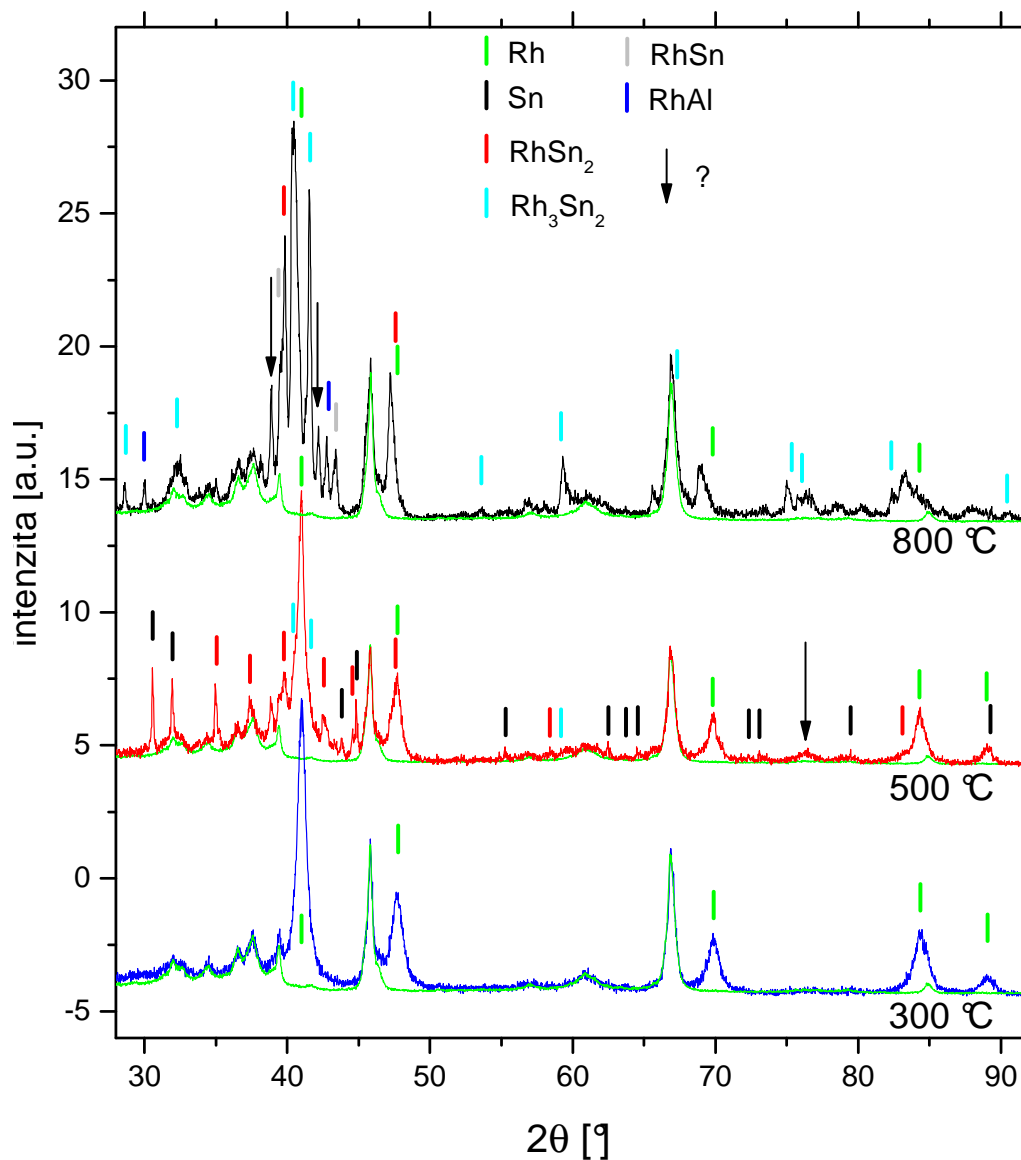
Obrázek 8.10: a) $RhSn/Al_2O_3$ kalcinovaný při 300 °C, b) $RhSn/Al_2O_3$ redukováný při 300 °C.



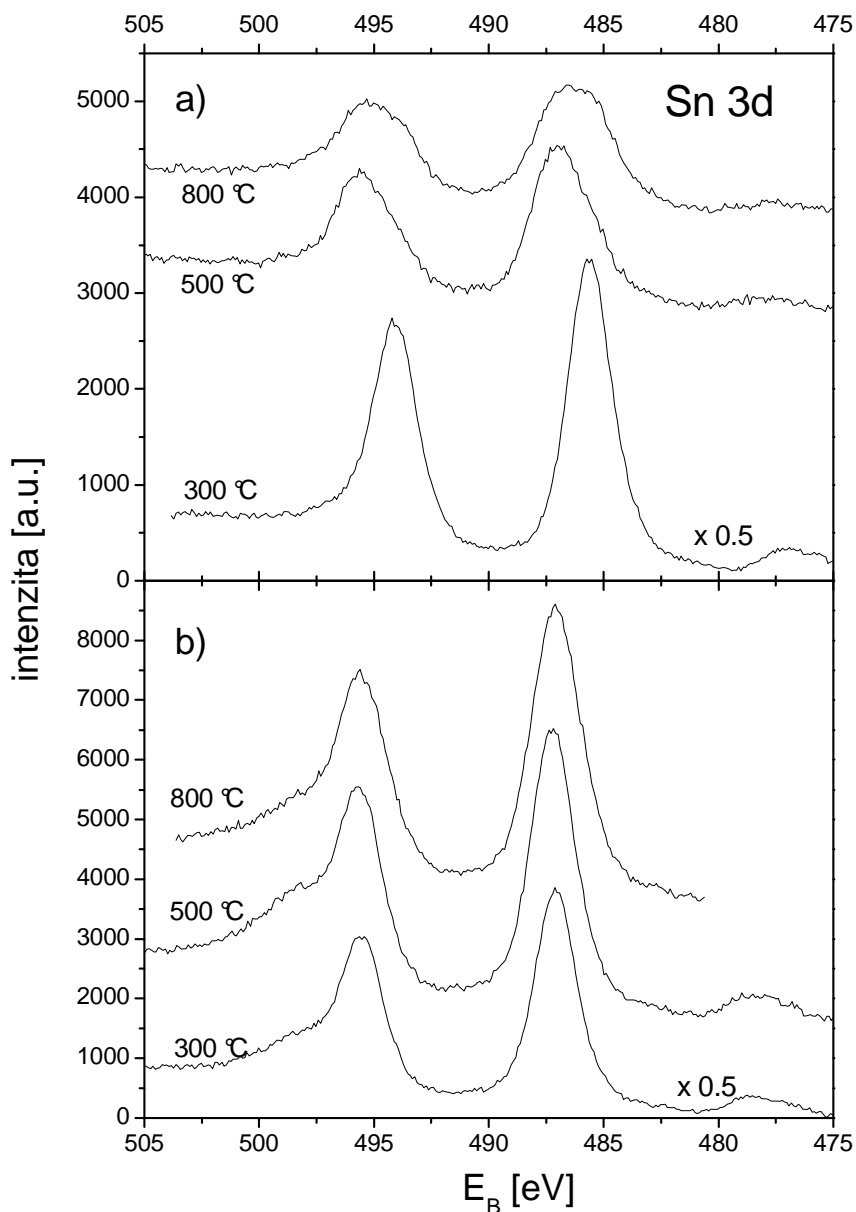
Obrázek 8.11: a) *RhSn/Al₂O₃* kalcinovaný při 500 °C, b) *RhSn/Al₂O₃* redukováný při 500 °C.



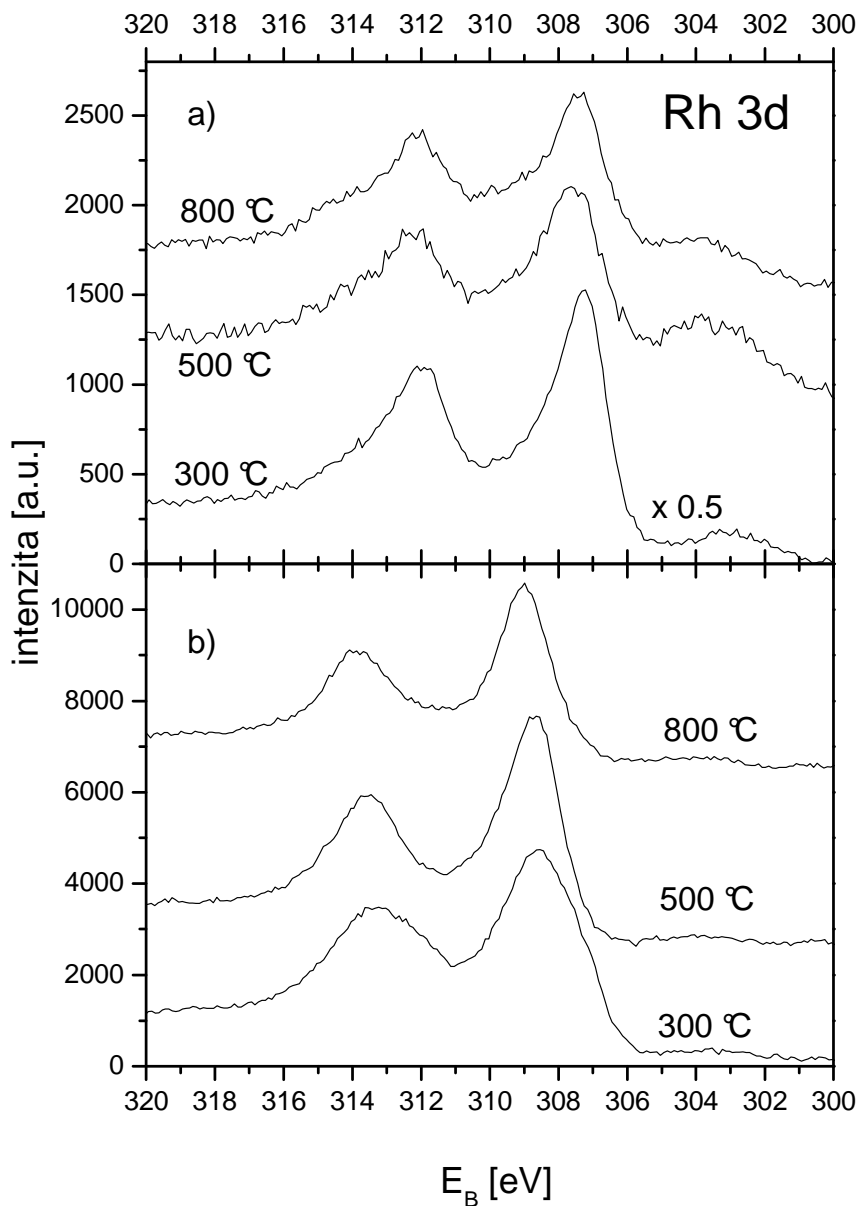
Obrázek 8.12: Výsledky měření metodou XRD – vzorky Rh+Sn/Al₂O₃ kalcinované v O₂ při různých teplotách. Modře jsou označeny difrakční linie kovového Rh, zeleně SnO₂ a červeně Rh₂O₃. Spodní křivka ukazuje difrakci z čistého Al₂O₃.



Obrázek 8.13: Výsledky měření metodou XRD – vzorky $Rh+Sn/Al_2O_3$ redukovány v $H_2 + He$ při různé teplotě. Zeleně jsou v obrázku zobrazena difrakční data Al_2O_3 pro možnost vizuálního odečtení. Neidentifikované linie jsou označeny „?“.



Obrázek 8.14: Spektrum Sn 3d – a) vzorky Rh+Sn/Al₂O₃ redukované v He+H₂, b) vzorky Rh+Sn/Al₂O₃ kalcinované v O₂. Teplota u spekter udává teplotu redukce/kalcinace. Spektrum vzorku redukováného i kalcinovaného při 300 °C bylo vynásobeno faktorem 0.5 kvůli lepšímu vizuálnímu porovnání.



Obrázek 8.15: Výsledky XPS, spektrum Rh 3d – a) vzorky Rh+Sn/Al₂O₃ redukované v He+H₂ při různých teplotách, b) vzorky Rh+Sn/Al₂O₃ kalcinované v O₂. Spektrum vzorku redukováného při 300 °C bylo vynásobeno faktorem 0.5 kvůli lepšímu vizuálnímu porovnání.

Část V

Závěr

V rámci této disertační práce byly různými metodami fyziky povrchů (termodesorpční spektroskopie, metody molekulárních svazků, rentgenová fotoelektronová spektroskopie) a dalšími fyzikálními metodami (prášková rentgenová difrakce, řádkovací elektronová mikroskopie, transmisní elektronová mikroskopie) studovány různé typy bimetalických systémů $Rh+Sn$. K tomuto výzkumu se přešlo po studiu systému Rh/SnO_2 , využívajícího jako substrát tenkou vrstvu polykrystalického SnO_2 , jímž se autor zabýval i ve své diplomové práci. Práce se zaměřila na studium bimetalické interakce mezi Rh a Sn a její vliv na interakci s CO a O_2 ve spojitosti s oxidací CO na studovaných systémech.

Hlavní výsledky práce jsou pro jednotlivé studované systémy shrnuty v následujících odstavcích:

Studium modelového systému $Sn/Rh(111)$ metodami $SRPES$ a $LEED$ Pro různá množství deponovaného Sn byly zjištěny podmínky tvorby slitiny $Sn-Rh$, zejména uspořádané povrchové slitiny $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a její projevy ve fotoelektronových spektrech. Na systému po depozici Sn i po vytvoření slitiny s různým množstvím Sn v povrchové vrstvě byla pomocí $SRPES$ zkoumána adsorpce CO i O_2 . Dále byla zkoumána oxidace systému $Sn/Rh(111)$ po napaření i po vytvoření uspořádané povrchové slitiny. Mezi dosažené výsledky lze zařadit následující:

1. K částečné difúzi Sn do objemu krystalu $Rh(111)$ dochází již po depozici vrstvy při pokojové teplotě. Ohřevem je difúze zesílena a množství Sn v povrchové vrstvě klesá, až dojde k vytvoření pravidelné povrchové slitiny při teplotě 1220 K – 1320 K v závislosti na počátečním množství napařeného Sn . Při teplotě 1220 K dojde k narušení uspořádané struktury, vzniku a k dalšímu snížení koncentrace Sn v povrchové vrstvě. Spektra valenčního pásu ukázala výraznější změnu elektronové struktury jen v případě vícevrstvé slitiny, ani zde však nedochází k většímu posunu centroidu valenčního pásu.
2. Na povrchu po depozici Sn CO neadsorbuje. Množství adsorbovaného CO roste s klesajícím množstvím Sn v povrchové vrstvě během ohřevu, přičemž CO adsorbuje jen na pozicích *on-top*. Vazba $CO-Rh$ je na slitině slabší než na čistém $Rh(111)$. Na slitině po ohřevu na 1150 K s nedokonalým uspořádáním dochází k významné disociaci CO . Na uspořádané povrchové slitině

$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ dosáhne adsorbované množství $\sim 1/3$ hodnoty na čistém $Rh(111)$. Po ohřevu na 1320 K dochází k narušení pravidelné struktury slitiny díky snížení koncentrace Sn a CO adsorbuje i na *hollow* pozicích. Adsorbované množství CO vzroste na $\sim 2/3$ hodnoty na čistém $Rh(111)$.

3. Na uspořádané povrchové slitině $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ k adsorpci O_2 nedochází. K pozorovatelné adsorpci O_2 došlo jen na povrchu ohřátém na 1320 K s narušenou strukturou a nižší koncentrací Sn v povrchové vrstvě a to na pozicích *hollow*, stejně jako na čistém $Rh(111)$. Množství adsorbovaného kyslíku bylo výrazně nižší, $\sim 1/3$ hodnoty na čistém povrchu $Rh(111)$, kyslík adsorboval jen na pozicích *hollow* tvořených pouze atomy Rh .
4. Oxidace neuspořádaného systému $Sn/Rh(111)$ v O_2 při tlacích do 1×10^{-7} Torr a teplotě 420 K způsobí vznik SnO v povrchové vrstvě a slitiny $Sn-Rh$ pod ním. Vzniklý oxid je stabilní až do teploty ohřevu 770 K, při ohřevu na 970 K se zcela rozloží za vzniku slitiny $Sn-Rh$. Uspořádaná povrchová slitina $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ naopak při použitím tlaku O_2 neoxiduje ani při vyšší teplotě 570 K.

Studium nesených bimetalických částic (systémy $Rh+Sn/\gamma-Al_2O_3$, $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$) metodami XPS, TDS a MB v podmínkách *UHV* se soustředilo na interakci těchto systémů s CO a O_2 a jejich reaktivitu pro oxidaci CO .

1. Přítomnost Rh podporuje oxidaci/redukci Sn v oxidačních/redukčních podmínkách jak u směsných částic $Rh+Sn/\gamma-Al_2O_3$ a $Rh+Sn/\alpha-Al_2O_3$ tak u systému Rh/SnO_2 a proces oxidace/redukce je reverzibilní. Při oxidaci směsných částic dochází k částečné segregaci oxidu Sn a Rh částic v závislosti na množství Rh a Sn . Pro nejvyšší studované množství $Rh+Sn$ (největší velikost částic) k oxidaci nedochází.
2. Z pohledu adsorpce CO mají bimetalické částice podobné vlastnosti jako modelový systém $Sn/Rh(111)$. Dochází na nich k výraznému snížení adsorpce na pozicích s vyšším koordinačním číslem a ke slabému snížení adsorpční energie na pozicích *on-top*.
3. Oxidace CO se na oxidovaných směsných částicích i Rh/SnO_2 účastní kyslík z Rh částic i z oxidu Sn . Optimální teplota pro oxidaci CO na bimetalických

částicích oproti *Rh* klesá s rostoucím podílem *Sn* i s teplotou ohřevu, zároveň však klesá produkce CO_2 pro vyšší teploty.

Studium nesených *Rh* částic na polykrystalických podložkách SnO_2

Studium tohoto systému probíhalo také v podmínkách UHV a za použití stejných metod jako v případě nesených bimetalických částic. Zjištěné chování tohoto systému je do značné míry analogické chování nesených bimetalických částic. Je možné ho shrnout do těchto bodů:

1. Na tomto systému dochází při interakci s O_2 a CO k reverzibilní oxidaci a redukci podložky SnO_2 vlivem *Rh*.
2. Byl na něm zjištěn nejsilnější vliv oxidačního stavu substrátu/nosiče na reaktivitu v důsledku nejtěsnějšího kontaktu mezi částicemi *Rh* a SnO_2 podložkou.

Studium práškových vzorků (systémy Rh/SnO_2 a $Rh+Sn/Al_2O_3$)

Reaktivita práškových vzorků byla zkoumána s využitím vysokotlakého reaktoru při atmosférickém tlaku. Pro vyjádření míry reaktivity byla u těchto vzorků použita teplota poloviční konverze CO ($t(CO/2)$). Jejich morfologie a krystalografická struktura byla zkoumána pomocí *TEM*, *SEM* a *XRD*. Chemický stav povrchu byl zkoumán metodou *XPS*. Dospělo se k těmto závěrům:

1. Redukce nosiče SnO_2 vlivem interakce s *Rh* se projevila i na práškových vzorcích. Také u nich dochází ke snížení reaktivity pro oxidaci CO na redukovaném vzorku (zvýšení $t(CO/2)$), podobně jako v případě polykrystalické podložky SnO_2 zkoumané v podmínkách UHV. Teplota kalcinace (oxidace) při přípravě nemá na teplotu poloviční konverze CO velký vliv.
2. V případě $Rh+Sn/Al_2O_3$ se interakce mezi *Rh* a SnO_2 také projevila zvýšením reaktivity při nízkých teplotách u kalcinovaného (oxidovaného) vzorku. Podařilo se však nalézt takové podmínky přípravy, při kterých došlo ke snížení $t(CO/2)$ i u redukovaného vzorku.

Výsledky studia ukázaly, že na bimetalickém systému je při vhodných podmínkách přípravy snížena aktivační energie pro oxidaci CO ve srovnání s čistým *Rh* a že *Sn* v systému funguje jako rezervoár kyslíku pro reakci. Získané výsledky

mimo jiné pomáhají objasnit roli dopantů při použití SnO_2 jako základního materiálu v senzorech plynů a mohly by být využity i při návrhu katalyzátoru pro oxidační reakce.

Část VI
Literatura

- [1] J. A. Rodriguez and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4196.
- [2] J. A. Rodriguez, R. A. Campbell, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **307** (1994) 377.
- [3] J. H. Larsen, I. Chorkendorff, *Surf. Sci. Rep.* **35** (1999), 163-222.
- [4] J. W. A. Sachtler, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **81** (1983), 77.
- [5] U. Schneider, H. Busse, R. Link, G. R. Castro, K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994), 2069.
- [6] P. Liu, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001), 3814–3818.
- [7] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci.* **303** (1994), 366–376.
- [8] M. Kuhn, J. A. Rodriguez, J. Hrbek, A. Bzowski, T. K. Sham, *Surface Science Letters* **341** (1995), 1011–1018.
- [9] U. Schröder, R. Linke, J.-H. Boo, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **352** (1996), 211–217.
- [10] M. Kolodziejczyk, R. E. R. Colen, M. Berdau, B. Delmon, J. H. Block, *Surf. Sci.* **375** (1997), 235.
- [11] A. Y. Stakheev, L.M. Kustov, *Appl. Catal. A* **188** (1999), 3–35.
- [12] A.L. Haller, D.C. Resasco, *Advances in Catalysis* **36** (1989), 173.
- [13] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press (1994).
- [14] K. Veltruská, N. Tsud, V. Brynzari, G. Korotchenkov, V. Matolín, *Vacuum* **61** (2001), 129.
- [15] T. W. Capehart, S.C.Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (1981), 393.
- [16] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003), 53.

- [17] R. Lin, M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, Z.-L. Yan, G.-Y. Liu, W.-P. Liu, *Appl. Catal. A: General* **255** (2003), 331.
- [18] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, C.-W. Huang, *Appl. Catal. A: General* **302** (2006), 168.
- [19] A. Tshöpe, J.Y. Ying, *NanoStructured Materials* **6** (1995), 1005.
- [20] R. Sasikala, N.M. Gupta, S.K. Kulshreshtha, *Catal. Lett.* **71** (2001), 69.
- [21] T.B. Nguyen, J.P. Deloume, V. Perrichon, *Appl. Catal. A: General* **249** (2003), 273.
- [22] R. Meyer, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Z. Phys. Chem.* **218** (2004), 905–914.
- [23] R. H. Nibbelke, M. A. J. Campman, J. H. B. J. Hoebink, G. B. Marin, *Journal of Catalysis* **171**(1997), 358.
- [24] F. Fajardiea, J.-F. Tempère, J.-M. Manoli, O. Touret, G. Blanchard, G. Djéga-Mariadassou, *Journal of Catalysis* **179** (1998), 469.
- [25] P. Fornasiero, G. Ranga Rao, J. Kašpar, F. L'Erario, M. Graziani, *Journal of Catalysis* **175** (1998), 269.
- [26] P. Fornasiero, R. Dimonte, G. R. Rao, J. Kašpar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *Journal of Catalysis* **151** (1995), 168.
- [27] J. Xu, D. R. Mullins, S.H. Overbury, *Journal of Catalysis* **243** (2006), 158.
- [28] S.H. Overbury, D.R. Mullins, in: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Systems*, vol. 2, Imperial College Press, 2001, 311.
- [29] D.R. Mullins, S.H. Overbury, *Journal of Catalysis* **188** (1999), 340.
- [30] E.S. Putna, R.J. Gorte, J.M. Vohs, G.W. Graham, *Journal of Catalysis* **178** (1998), 598.
- [31] J. Stubenrauch, J.M. Vohs, *Journal of Catalysis* **159** (1996), 50.
- [32] R.M. Ferrizz, T. Egami, J.M. Vohs, *Surface Science* **465** (2000), 127.

- [33] B. Jenewein, M. Fuchs, K. Hayek, *Surface Science* **532** (2003), 364.
- [34] S. Eck, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, K.C. Prince, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Surface Science* **536** (2003), 166.
- [35] A. Cabot, J. Arbiol, J. R. Morante, U. Weimar, N. Bârsan, W. Göpel, *Sensors and Actuators B: Chemical* **70** (2000), 87.
- [36] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel, *Sensors and Actuators B: Chemical* **58** (1999), 302.
- [37] W. Göpel, K. D. Schierbaum, *Sensors and Actuators B: Chemical* **26**, (1995), 1.
- [38] M. Sauvan, C. Pijolat, *Sensors and Actuators B* **58** (1999), 295.
- [39] M. Anton, B. Büdy, *Sensors and Actuators B* **18** (1994), 500.
- [40] O. V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A. M. Gaskov, M. Labeau, *Journal of Materials Science and Engineering C* **21** (2002), 105.
- [41] B. W. Licznarski, K. Nitsch, H. Teterycz, K. Wisniewski, *Sensors and Actuators B* **79** (2001), 157.
- [42] Y. Li, M. R. Voss, N. Swami, Y. L. Tsai, B. E. Koel, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 15982.
- [43] V. Nehasil, P. Janeček, G. Korotchenkov, V. Matolin, *Surf. Sci.* **532** (2003), 415.
- [44] P. Hanyš, *Diplomová práce*, MFF UK, Praha (2003).
- [45] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **17** (1922), 672.
- [46] A. K. Santra, D. W. Goodman, *Electrochim. Acta* **47** (2002), 3595-3609.
- [47] J.T. Kummer, *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 4747.
- [48] J.N. Armor, *Appl. Catal. A* **176** (1999), 159.

- [49] J. R. Rostrup-Nielsen, Catalytic steam reforming, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Red.), *Catalysis: Science & Technology*, sv. 5, Springer, Berlin, 1984, p. 1.
- [50] M.S. Chen, Y. Cai, Z. Yan, K. K. Gath, S. Axnanda, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **601** (2007), 5326–5331.
- [51] P. J. Berlowitz, C. H. F. Peden, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 5213.
- [52] V. Nehasil, I. Stará, V. Matolín, *Surf. Sci.* **352-354** (1996), 305-309.
- [53] S. Penner, P. Bera, S. Pedersen, L. T. Ngo, J. J. W. Harris, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem.* **110** (2006), 24577.
- [54] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *J. Catal.* **170** (1997), 377.
- [55] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 2772–2778.
- [56] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **79** (1975), 756–761.
- [57] M. Gajdoš, A. Eichler, J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004), 1141–1164.
- [58] W. Liu, Y. F. Zhu, J. S. Lian, Q. Juany, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), 1005-1009
- [59] T. Fleisch, G. L. Ott, W. N. Delgass, N. Winograd, *Surf. Sci.* **81** (1979), 1.
- [60] K. Yoshida, *Japan. J. Appl. Phys.* **20** (1981), 823.
- [61] E. Umbach, J. C. Fuggle, D. Menzel, *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena* **10** (1977), 15.
- [62] H. Over, *Prog. Surf. Sci.* **58** (1998), 249.
- [63] A. B. Anderson, M. K. Awad, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985), 7854–7857.
- [64] G.C. Bond, *Surf. Sci.* **156** (1985), 966-981.
- [65] J. T. Yates, Jr., E. D. Williams, W. H. Weinberg, . *Surf. Sci.* **91** (1980), 562.
- [66] D. M. Ren, W. Liu, . *Surf. Sci.* **232** (1990), 316.

- [67] M. Rebholz, R. Prins, N. Krusse, . *Surf. Sci.* **259** (1991), L797.
- [68] M. Frank, S. Andersson, J. Libuda, S. Stempel, A. Sandell, B. Brena, A. Giertz, P. A. Bruhwiler, M. Baumer, N. Martensson, H. J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **279** (1997), 92; *Chem. Phys. Lett.* **310** (1999), 229.
- [69] S. Andersson, M. Frank, A. Sandell, A. Giertz, B. Brena, P. A. Bruhwiler, N. Martensson, J. Libuda, M. Baumer, H. J. Freund, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 2967.
- [70] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **52** (1999), 32.
- [71] I. Stará, V. Matolín, *Surf. Sci.* **313** (1994), 99.
- [72] V. Matolín, E. Gillet, *Surf. Sci.* **238** (1990), 75.
- [73] H. Cordatos, T. Bunluevin, R. J. Gorte, *Surf. Sci.* **323** (1995), 219.
- [74] I. Stará, V. Nehasil, V. Matolín, *Surf. Sci.* **365** (1996), 69–77.
- [75] C. Mijoule, Y. Bouteiller, V. Matolín, E. Gillet, *Z. Phys. D* **26** (1993), 337.
- [76] V. Matolín, E. Gillet, S. Schannakhone, *J. Catal.* **97** (1986), 448.
- [77] E. Gillet, V. Matolín, *Z. Phys. D* **19** (1991), 361.
- [78] V. Nehasil, S. Zafeiratos, S. Ladas, V. Matolín, *Surf. Sci.* **433-435** (1999), 69–77.
- [79] K. M. Neyman, G. N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Organometallic Chem.* **689** (2004), 4384–4394.
- [80] D. Curulla, R. Linke, A. Clotet, J. M. Ricart, J. W. Niemantsverdriet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002), 5372–5376.
- [81] J. A. Rodriguez, *Bimetallic Model Catalysts in Handbook of heterogeneous catalysis* (eds. G. Ertl, H. Knötziger, F. Schüth, J. Weitkamp) Second, Completely Revised and Enlarged Edition, vol. **3** (2008), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 1298.

- [82] M. T. Paffett, S. C. Gebhard, R. G. Windham and B. E. Koel, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 6831–6839.
- [83] C. Xu, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **304** (1994), L505-L511.
- [84] C. Xu, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **327** (1995), 38-46.
- [85] A. F. Lee, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **373** (1997), 195-209.
- [86] N. Tsud, V. Dudr, S. Fabík, C. Brun, V. Cháb, V. Matolín, K. C. Prince, *Surf. Sci.* **560** (2004), 259.
- [87] M. Švec, V. Dudr, F. Šutara, N. Tsud, T. Skála, V. Cháb, V. Matolín, K.C. Prince, *Surf. Sci.* **601** (2007), 5673–5677.
- [88] J. R. Renzas, W. Huang, Y. Zhang, M. E. Grass, D. T. Hoang, S. Alayoglu, D. R. Butcher, F. F. Tao, Z. Liu, G. A. Somorjai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 2556-2562.
- [89] L.Eckertová a kol., *Metody analýzy povrchů – Elektronová spektroskopie*, Academia, Praha, (1990).
- [90] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32** (1985), 1.
- [91] L.Eckertová a kol., *Metody analýzy povrchů – Elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia, Praha, (1996).
- [92] D. Briggs, M.P. Seah (Eds), *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, Chichester 1990.
- [93] Ch. Kleint and D. Brzóska, *Czech. J. Phys.* **25** (1975), 345.
- [94] P. A. Redhead, *Vacuum* **12** (1962), 203.
- [95] G. Carter, *Vacuum* **12** (1962), 245.
- [96] A. M. de Jong and J. W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* **233** (1990), 355.
- [97] G. Ertl, *Surf. Sci.* **89** (1979), 525.

- [98] M. Bowker, Q. Guo and R. Joyner, *Surf. Sci.* **280** (1993), 50.
- [99] J. Cazes (ed), G. W. Ewing, *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, 3rd edition*, Marcel Dekker, New York, 2005.
- [100] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*, Univerzita Karlova, Praha 1992.
- [101] V. Nehasil, K. Mašek, O. Moreau, V. Matolín, *Czech. J. Phys.* **47** (1997), 261.
- [102] T. Hrnčář, *Disertační práce*, MFF UK, Praha (2003).
- [103] R. Vašina, V. Kolařík, P. Doležel, M. Mynář, M. Vondráček, V. Cháb, J. Slezák, C. Comicioli and K. C. Prince, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467** (2001), 561.
- [104] P. Hanyš, P. Janeček, F. Šutara, N. Tsud, V. Matolín and V. Nehasil, *Surf. Sci.* **601** (2007), 3717.
- [105] J. Libra, *Disertační práce*, MFF UK, Praha (2007).
- [106] S. Doniach, M. Šunjić, *J. Phys. C* **3** (1970), 285.
- [107] S. Hüfner, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, *Solid State Commun.* **17** (1975), 417.
- [108] M. Smedh, A. Beutler, T. Ramsvik, R. Nyholm, M. Borg, J. N. Andersen, R. Duschek, M. Sock, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, *Surf. Sci.* **491** (2001), 99.
- [109] C.-O. Almbladh, P. Minnhagen, *Phys. Stat. Sol.* **85** (1978), 135.
- [110] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5** (1972), 4709.
- [111] J. Yuhara, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 195407.
- [112] J. N. Andersen, D. Hennig, E. Lundgren, M. Methfessel, R. Nyholm, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 525.
- [113] A. Beutler, E. Lundgren, R. Nyholm, J. N. Andersen, B. Setlik, D. Heskett, *Surf. Sci.* **371** (1997), 382.

- [114] W. F. Egelhoff, Jr., *Surf. Sci. Rep.* **6** (1986), 253.
- [115] S. Karakalos, S. Kennou, S. Ladas, P. Janeček, F. Šutara, V. Nehasil, S. Fabík, N. Tsud, K. Prince, V. Matolín, V. Cháb, *Surf. Sci.* **600** (2006), 4067.
- [116] Gürtler, Jacobi, *Surf. Sci.* **134** (1983), 309.
- [117] Rodriguez, Kuhn, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 251.
- [118] Rodriguez, Kuhn, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 4279.
- [119] S. Pick, *Surf. Sci.* **436** (1999), 220.
- [120] Y. Jeon, j. Chen, M. Croft, *Phys. Rev. B.* **50** (1995), 6555.
- [121] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* **21** (1993), 165.
- [122] A. Barbieri, M. van Hove, G. A. Somorjai, in *The Structure of Surfaces IV*, edited by X. D. Xie, S. Y. Tong, and M. A. van Hove, World Scientific, Singapore, 1994, p. 201.
- [123] A. Wander, C. Barnes, L. Malpedoram, and D. King, *Surf. Sci.* **42** (1993).
- [124] S. Hengrasmee, K. Mitchell, P. Watson, and S. White, *Can. J. Phys.* **58**, (1980), 200.
- [125] H. Over, *Prog. Surf. Sci.* **58** (1998), 249.
- [126] G. Krenn, I. Bako, R. Schennach, *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 144703.
- [127] R. Linke, D. Curulla, M. J. P. Hopstaken, and J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* **115**, (2001), 8209 .
- [128] R. Schennach, G. Krenn, B. Klötzer, and K. D. Rendulic, *Surf. Sci.* **540** (2003), 237.
- [129] B. Klötzer, W. Unterberger, and K. Hayek, *Surf. Sci.* **532–535** (2003), 142.
- [130] A. Beutler, E. Lundgren, R. Nyholm, J.N. Andersen, B.J. Setlik, D. Heskett, *Surf. Sci.* **396** (1998), 117.
- [131] P. Cernota, K. Rider, H. Yoon, *Surf. Sci.* **445** (2000), 249.

- [132] S. Schwegmann, H. Over, V. De Renzi, G. Ertl, *Surf. Sci.* **375** (1997), 91.
- [133] A. J. Jaworowski et al., *Surf. Sci.* **431** (1999), 33.
- [134] H. Antonsson, A. Nilsson, N. Mårtensson, I. Panas, P. E. M. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54-55** (1990), 601.
- [135] J.N. Andersen, M. Quarford, R. Nyholm, S.L. Sørensen, C. Wigren, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 2822.
- [136] O. Björneholm, A. Nilsson, E.O.F. Zdansky, A. Sandell, B. Hernnäs, H. Tillborg, J.N. Andersen, N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 10353.
- [137] M. Birgersson, C.-O. Almbladh, M. Borg, J. N. Andersen, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 045402.
- [138] F. Strisland, A. Beutler, A.J. Jaworowski, R. Nyholm, B. Setlik, D. Heskett, J.N. Andersen, *Surf. Sci.* **410** (1998), 330.
- [139] F. Parmigiani, E. Kay, and P. S. Bagus, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **50** (1990), 39.
- [140] M. Mavrikakis, J. Rempel, J. Greeley, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 6737.
- [141] F. J. García de Abajo, M. A. van Hove, and C. S. Fadley, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 75404.
- [142] M. Gieger, A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **391** (1997), 176-182.
- [143] V. Matolín, I. Matolínová, N. Tsud, S. Fabík, J. Libra, *Phys. Rev. B* **74** (2006), 075416.
- [144] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy, Principles and Applications, 3rd edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 5.11 Adsorbed Molecules*, p.324.
- [145] K. Hermann, P. S. Bagus, *Phys. Rev. B* **16** (1977), 4195.

- [146] R. Miranda, K. Wandelt, D. Rieger, R.D. Schnell, *Surf. Sci.* **139** (1984), 430.
- [147] G. Ertl and J. Kiippers, *Low Energy Electrons and Surface Science*, VCH, Weinheim (1985).
- [148] J. Kandler, B. Eltester, H. Busse, G. R. Castro, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **331-333** (1995), 18.
- [149] N. Tsud, T. Skála, F. Šutara, K. Veltruská, V. Dudr, M. Yoshitake, K. C. Prince, V. Matolín, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009), 185011.
- [150] P. A. Thiel, J. T. Yates Jr., W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* **82** (1979), 22.
- [151] J. T. Grant and T. W. Haas, *Surf. Sci.* **21** (1970), 70.
- [152] D. G. Castner, B. A. Sexton, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71** (1978), 519.
- [153] D. G. Castner and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **83** (1979), 60.
- [154] D. G. Castner and G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* **6** (1980), 29.
- [155] K. C. Wong, K. C. Hui, M. Y. Zhou, and K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.* **165** (1986), L21.
- [156] K. C. Wong, W. Liu, and K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.* **360** (1996), 137.
- [157] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, K. C. Prince, R. Rosei, *Surf. Sci. Rep.* **32** (1998).
- [158] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 6447.
- [159] M. Rebholz, R. Prince, N. Kruse, *Surf. Sci.* **269-270** (1992), 293.
- [160] K. A. Peterlinz and S. J. Sibener, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 2817.
- [161] K. D. Gibson, J. I. Colonell, and S. J. Sibener, *Surf. Sci.* **343** (1995), L1155.
- [162] N. M. H. Janssen, A. Schaak, B. E. Nieuwenhuys, and R. Imbihl, *Surf. Sci.* **364** (1996), L555.

- [163] J. Wider, T. Greber, E. Wetli, T. J. Kreutz, P. Schwaller, J. Osterwalder, *Surf. Sci.* **417** (1998), 301.
- [164] J. Wider, T. Greber, E. Wetli, T. J. Kreutz, P. Schwaller, J. Osterwalder, *Surf. Sci.* **432** (1999), 170.
- [165] M. Chen, S. P. Bates, R. A. van Santen, C. M. Friend, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 10051-10057.
- [166] A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 4744-4755.
- [167] K. D. Gibson, M. Viste, E. C. Sanchez, and S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 2757.
- [168] K. D. Gibson, M. Viste, E. Sanchez, S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 2470.
- [169] M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 15533.
- [170] M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, G. Paolucci, and R. Rosei, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 205415.
- [171] E.J. Walter, S.P. Lewis, A.M. Rappe, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 4388-4391.
- [172] O. R. Inderwildi, D. Lebiecz, O. Deutschmann, J. Wrnatz, *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 034710.
- [173] L. Köhler, G. Kresse, M. Schmid, E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, J. Yuhara, J. N. Andersen, M. Marsman, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 266103.
- [174] R. A. v. Santen and M. Neurock, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **37** (1995), 557.
- [175] R. A. v. Santen, M. C. Zonneville, and A. P. J. Jansen, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **341** (1992), 269.
- [176] M. V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 245426.

- [177] J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, E. Lundgren, L. Köhler, G. Kresse, M. Schmid, P. Varga, J. Yuhara, X. Torrelles, C. Quirós, J. N. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 126102.
- [178] L. Kover, G. Moretti, Zs. Kovacs, R. Sanjines, I. Cserny, G. Margaritondo, J. Palinkas, H. Adachi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995), 1382.
- [179] D. A. Ashbury, G. Hoflund, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987), 1132.
- [180] J.M. Themlin, M. Chtaib, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville and J. Gilles, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2460.
- [181] P. De Padova, M. Fanfoni, R. Larciprete, M. Mangiantini, S. Priori, P. Perfetti, *Surf. Sci.* **313** (1994), 379.
- [182] A. W. Potts, G. R. Morrison, L. Gregoratti, S. Gunther, M. Kiskinova, M. Marsi, *Chem. Phys. Letters* **290** (1998), 304.
- [183] E. P. Domashevskaya, Yu. A. Yurakov, S. V. Ryabtsev, O. A. Chuvenkova, V. M. Kashkarov, S. Yu. Turishchev, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **156-158** (2007), 340.
- [184] A. F. Lee, R. M. Lambert, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 4156.
- [185] N. Tsud, V. Dudr, S. Fabík, C. Brun, V. Cháb, V. Matolín, K. C. Prince, *Surf. Sci.* **560** (2004), 259.
- [186] M. Hoheisel, S. Speller, W. Heiland, A. Atrei, U. Bardi, G. Rovina, *Phys. Rev. B* **66** (2002)165416.
- [187] M. Hoheisel, S. Speller, A. Atrei, U. Bardi, G. Rovina, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 35410.
- [188] M. Jiménez, J.P. Espinós, A.R. González-Elípe, *Surf. Sci.* **366** (1996), 556.
- [189] L. Kovar, Z. Kovacs, R. Sanjines, G. Moretti, G. Margaritondo, J. Palinkas, H. Adachi, *Surf. Interface Anal.* **23** (1995), 467.

- [190] J.-M. Themlin, M. Chtaib, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, J.-M. Gilles, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2460.
- [191] V. M. Jiménez, J. A. Mejías, J. P. Espinós, A. R. González -Elipse, *Surf. Sci.* **366** (1996), 545.
- [192] C. L. Lau, G. K. Wertheim, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978), 622.
- [193] S. Zafeiratos, V. Nehasil, S. Ladas, *Surf. Sci.* **435** (1999), 12.
- [194] V. Nehasil, T. Hrnčič, S. Zafeiratos, S. Ladas and V. Matolín, *Surf. Sci.* **289** (2000), 454.
- [195] M. M. Thiam, V. Nehasil, V. Matolín, B. Gruzza, *Surf. Sci.* **487** (2001), 231.
- [196] Y. Lykhach, K. Mašek, V. Nehasil, *Surf. Sci.* **507** (2002), 655–661.
- [197] Y. Lykhach, V. Nehasil, *Appl. Surf. Sci.* **189** (2002), 138.
- [198] K. Mašek, V. Matolín, M. Gillet, *Thin Solid Films* **260** (1995), 252.
- [199] V. Nehasil, S. Zafeiratos, S. Ladas, V. Matolín, *Surf. Sci.* **433-435** (1999), 215.
- [200] I. Stará, V. Nehasil, V. Matolín, *Surf. Sci.* **365** (1996), 69.
- [201] I. Stará, V. Nehasil, V. Matolín, *Surf. Sci.* **173** (1995), 331.
- [202] K. Mašek and V. Matolín, *Thin Solid Films* **286** (1996), 330.
- [203] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989), 1677.
- [204] V. I. Bukhtiyarov, I. P. Prosvirin, R. I. Kvon, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **77** (1996), 7.
- [205] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), 172.
- [206] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31** (1998), 231.

- [207] A. Fernández, J. P. Espinós, D. Leinen, A. R. González-Elipe, J. M. Sanz, *Surf. Interface Anal.* **22** (1994), 111.
- [208] M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surf. Sci.* **79** (2005), 47
- [209] R. Bouwman, G. H. M. Lippits, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **25** (1972), 350.
- [210] A. Baraldi, L. Gregoratti, G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, R. Rosei, *Appl. Surf. Sci.* **99** (1996), 1-8.
- [211] Y. Zhang, M. E. Grass, S. E. Habas, F. Tao, T. Zhang, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), 12243-12253.
- [212] J. P. K. Doye, F. Calvo, *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 8307-8317.
- [213] M. J. Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. Gardea-Torresdey, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** (2001), 1091-1103.
- [214] G.E. Poirier, B.K. Hance, J.M. White, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 5965.
- [215] A. Berko, G. Menesi, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **372** (1997), 202.
- [216] P. Hanyš, V. Nehasil, *WDS'04 Proceedings of Contributed Papers: Part III - Physics* (ed. J. Safrankova), Prague, Matfyzpress, p. 529, 2004.
- [217] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, *J. Mat. Sci. & Ing. B* **63** (1999), 105-111.
- [218] K. S. Kin, N. Winograd, *Surf. Sci.* **43** (1974), 625.
- [219] R. A. Powell, *Appl. Surf. Sci.* **2** (1979), 397-415.
- [220] V. Nehasil, *Disertační práce*, MFF UK, Praha 1996.
- [221] T. T. P. Cheung, *Surf. Sci.* **140** (1984), 151.
- [222] S. Kohiki, *Appl. Surf. Sci.* **25** (1986), 81.
- [223] M. Peuckert, *Surf. Sci.* **141** (1984), 500.

- [224] Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, A. T. Bell, *J. Catal.* **170** (1997), 62.
- [225] J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, F. Tomas, *Surf. Interf. Anal.* **13** (1988), 20.
- [226] O. Müller, R. Roy, *J. Less-Common Met.* **16** (1968), 129.
- [227] C. H. F. Peden, D. W. Goodman, D. S. Blair, P. J. Berlowitz, G. B. Fischer, S. H. Oh, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 1563.
- [228] S. H. Oh and J. E. Carpenter, *J. Catal.* **80**, (1983), 472.
- [229] S. Nishiyama, H. Yanagi, H. Nakayama, S. Tsuruya, M. Masai, *Appl. Catal.* **47** (1989), 25-31.