

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko – fyzikálna fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCA

Peter Pira

2008

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko – fyzikálna fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCA



Peter Pira

Štúdium štruktúry valenčného pásu prechodových kovov a ich zliatin metódou ARUPS

Katedra fyziky povrchov a plazmy

Vedúci diplomovej práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Študijný program: Fyzika

Študijný odbor: Fyzika povrchov a ionizovaných prostredí

2008

Ďakujem Prof. RNDr. Vladimírovi Matolínovi, DrSc. za vedenie práce, konzultantom RNDr. Kateřine Veltruskej, Csc., Mgr. Jiřímu Librovi, PhD., a študentom zo skupiny povrchov na KFPP, menovite Mgr. Milošovi Cabalovi a Mgr. Slavomírovi Nemšákovi za trpezlivú spoluprácu pri meraní a spracovávaní nameraných dát.

Chcel by som ešte poďakovať rodine a známym za podporu počas štúdia.

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu napísal samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím s požičianím práce.

V Prahe 29.8.2008

Pira Peter

Obsah

1 Úvod do problematiky	5
1.1 Cieľ práce	8
2 Teória	9
2.1 ARUPS (Angle Resolvet UPS)	9
2.2 XPD (X-ray Photoelectron Diffraction)	15
2.3 FCC (Plošne centrovaná kubická mriežka)	17
2.4 Fermiho hladina	18
3 Experimentálne zariadenie	19
3.1 XPD	19
3.2 ARUPS	20
4 Experiment	21
5 Výsledky	23
5.1 LEED	23
5.2 XPS	24
5.3 XPD	27
5.4 ARUPS (Fermiho plochy)	32
5.5 ARUPS (Polárne scany)	36
6 Diskusia	43

7 Záver	45
Literatúra	46
Prílohy	49

Abstrakt

Názov práce: Štúdium štruktúry valenčného pásu prechodových kovov a ich zliatin metódou ARUPS

Autor: Peter Pira

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchov a plazmy

Vedúci diplomovej práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

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

Abstrakt: Jednou z oblastí, kde sa sústreďuje pozornosť fyziky povrchov je aj heterogénna katalýza. Aplikovaný výskum sa snaží preskúmať procesy, ktoré pri katalýze nastávajú. Ich poznaním sa dajú predpovedať katalytické vlastnosti bimetalických zliatin. Úlohou diplomovej práce bolo štúdium valenčného pásu prechodových prvkov. V rámci tohto štúdia sa vyšetroval systém Pd(111) a jeho bimetalické povrchové zlúčeniny s Sn. Nosnou metódou tejto práce bola metóda ARUPS s dôrazom na XPD, využívali sa aj metódy XPS a LEED. Všetky metódy patria medzi klasické metódy štúdia povrchov.

Kľúčové slová: ARUPS, XPD, paládium, cín, heterogénna katalýza

Title: Study of valence band structure of transition metals and alloys by ARUPS methods

Author: Peter Pira

Department: Department of Surface and Plasma Physics

Supervisor: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

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

Abstract: Heterogeneous catalysis is one of many interesting part of physics, witch surface science study. Knowing of importance of processes in catalytic reaction should predict properties of new bimetallic systems. The main task of this diploma thesis was the study of valence band of transition metals. In this diploma thesis we studied bimetallic system of palladium and tin by ARUPS. We also used methods XPS, XPD and LEED, which are classical applications in surface physics.

Keywords: ARUPS, XPD, palladium, tin, heterogeneous catalysis

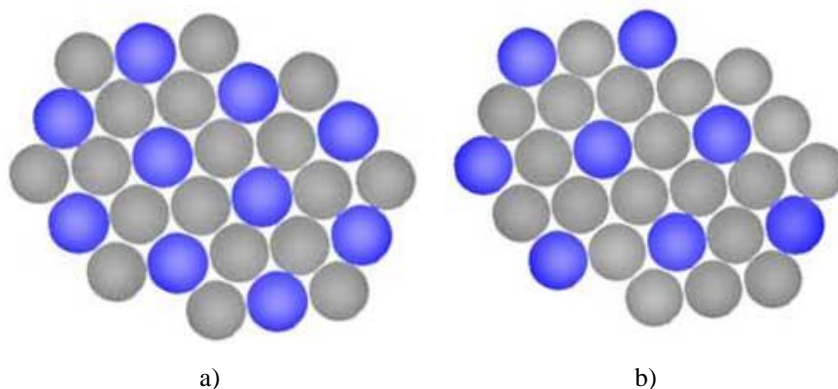
Kapitola 1

Úvod do problematiky

Pojem spektroskopie zahŕňa širokú paletu experimentálnych metód v rôznych odboroch modernej fyziky od infračervenej spektroskopie cez skúmanie vibračných stavov molekúl v biofyzike použitím elektromagnetického žiarenia v oblasti vlnových dĺžok viditeľného svetla, či röntgenovskú fotoelektrónovú spektroskopiu XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), jednu z najpoužívanejších metód vo fyzike povrchov. Tieto metódy principiálne rozdeľujeme podľa budiaceho žiarenia, detegovaných častíc a podľa fyzikálnych dôsledkov. Metóda UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) a jej uhlovo rozlíšená verzia ARUPS (Angular resolved UPS) patria medzi fotoelektrónové spektroskopie. Detegovanými časticami sú elektróny budené fotónmi v ultrafialovej oblasti svetla. Informačná hĺbka je malá, rátame ich medzi povrchové metódy. Svetlo s vlnovou dĺžkou v ultrafialovom spektre nemá dostatočnú energiu vybudit' elektróny z vnútorných elektrónových hladín atómov, no práve vďaka tomu budí valenčné elektróny. Ich rozdelenie je veľmi citlivé na povrchové zmeny. Ako výsledok dostaneme spektrum – rozdelenie pravdepodobnosti detekcie elektrónu z valenčného pásu v závislosti na väzbovej energii pri danej povrchovej rekonštrukcii.

Cesta od myšlienky k jej realizácii býva komplikovaná a aj samotný experiment pozostáva z niekoľkých na seba nadväzujúcich častí. Na konci je poznanie toho, akú úlohu zohrávajú jednotlivé deje v katalytickom procese. Na začiatku je monokryštál, modelový katalyzátor. Atómová (globálna) štruktúra sa určuje metódou LEED (Low Energy Electron Diffraction), lokálne štruktúrne parametre metódou XPD (X-ray Photoelectron Diffraction). Je dôležité poznať natočenie vzorku voči aparátúre, pretože metódou ARUPS môžeme zobrazit' izoenergetické plochy (a vyniesť ich napr. do polárneho grafu), ale aj pásovú štruktúru - závislosť energetického rozdelenia valenčných elektrónov na polárnom uhle (t.j. veľkosti vlnového vektora) v hlavných smeroch brillouinovej zóny, ktoré sú pre rovinu (111) totožné s vektormi recipročnej mriežky. Po deponovaní iného prvku sa sledujú zmeny hustoty obsadených stavov valenčného pásu vyvolané adsorbátom pre všetky supermreže. Zmeny majú zásadný vplyv na katalytické vlastnosti [1, 2].

Oxid cínu sa osvedčil ako plynový senzor. Je známe, že reaktivita, či selektívnosť takéhoto senzoru, sa dá výrazne zlepšiť deponovaním malého množstva prechodného prvku napr. paládia. Paládium je prechodný kov VIII.B skupiny (resp. 10. skupiny). Používa sa na katalýzu organických a anorganických zlúčenín, najmä v automobilových katalyzátoroch na oxidáciu CO. Uplatnenie má aj v chemickom priemysle ako katalyzátor cyklických uhl'ovodíkov. Zlúčenina Pd/Sn má predpokladané využitie v nízko teplotnej katalýze CO, pretože existencia atómov cínu na povrchu paládia má za následok oslabenie väzby molekuly CO s Pd, čo v konečnom dôsledku znamená zníženie teploty začiatku migrácie molekuly. Predpokladá sa, že práve rozhranie Sn/Pd zapríčiňuje zmeny vlastností, pretože cín s paládiom spolu silno chemicky interaguje. Sn vytvára na povrchu Pd(111) množstvo rôznych zliatin. Táto práca sa zaoberá usporiadaniami pre malé množstvá Sn a rôzne teploty – rekonštrukcia $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a rekonštrukcia $p(2\times 2)$ (viď Obrázok 1.1) [3].



Obrázok 1.1: Atómy cínu (modrej farby) na povrchu Pd (111) vytvárajú rekonštrukciu a) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ SnPd (111) a b) rekonštrukcia $p(2\times 2)$ SnPd (111)

Adsorbované atómy cínu na sa viažu s povrchovými atómami paládia. S rastúcou teplotou je pozorovaná difúzia do objemu. Pri zahrievaní na vyššie teploty zalieza hlbšie pod povrch a koncentrácia atómov cínu na povrchu klesá. Ak množstvo Sn v povrchových vrstvách poklesne pod kritickú hladinu prechádza jedná štruktúra na druhú. Využitie bimetalickej štruktúry Pd s SnO₂ môže byť nie len pri heterogénnej katalýze, ale nádejná je aj aplikácia napr. pri redukcii dusičnanov, aromatických uhl'ovodíkov a pod.

Vlastnosti paládia ako aj vlastnosti systému Pd/Sn boli vyšetované rôznymi metódami napr. XPS, XPD, TDS, LEED, UPS, ARPES [1-7]. Tieto práce slúžia ako základ ďalšieho výskumu. V tejto diplomovej práci sa ďalej zaoberáme metódou ARUPS. Vychádza sa z experimentálnych prác [8-11] týkajúcich sa mapovania k -priestoru a knižnej literatúry [12-14].

1.1 Cieľ práce

Táto práca si dáva za cieľ interpretovať výsledky získané metódou ARUPS z experimentu na Katedre fyziky povrchov a plazmy na MFF UK týkajúceho sa štúdia valenčného pásu Pd (111) a jeho zmien pri rekonštrukciách s Sn.

Ďalej si dáva za cieľ oboznámiť čitateľa s experimentálnymi metódami XPD a ARUPS používanými vo fyzike povrchov formou a spôsobom prístupnou najmä študentom.

Kapitola 2

Teória

2.1 ARUPS (Angle resolved UPS)

Metóda ARUPS slúži na priame mapovanie valenčného pásu. Podáva nám aj informácie o disperzii – závislosti veľkosti vlnového vektoru elektrónu na väzbovej energii. V roku 1921 dostal Albert Einstein za vysvetlenie fotoelektrického javu [15] sledovaného pri Franck-Hertzových pokusoch Nobelovú cenu. Princíp, ktorý popísal, sa využíva vo fotoelektrónových spektroskopiách. Pri absorpcii svetla fotón dopadnuvší na povrch pevnej látky odovzdá svoju energiu elektrónu viazanému na nejakej elektrónovej hladine. Ten preskočí na vyššiu neobsadenú hladinu, a ak má dostatočnú energiu na prekonanie povrchovej bariéry vystúpi do vákuu, kde je analyzovaný. Pri tomto procese musia byť dodržané zákony zachovania energie (1) a hybnosti (2), a zároveň sa má jednať o dovolený prechod, čiže $W_{\beta \rightarrow \alpha}$, jeho pravdepodobnosť určená Fermiho zlatým pravidlom kvantovej mechaniky (3), musí byť nenulová.

$$E_B + h\nu = E_K + \Phi, \quad (1)$$

kde E_B je väzbová energia, E_K kinetická energia elektrónu, $h\nu$ energia fotónu a Φ výstupná práca.

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{phot}, \quad (2)$$

\vec{k}_i je vlnový vektor viazaného elektrónu v pevnej látke, \vec{k}_{phot} vlnový vektor fotónu a \vec{k}_f vlnový vektor elektrónu po absorpcii fotónu.

$$W_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{1}{h} |\hat{V}_{\alpha\beta}|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta - h\nu), \quad (3a)$$

$$\hat{V}_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\alpha(x) \hat{V}' \psi_\beta(x) dx, \quad (3b)$$

E_i sú energie elektrónových hladín, ψ_i vlnové funkcie elektrónov na príslušných hladinách, $\hat{V}_{\alpha\beta}$ je výmenný potenciál a h je plancková konštanta. Aj keď fotóny prenikajú hlboko do materiálu, hĺbka, z ktorej detegujeme vystupujúce elektróny je iba niekoľko monovrstiev ($10 - 20 \text{ \AA}$), pretože stredná voľná dráha (Inelastic Mean Free Path) elektrónu je malá.

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), najznámejšia fotoelektrónová spektroskopia vo fyzike povrchov, ktorá využíva ako budiace žiarenie röntgenové žiarenie s energiou stoviek elektrónvoltov, slúži na chemickú analýzu prvkov, a z toho vyplývajúce overenie čistoty povrchu. Pomocou metódy XPS môžeme určiť aj chemický stav prvkov na povrchu z tzv. chemického posuvu¹. Patrí medzi nedeštruktívne metódy. Spektrum, ktoré fotoelektrónovými metódami odmeriame je konvolúciou viacerých funkcií – hustoty obsadených elektrónových stavov, hustoty neobsadených elektrónových stavov, transmisná funkcia analyzátora, emisné spektrum zdroja a pod. [16]. Funkcia röntgenky, zdroja budiaceho žiarenia, je založená na bombardovaní elektródy elektrónmi zo žeravenej katódy. Na elektródu je privedené vysoké napätie (okolo 10^4 V). V röntgenke sú dve elektródy z rozdielnych materiálov. Jedna, vyrobená z hliníka, ktorého emisné spektrum v oblasti mäkkého röntgenovského žiarenia má hlavnú čiaru Al $K_{\alpha 1}$ s energiou $1486,61 \text{ eV}$, druhá, horčíková anóda, čiaru Mg $K_{\alpha 1}$ s odpovedajúcou energiou $1253,61 \text{ eV}$. Dôvod, prečo existuje možnosť zmeniť emitujúcu anódu (a tým energiu primárneho žiarenia) spočíva v potrebe rozlíšiť v niektorých prípadoch signál fotoelektrónov od signálu Augerových elektrónov. Ich pozícia v spektre nezávisí na použitej energii. Ak sa za röntgenkou nepoužije monochromátor, je potrebné rozhodnúť, či píky spektra skutočne odpovedajú nejakému chemickému prvku alebo ide o parazitný signál z vedľajších čiar $K_{\alpha 2}$ a pod., keďže emisné spektrum nie je čisté a obsahuje aj iné čiary s intenzitou pod 10% intenzity $K_{\alpha 1}$. Usporiadanie experimentálneho zariadenia je opísané v [16]. Pre výpočet väzbovej energie zo spektra analyzovaných elektrónov vo vzorci (1) uvažujeme za Φ výstupnú prácu analyzátora², pretože elektrón

¹ Energetické rozdelenie elektrónových stavov sa môže líšiť podľa toho, či sa jedná o samostatný prvok alebo zlúčeninu s iným chemickým prvkom. Väzbová energia elektrónov posunutá k nižším (vyšším) väzbovým energiám odráža celkový chemický stav látky, ale aj zmeny v lokálnom chemickom okolí.

² Nazýva sa tiež pracovná konštanta prístroja. Zisťuje sa kalibráciou na známe spektrum, väčšinou Au. V prípade UPS sa určuje zo šírky spektra, $h\nu + E_{kmin} - E_{kmax} = \Phi$, kde E_{kmax} (resp. E_{kmin}) je najvyššia (resp. najnižšia) kinetická energia detegovaných elektrónov v spektre a $h\nu = 21,21 \text{ eV}$.

prechádzajúci detektorom je urýchlený (popr. spomalený) o rozdiel výstupnej práce analyzátora a vzorky.

UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), fotoelektrónová spektroskopia s budiacim žiarením v oblasti ultrafialového svetla, nám poskytuje informácie o rozložení hustoty elektrónových stavov vo valenčnom páse. Ako zdroj žiarenia je použitá héliová lampa, v ktorej prebieha nízkotlakový výboj. Tá sa dá naladiť na čiaru s energiou $21,21 \text{ eV}$, tzv. čiara He I, alebo znížením tlaku na čiaru He II s energiou $40,8 \text{ eV}$. Keďže neexistuje materiál nepohlcujúci žiarenie týchto vlnových dĺžok, lampa je priamo prepojená s hlavnou komorou aparatury a musí byť diferenciálne čerpaná. Na popis mechanizmov pri absorpcii fotónu pevnou látkou sa používa trojstupňový model interakcie. Ide o tri nezávislé javy. Prechod fotónu materiálom a jeho zachytenie elektrónom, prechod elektrónu kryštálovou mriežkou a výstup elektrónu do vákua [12]. Vystupujúce elektróny sú analyzované v hemisférickom analyzátore. Ten pracuje ako elektrónový monochromátor. Pri danom elektrickom napätí privedenom na jeho vonkajšiu a vnútornú dosku prejdú výstupnou štrbinou iba elektróny, ktorých energia splňuje rovnicu (4)

$$E = \frac{eU}{\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2}}, \quad (4)$$

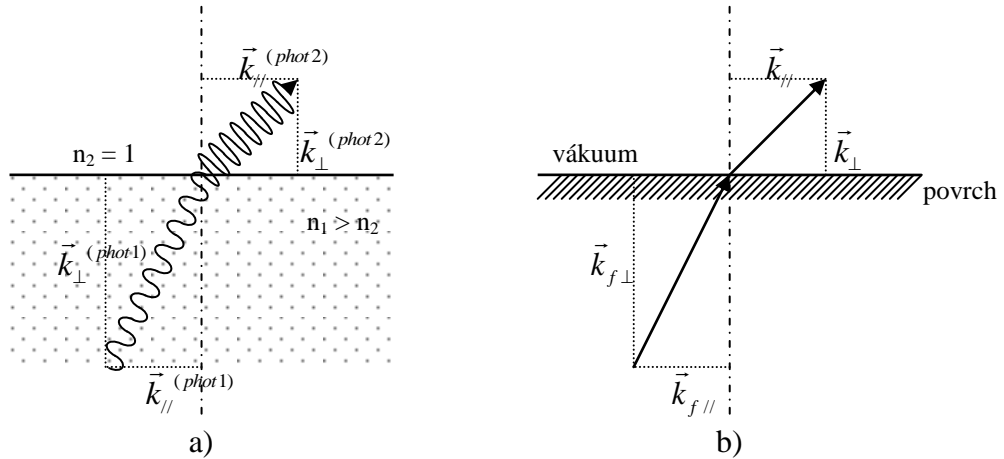
kde U je napätie medzi polo guľovými elektródami, d vzdialenosť, r_i sú polomery elektród a E_K kinetická energia elektrónu, ktorá sa nazýva preletovou. Zo vzorca (4) vyplýva, že pri zmene elektrického napätia medzi doskami sa bude meniť aj energia elektrónov, ktoré prejdú analyzátorom. Rozlíšenie analyzátora (5) závisí na preletovej energii E . Najlepšie rozlíšenie má analyzátor pre nízke preletové energie.

$$\Delta E = \frac{E}{R}, \quad (5)$$

ΔE je energetický interval analyzovaných častíc, R konštanta závislá od typu analyzátora. Pred analyzátor sa dáva elektrónová optika s brzdným elektrickým poľom. Zmenou elektrického poľa meníme energetický interval v spektre elektrónov,

ktoré sú detegované. Takýto mód merania sa nazýva mód s konštantnou preletovou energiou CAE (Constant Analyzing Energy)³.

Rozšírením metódy ultrafialovej spektroskopie je ARUPS (Angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy), kde pridáva závislosť na polárnom a azimutálnom uhle. Ak fixujeme energiu detegovaných elektrónov a spektrum vynesieme do polárneho grafu, dostaneme plochu rozloženia intenzity elektrónov s danou väzbovou energiou (hustotu obsadených elektrónových stavov), tzv. izoenergetickú plochu. Vzorcom (6) môžeme vypočítať k veľkosť vlnového vektora elektrónu s energiou E_K . Ako bolo spomenuté na začiatku, pri absorbovaní fotónu elektrónom musí byť zachovaný zákon zachovania hybnosti. Vlnový vektor dopadajúceho fotónu je veľmi malý a kladieme ho rovný nule $\mathbf{k}_{phot} = 0$. Na interakcii sa podieľa aj atómová mriežka. Z tohto dôvodu je \mathbf{k}_f elektrónu vystupujúceho z pevnej látky (s energiou $E_K = h\nu - E_B$) rovnaký ako pred pohltitím fotónu a môže sa líšiť iba o násobky vektorov reciprokej mriežky. Pri výstupe z pevnej látky a prekonávaní povrchovej bariéry stráca elektrón časť svojej energie. Zachováva sa iba zložka vlnového vektora rovnobežná s povrchom. Analógiou je lom svetla na rozhraní - prechod fotónu prostrediami s rozdielnym indexom lomu (Obrázok 2.1).



Obrázok 2.1: a) Lom svetelného lúča na rozhraní. b) Výstup elektrónu z pevnej látky.

Zafixovaním vhodného azimutu a prepočítaním polárneho uhla θ podľa (7) a (8) na zložku vlnového vektora $\mathbf{k}_{||}$ rovnobežnú s povrchom dostaneme pásovú štruktúru, tj. závislosť $\mathbf{k}_{||}$ na väzbovej energii $k_{||}(E_B)$.

³ Analyzátor používa ešte mód konštantného brzdného pomeru CRR (Constant retard ratio). Nabité častice, ktoré prechádzajú analyzátorom sú predbrzdené elektrónovou optikou a detegujú sa zmenou napätia na doskách analyzátoru. Rozlíšenie v tomto prípade nie je konštantné.

$$|k| = \sqrt{\frac{2mE_K}{\hbar^2}}, \quad (6)$$

$$|k_{\parallel}| = |k| \cdot \sin \varphi = \sqrt{\frac{2mE_K}{\hbar^2}} \sin \theta, \quad (7)$$

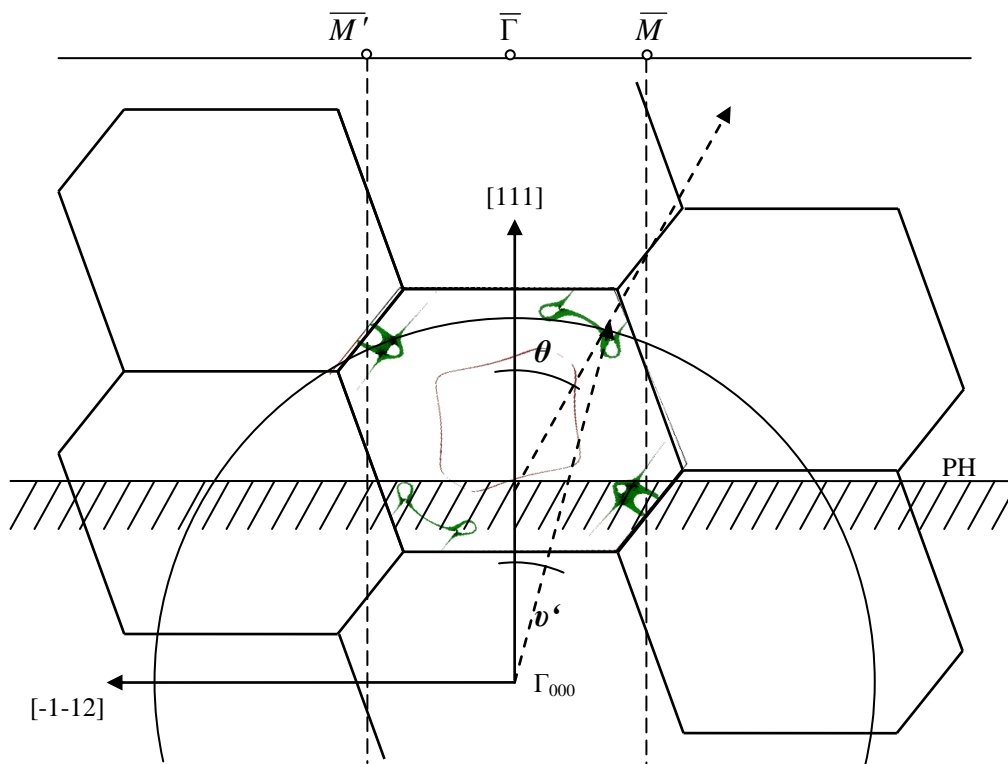
$$k_{\parallel} = |k_{\parallel}| \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad (8)$$

kde E_K je kinetická energia elektrónu, m hmotnosť elektrónu a \hbar je redukovaná plancková konštanta $\hbar = h/2\pi$. Zložka vlnového vektoru kolmá k povrchu sa dá určiť pomocou vzťahu (9) [17] resp. (10) [18], kde musíme započítať výstupnú prácu.

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (E_K \cos \theta + V_0)}, \quad (9)$$

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (E_K + V_0)} \cos \vartheta', \quad \sin \vartheta' = \sin \theta \sqrt{\frac{E_K}{E_K + V_0}}, \quad (10)$$

polárny uhol θ (resp. ν') je uhol normály a smeru z ktorého vystupuje elektrón z látky (resp. smeru v ktorom sa pohybuje elektrón v materiáli), E_K kinetická energia detegovaného elektrónu a V_0 je výstupná práca. Je zrejmé, že elektrón nevystúpi z látky, ak je jeho zložka vlnového vektoru kolmá k povrchu odpovedá kinetickej energii v kolmom smere menšej ako je výstupná práca. Dosadením výstupnej práce a maximálnej kinetickej energie elektrónu (energie UV fotónu) do vzorca (9) určíme uhol výstupu elektrónu (napr. pre paládium to je $73,5^\circ$), ktorý nemá žiadnu zložku kolmú k povrchu. Inými slovami maximálnu veľkosť zložky vlnového vektoru rovnobežnej s povrchom pre smer detekcie s ňou zhodný. Pre každý materiál mapujeme rovnako veľkú plochu v recipročnom priestore. Záleží na jeho mriežkových parametroch, koľkokrát je v nej obsiahnutá 1. Brillouinová zóna. Zmenou polárneho uhla sa posúvame po kružnici na Obrázku 2.2, zmenou azimutu sa otáčame okolo smeru [111]. Pri konštantnej energii žiarenia tak dostaneme zakrivený rez 1. BZ. Z obrázku 2.2 je názorné, že ak by sme spojito menili energiu budiaceho žiarenia (azimut konštantný, polárny uhol v premenlivých medziach), dostaneme priamo rez stredom BZ v ľubovoľnom smere kolmom k normále povrchu.



Obrázok 2.2: Rez recipročným priestorom. Šrafovaná čiara zobrazuje „photoemission horizon“, z pod ktorého elektróny nevystúpia. Kružnica má polomer veľkosti vlnového vektora voľného elektrónu s kinetickou energiou 21,21 eV. Vyznačuje body z ktorých elektróny môžu byť detegované.

Po elektróne, ktorý absorbuje fotón, ostane prebytok kladného náboja, ktorý je odtienený ostatnými elektrónmi. Prerozdelenie spätne ovplyvňuje elektrón opúšťajúci pevnú látku.

Treba pripomenúť, že metódou ARUPS sa neposkytuje informácia o skutočnej pásovej štruktúre tzv. initial state, ale obraz, ktorý dostaneme, lepšie korešponduje s tzv. final state – vybudeným elektrónom (na Obrázku 2.2 zobrazuje final state kružnica, fermiho plocha vo vnútri 1. BZ je initial state), na uhlové rozloženie intenzity fotoelektrónov majú vplyv efekty týkajúce sa final state.

Podobne ako touto metódou by sa dal valenčný pás mapovať aj použitím röntgenového žiarenia [13], no s oveľa menším rozlíšením. Pri metóde ARUPS je na premeranie 1. BZ potrebná zmena polárneho uhla v rozmedzí približne -50° až 50° v závislosti na mriežkovom parametri materiálu vzorky. Pri použití röntgenového žiarenia by stačili jednotky stupňov. Rovnaké experimentálne usporiadanie a postup ako pri metóde ARUPS spolu s využitím difrakcie je základom pre štruktúrálno metódu XPD, kde priamo dostaneme stereo grafický priemet reálnej mriežky.

2.2 XPD (X-ray photoelectron diffraction)

Fotoelektrónom vystupujúcim z látky budeným röntgenovým žiarením sa dá prideliť vlnová dĺžka podľa vzorca (11)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_K \left(1 + \frac{E_K}{2m_0 c^2}\right)}}, \quad (11)$$

kde h je plancková konštanta, m_0 je pokojová hmotnosť elektrónu, E_K jeho kinetická energia a c rýchlosť svetla. Pomocou tohto vzťahu môžeme určiť vlnovú dĺžku $\lambda_{Pd} = 0,36 \text{ \AA}$ (resp. $\lambda_{Sn} = 0,39 \text{ \AA}$) elektrónu $3_{d5/2}$ z paládia (resp. cínu) s kinetickou energiou⁴ $1151,2 \text{ eV}$ (resp. $1001,5 \text{ eV}$).

Táto vlnová dĺžka je porovnateľná so vzdialenosťou atómov roviny Pd (111). Fotoelektróny vystupujúce z pevnej látky pri prechode materiálom difragujú na susedných atómoch. Rozloženie intenzity vystupujúcich fotoelektrónov preto nie je homogénne v každom smere (intenzita sa mení v závislosti na azimute a polárnom uhle $I = I(\varphi, \theta)$). XPD nám poskytuje informáciu o lokálnej štruktúre. Snímaním počtu elektrónov v závislosti na polárnom a azimutálnom uhle a vynesení takejto závislosti do polárneho grafu môžeme určiť smery, v ktorých sa nachádzajú susedné atómy voči emitujúcemu (význačné smery v kryštálovej mriežke). Z odchýlky stôp od pozície ideálnych môžeme určiť relaxácie povrchových rovín. Vzorec (12) popisuje vzťah medzi povrchovou vzdialenosťou $c_{(surf)}$ emitujúceho atómu a atómu, na ktorom elektrón difraguje, vzdialenosťou medzi rovinami do ktorých tieto atómy patria $D = d_{12} + d_{23} + d_{34} \dots = \sum_i d_{i,i+1}$ a polárnym uhlom detekcie; d_{ij} je medzirovinná vzdialenosť rovín i, j ; d_{ID} je ideálna (objemová) medzirovinná vzdialenosť. Vzorec (13)⁵ udáva percentuálnu odchýlku od ideálnej medzi rovinnej vzdialenosti.

$$\text{tg } \theta = \frac{c_{(surf)}}{D} \quad (12)$$

⁴ V zdroji röntgenového žiarenia, röntgenovej lampe, bola použitá hliníková elektróda.

⁵ Pri odvodzovaní tohto výrazu sme uvažovali, že povrchová vzdialenosť atómov $c_{(surf)}$ sa nemení.

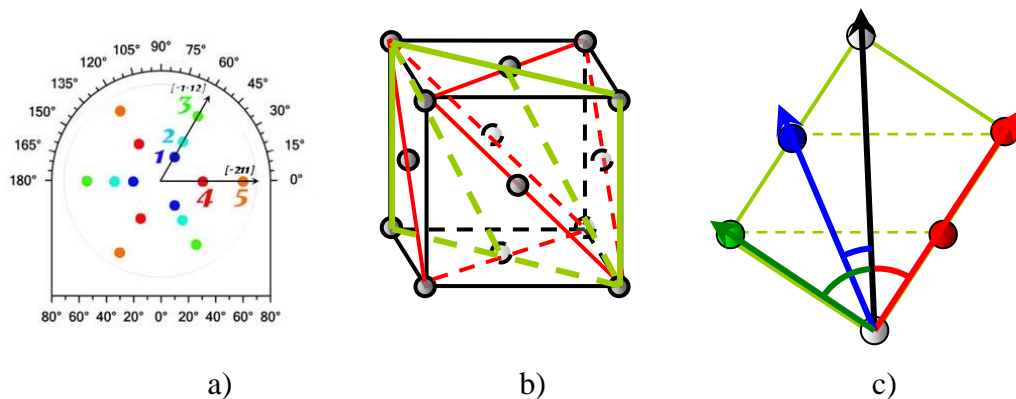
$$\frac{\operatorname{tg} \theta_{ID}}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{D}{D^{ID}} \Rightarrow \Delta D = 100 \left(\frac{\operatorname{tg} \theta_{ID}}{\operatorname{tg} \theta} - 1 \right) \quad (13)$$

Intenzita jednotlivých sŕop na difraktograme XPD sa líši podľa toho, z koľkých monovrstiev pochádza signál XPS. V prípade, že sa meria XPD z adsorbátu, ktorý sa nachádza iba napr. v dvoch prvých povrchových vrstvách dostaneme difraktogram bez sŕop príslušných tretej vrstve. S rastúcim počtom vrstiev sa difraktogram mení aj intenzitne. Pri difrakcii z objemu sú viditeľné aj difrakcie na kryštálových rovinách – Kikuchiho línie. Stredná voľná dráha elektrónu je definovaná ako vzdialenosť, ktorú prekoná elektrón a pravdepodobnosť že sa nezrazil klesne na $1/e$. Neelastickú strednú voľnú dráhu λ v monovrstvách môžeme vypočítať pomocou vzorca (14) podľa [19]

$$\lambda = \frac{538}{E^2} + 0,42\sqrt{aE}, \quad (14)$$

kde E je kinetická energia elektrónu a a je hrúbka jednej monovrstvy v [nm].

Pre paládium, ktoré kryštalizuje v plošne centrovanej kubickej mriežke, uvidíme na difraktograme hlavné stopy 1-5, ako je sú znázornené na Obrázku 2.3a. Obrázok 2.3c ukazuje susedné atómy emitujúceho, ktorých poloha odpovedá stopám „4“-červený, „1“-modrý a „3“-zelený a im prislúchajúce uhly $54,7^\circ$, $19,5^\circ$ a $35,3^\circ$.



Obrázok 2.3: a) V takejto polohe vidíme niektoré významné stopy na difraktograme XPD z povrchu (111) FCC, b) rez elementárnou bunkou FCC, c) určenie polárných uhlov sŕop XPD od najbližších susedov. Čierna šípka značí smer [111]. Môžeme uvažovať, že naľavo je smer ekvivalentný smeru [-1-12], napravo smeru [-211].

Ďalšie stopy v týchto hlavných smeroch sú stopy „2“ na kružnici odpovedajúcej polárnemu uhlu $35,2^\circ$, ktorá je z tretej vrstvy, a od stopy „5“ pod uhlom $60,5^\circ$.

2.3 FCC (Plošne centrovaná kubická mriežka)

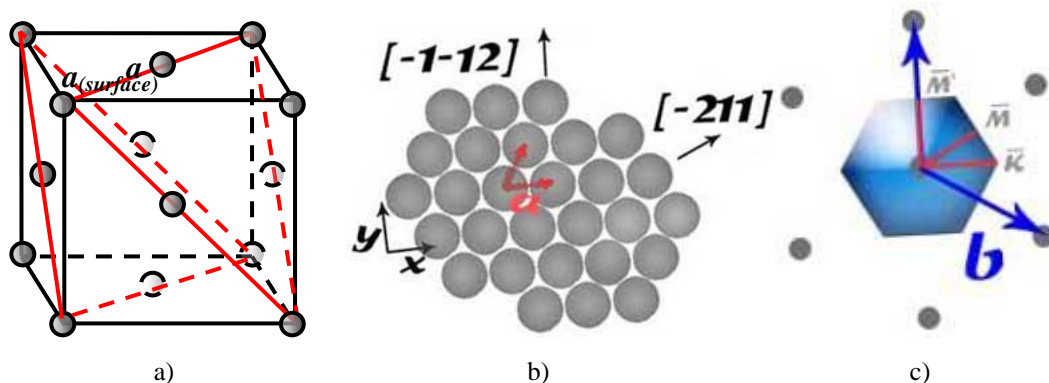
Paládium kryštalizuje v plošne centrovanej kubickej mriežke (Obrázok 2.4a), rovina (111) má hexagonálnu štruktúru (Obrázok 2.4b). Mriežkový parameter paládia je $a_{Pd} = 3,89 \text{ \AA}$. Vzďalenosť atómov roviny (111) je $a_{Pd(surface)} = 2,75 \text{ \AA}$. Vzďalenosť povrchových rovín $d = 2,24 \text{ \AA}$. Vzorec (15) vyjadruje vzťah medzi bázovými vektormi reálnej (matica A) a recipročnej mriežky (matica B). Vid' kapitolu o recipročnej mriežke v [20].

$$B = 2\pi(A^T)^{-1}. \quad (15)$$

Dosadením matice bázových vektorov povrchovej roviny (111) paládia do (15)

$$A = a_{Pd} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \cos 60 & \sin 60 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,75 & 0 \\ 1,375 & 2,382 \end{pmatrix} \quad \text{dostaneme} \quad B = 2\pi \begin{pmatrix} 0,364 & -0,21 \\ 0 & 0,42 \end{pmatrix},$$

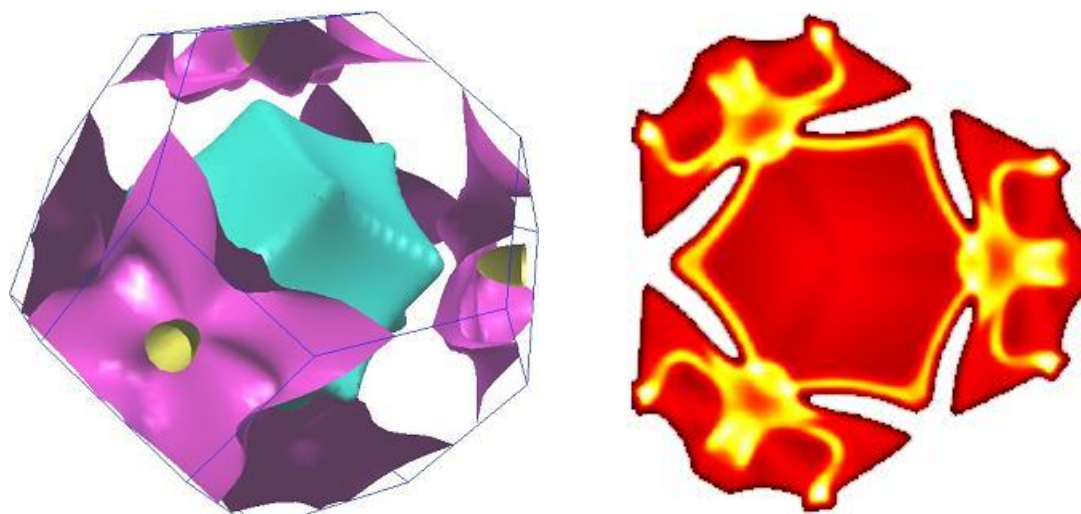
maticu bázových vektorov recipročnej mriežky roviny (111). Vektory reciprokej mriežky sú kolmé na vektory reálnej mriežky, zvierajú uhol 120° a ich veľkosť je $b_{Pd} = 2,64 \text{ \AA}^{-1}$. Hranice 1. povrchovej brillouinovej zóny sú v polovičnej vzdialenosti najbližších susedov, čiže má tvar pravidelného šesťuholníka (Obrázok 2.4c) s dĺžkou hrany $1,524 \text{ \AA}^{-1}$. Stred brillouinovej zóny sa označuje $\bar{\Gamma}$, vrcholy \bar{K} a stredy strán \bar{M} a \bar{M}' . Brillouinová zóna má 120° symetriu. Smer $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ je totožný napr. so smerom $[-211]$, smer $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$ so smerom $[-1-12]$ a smer $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ s $[0-11]$ v reálnej mriežke. $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ a $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$ zvierajú uhol 60° , smer $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ leží medzi nimi.



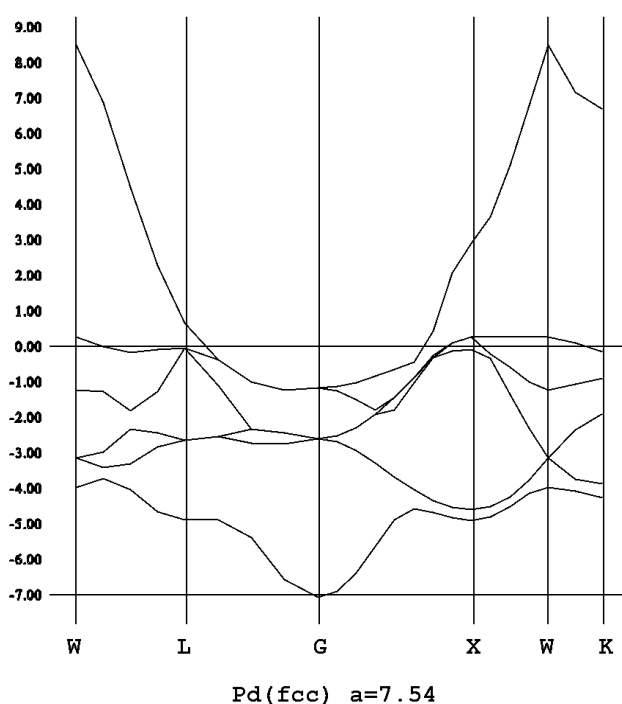
Obrázok 2.4: a) Elementárna bunka FCC s červenými rezmi rovín (111),
b) povrchová rovina Pd(111) a jej odpovedajúca c) elementárna bunka recipročného priestoru s vyznačenou prvou povrchovou Brillouinovou zónou.

2.3 Fermiho hladina

Pod pojmom FE (Fermi edge) rozumieme najvyššiu obsadenú hladinu energetického rozdelenia elektrónov pri nulovej teplote. V teórii pevných látok je to izoenergetická plocha v k-priestore odpovedajúca vlnovým vektorom elektrónov s nulovou väzbovou energiou a nazývame ju Fermiho plocha (Fermi Surface – ďalej aj skratka FS). Obrázok 2.5 zobrazuje priemet FS paládia do 1. BZ. Fermiho plocha je prienik pásovej štruktúry (Obrázok 2.6 s izoenergetickou plochou v nule).



Obrázok 2.5: Fermiho plocha paládia v 1. Brillouinovej zóne (vľavo). Teoretický model rezu fermiho plochou pri metóde ARUPS pre He I (vpravo) [7].



Obrázok 2.6: Pásová štruktúra paládia

Kapitola 3

Experimentálne zariadenie

Aparatúra na ktorej prebiehal experiment (viď Príloha 1) je umiestnená na Katedre fyziky povrchov a plazmy v budove MFF UK na Tróji. Všetky časti aparatury sú UHV (Ultra High Vacuum) kompatibilné. Je predčerpávaná rotačnou suchou vývevou, ako primárna výveva slúži turbomolekulárna výveva. Súčasťou aparatury je röntgenová lampa s dvoma elektródami (Al, Mg), UV héliová lampa, sférický analyzátor, jednotka na naparovanie tenkých vrstiev, manipulátor (umožňuje natáčanie vzorky zmenou azimutálneho a polárneho uhla), delo na nízkoenergetické elektróny so sektorovým deflektorom (LEED), elektrónové delo na ohrev vzorky, Ar^+ iónové delo a termočlánok.

3.1 XPD

Manipulátor v aparatúre je vybavený krokovými motormi, ktoré umožňujú otáčať so vzorkou okolo osi kolmej k povrchu (zmena azimutu) a natáčanie osi (polárny uhol) tak, že stred vzorky ostáva stále na jednom mieste, čo umožňuje použitie metódy XPD. Ide o experimentálne usporiadanie, keď sa pohybuje iba vzorka. Analyzátor a zdroj žiarenia sa nehýbe. Os röntgenky zvierá s vstupnou štrbinou konštantný uhol $68,8^\circ$. Meranie prebieha tak, že z XPS spektra sa vyberie jeho najintenzívnejšia časť, ktorá prislúcha danému prvku (pre Pd (resp. Sn) používame pík $3d_{5/2}$ s väzbovou energiou $335,3 \text{ eV}$ (resp. $485,1 \text{ eV}$)), a sledujú sa zmeny intenzity tohto píku v závislosti na zmene polárneho uhla a azimutu. Celý proces merania je zautomatizovaný, po odmeraní jedného spektra v danom azimute sa vzorka otočí na ďalšiu pozíciu (meranie prebieha postupne odmeraním azimutálnych scanov v zadanom intervale polárnych uhlov). Využitím symetrie kryštálovej mriežky Pd a z nej vyplývajúcej symetrie difraktogramu v smere (111) stačí v princípe merať 60° azimutálne scany pre polárny uhol $\varphi \in (0^\circ; 70^\circ)$. Intenzita fotoelektrónov s rastúcim polárnym uhlom klesá. Pre väčšie uhly nemá zmysel merať aj kvôli tomu, že hlavné body difraktogramu sa nachádzajú na kružniciach s polomerom do 55° . Komunikáciu s manipulátorom zabezpečuje software KolXPD,

ktorý zároveň slúži aj na zobrazovanie a spracovávanie dát. Jeho autorom je Mgr. Jiří Libra, PhD.. Podrobný popis manipulátora a softwaru KolXPD je v dizertačnej práci jeho autora [16].

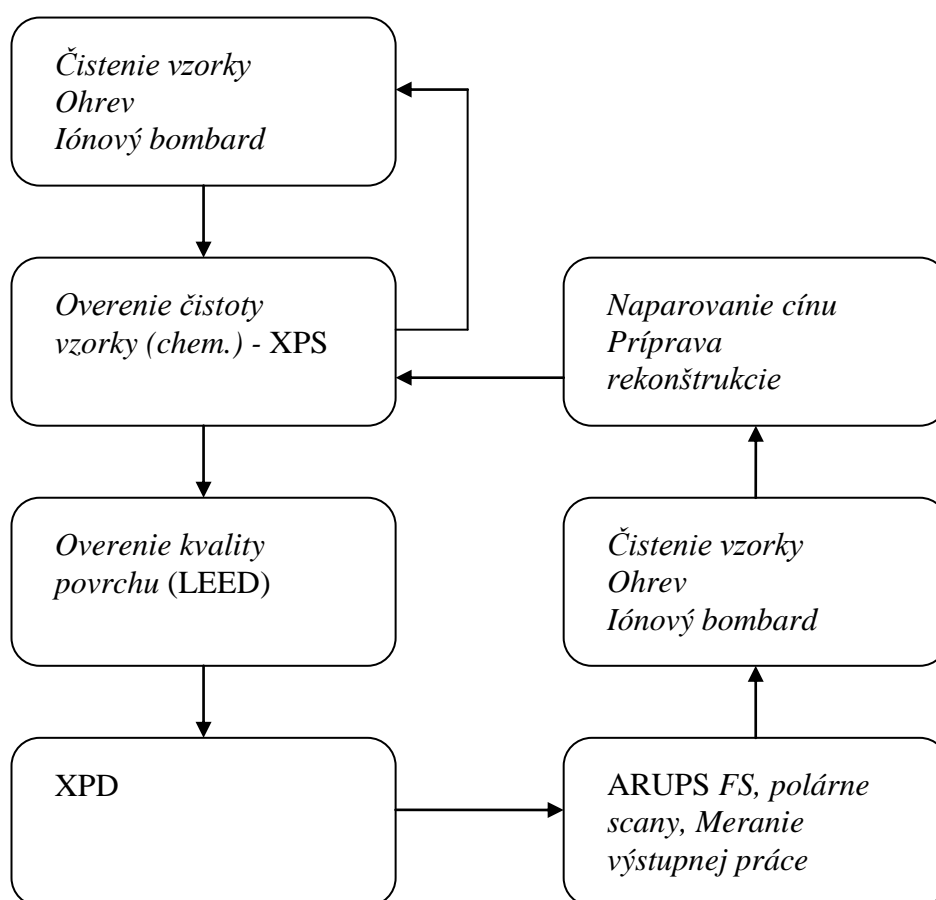
3.2 ARUPS

Experimentálne usporiadanie pri metóde ARUPS sa nelíši od XPD, analyzátor so zdrojom sa nehýbe, zmenu polárneho uhla a azimutu spôsobuje natáčanie vzorky. Uhol ktorý zvierá lúč z hélíovej lampy a smer v ktorom sú elektróny detegované je $68,8^\circ$. Meranie prebieha postupným meraním spektier tak ako pri XPD. Pri meraní fermiho plochy (presnejšie priemetu rezu fermiho plochou do roviny (111)) sa vždy odmeria malý energetický interval v okolí fermiho hladiny. Dalo by sa povedať, že sa týmto postupom meria funkcia hustoty obsadených stavov v oblasti nulovej väzbovej energie. Pri určovaní pásovej štruktúry ostáva azimut fixný (určí sa podľa difraktogramu XPD tak, aby odpovedal príslušnému význačnému smeru) a mení sa iba polárny uhol. Merané energetické spektrum je $E_B \in (-0,2 \text{ eV}; 6 \text{ eV})$. Na meranie a zobrazenie spektier ARUPS sa používa software KolXPD, ktorý umožňuje rovno prepočítať polárny uhol na zložku vlnového vektoru $k_{||}$ rovnobežnú s povrchom.

Kapitola 4

Experiment

Vzorka Pd (111) na začiatku vykazovala objemové znečistenie sírou, uhlíkom, kyslíkom a nikelom. Čistenie prebiehalo v niekoľkých fázach ohrevu a iónového bombardu i oboch súčasne. Monokryštál sa zahrieva maximálne na 800 °C pomocou elektrónového dela, po dobu desiatok minút. Na deštruktívne čistenie povrchu sa používali ióny argónu s energiou 1 keV.



Obrázok 4.1: Schéma experimentu.

Povrch dostatočne čistý a s potrebnou kvalitou sa vytvoril po niekoľkonásobnom striedaní zahrievania, čistenia iónovým bombardom za izbovej teploty, ale aj súčasne so žeravením vzorky. XPS spektrum odpovedalo spektru z čistého Pd s minimálnym signálom nečistôt. Prebehli tri ekvivalentné merania. Metódou LEED sa overila štruktúra povrchu (111) čistého paládia, potom sa odmeral difraktogram XPD, polárne scany XPD s vyšším rozlíšením v smeroch

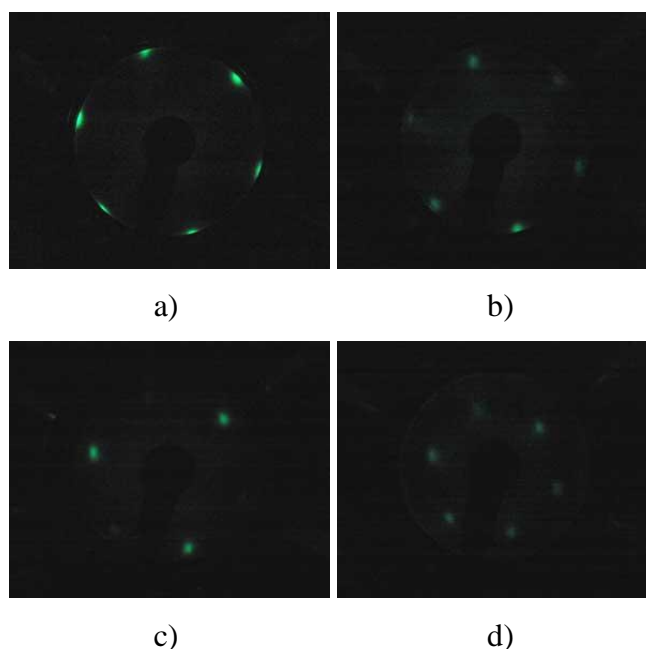
[-211] a [-1-12]. Druhou časťou bolo odmeranie fermiho plochy a troch polárnych scanov ARUPS v smeroch [-211], [0-11] a [-1-12], ktoré odpovedajú význačným smerom v 1. povrchovej brillouinovej zóne $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ a $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$. Príprava bimetalických zliatin Pd₂Sn a Pd₃Sn prebiehala podľa rovnakého postupu ako [3]. Po naparení dostatočného množstva cínu (1x 20 min a 1x 40min) asi 2ML sa zahriatím na teplotu 523 °C podarilo vytvoriť prvú rekonštrukciu ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Sn/Pd (111). Opakoval sa presne rovnaký postup a poradie metód LEED, XPD, ARUPS. Po následnom fyzickom odstránení bimetalickej zlúčeniny iónovým bombardovaním sa znova vytvoril čistý povrch, na ktorý sa neparili 4ML cínu (naparovanie 120 min). Zahriatím na teplotu cez 623 °C sa vytvorila druhá rekonštrukcia p(2x2) Sn/Pd (111), pre ktorú sa opakoval už spomínaný postup.

Tlak v aparátúre počas merania XPS a XPD nestúpil nad 10^{-7} Pa a počas merania ARUPS spektier sa pohyboval okolo 10^{-5} Pa.

Kapitola 5

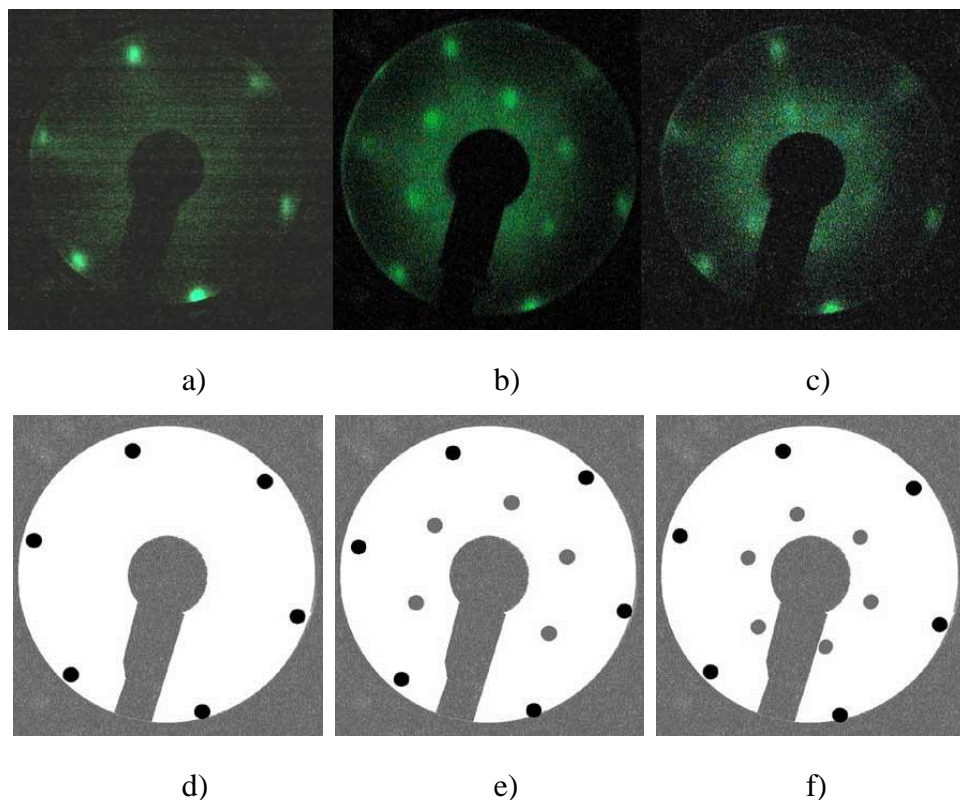
Výsledky

5.1 LEED



Obrázok 5.1: LEED z monokryštálu paládia s energiou a) 53 eV, b) 65 eV, c) 81 eV, d) 124 eV.

Atómová štruktúra monokryštálu Pd(111) bola vyšetovaná pomocou metódy LEED a XPD. Fotografie difraktogramov LEED boli zaznamenané pre energie 53 eV, 65 eV, 81 eV a 124 eV, a sú zobrazené na Obrázku 5.1. Difraktogramy LEED majú tri osy symetrie, čo odpovedá hexagonálnej štruktúre povrchovej roviny (111), bez rekonštrukcie povrchu. Pri energii elektrónov 81 eV (Obrázok 2.1c) možno pozorovať vymiznutie troch stôp v dôsledku interferencie elektrónov difragujúcich na podpovrchových vrstvách. O výsledkoch získaných metódou LEED môžeme konštatovať, že v každom prípade odpovedali predpokladanej štruktúre. Na Obrázku 5.1 sú zobrazené difraktogramy pri energii 65 eV z povrchu čistého paládia a obidvoch rekonštrukcií. Stopy, ktoré sa objavili po prvom deponovaní 2ML adsorbátu zachovávajú celkovú symetriu difraktogramu. Oproti pôvodným stopám je vzdialenosť od stredu o $\left(2 \cdot \cos \frac{\pi}{6}\right)^{-1}$ a sú pootočené o 30° (Obrázok 5.2b), čo súhlasí s rekonštrukciou $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111) (model povrchu vid' Obrázok 1.1a). Po deponovaní cca. 4ML adsorbátu difraktogram zobrazený na Obrázku 5.2c obsahuje



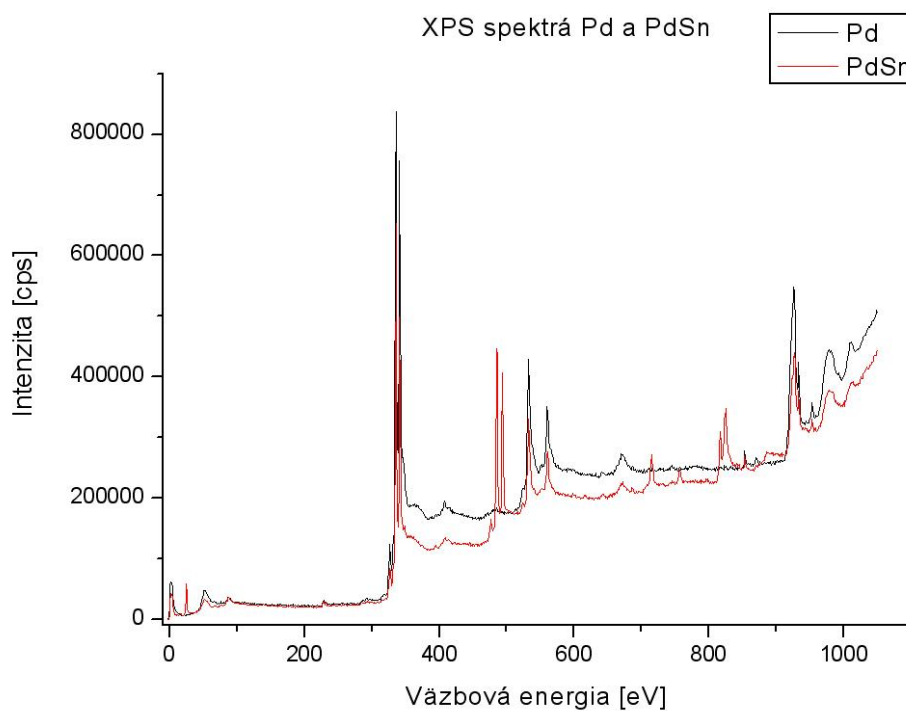
Obrázok 5.2: Difraktogramy LEED s energiou 65 eV a) z čistého paládia, a z rekonštrukcií b) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111), c) $p(2\times 2)$ Sn/Pd (111). d) – f) Odpovedajúce schémy (modely) difraktogramov. Čierne stopy prislúchajú mriežke paládia, sivé cínu.

šesť stôp odpovedajúcich difrakcii na atómoch cínu medzi stredom a hlavnými stopami patriacimi paládiu – rekonštrukcia $p(2\times 2)$ Sn/Pd (111) (model povrchu vid' Obrázok 1.1b). Na Obrázku 5.1c nie sú viditeľné stopy cínu, ktoré by sa mali nachádzať medzi stopami paládia. Obrázok má upravovaný kontrast a jas.

5.2 XPS

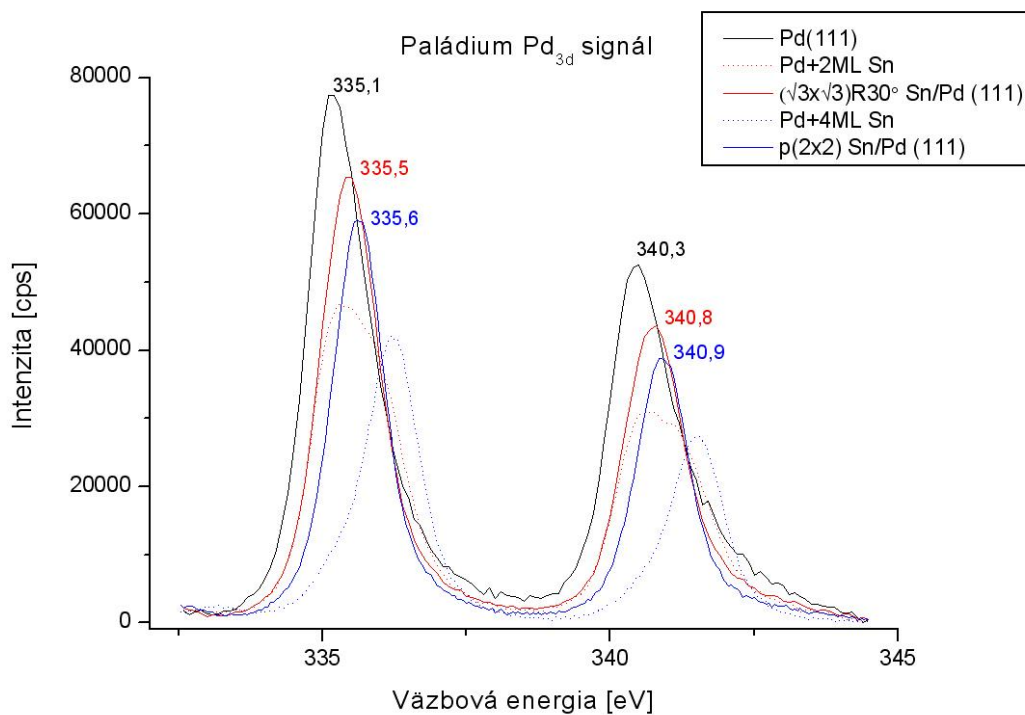
Prehľadové spektrum XPS z povrchu čistého paládia a spektrum XPS po vytvorení druhej rekonštrukcie (naparení 4ML cínu) zobrazuje Graf 5.3. Graf 5.4 zobrazuje spektrá XPS dubletu $3d$ paládia pre všetky tri fázy experimentu. Zo signálu XPS je odčítane pozadie (konkrétne Shirleyho pozadie). Môžeme pozorovať posun k vyšším väzbovým energiám až o $0,5$ eV. Bodkované čiary vždy ukazujú spektrum po naparení cínu, ale ešte pred zahriatím systému na určenú teplotu. V takomto prípade existuje súčasne viacero fáz. Pd sa viaže s Sn a vytvára bimetalickú zlúčeninu Pd_2Sn a Pd_3Sn . Graf 5.5 zobrazuje XPS signál $3d$ elektrónov zo spektra cínu, po odčítaní

pozadia. Je viditeľný nárast intenzity spôsobeným väčším množstvom cínu na povrchu. Atómy cínu pri zahrievaní difundujú do objemu, čím sa znižuje ich množstvo v povrchových vrstvách. V grafe to môžeme pozorovať znížením intenzity signálu cínu po zahriatí na vyššie teploty.

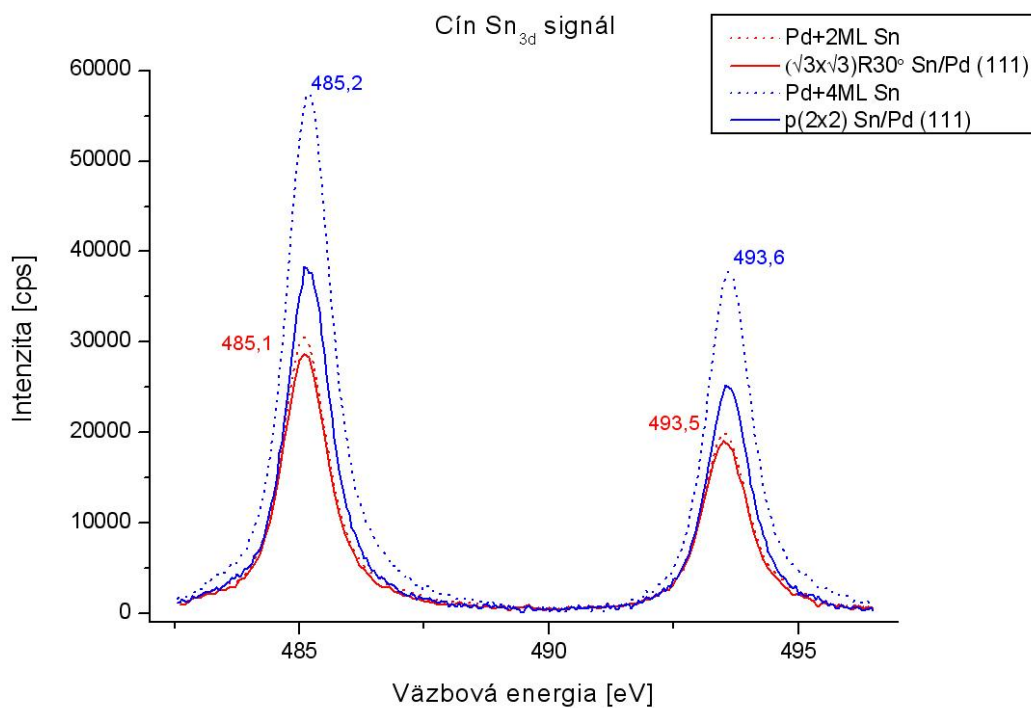


Graf 5.4: XPS spektrá z monokryštálu Pd po vyčistení a po naparení Sn.

Chemický posuv pre tieto dve rozdielne množstvá je $0,1 \text{ eV}$. Atómy cínu sú teda na povrchu chemicky viazané. To sa prejavuje aj zmenou väzbovej energie paládia.



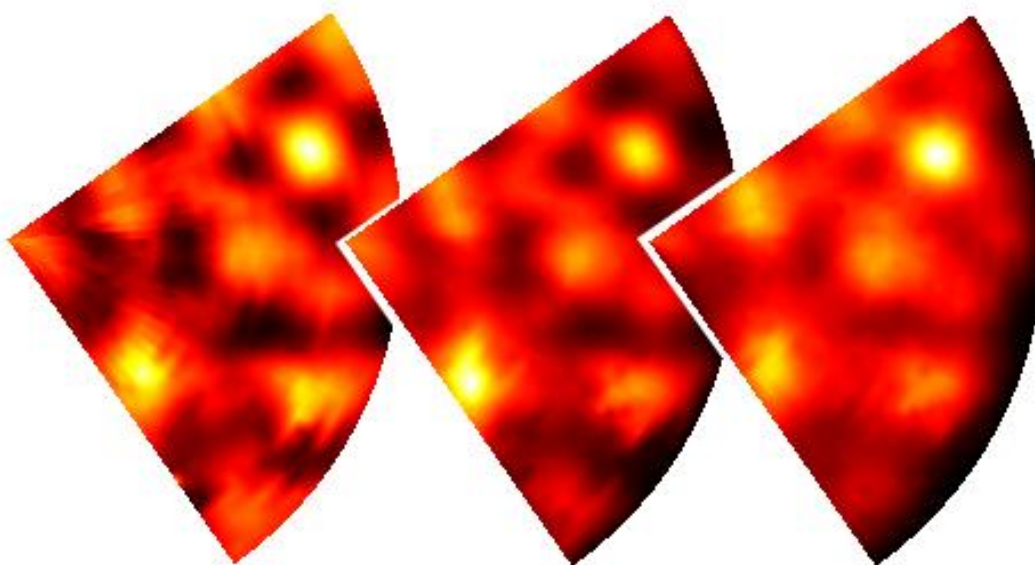
Graf 5.4: XPS spektrá 3d elektrónov Pd.



Graf 5.5: XPS spektrá 3d elektrónov Sn pre obidve rekonštrukcie.

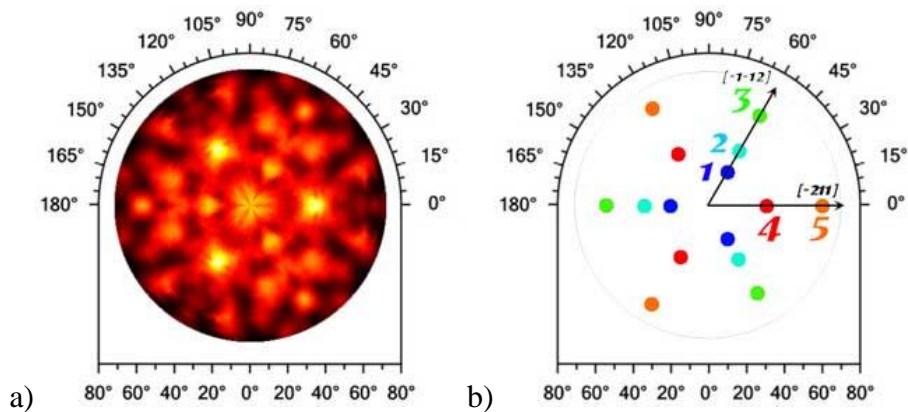
5.3 XPD

Obrázce XPD sa tvorili premeriavaním píku $3d$ elektrónov cez azimut v rozsahu 80° s krokom 2° pre polárny uhol od normály až po 70° s rovnakým krokom 2° . Do polárneho grafu sa napokon vyniesol obrazec tvorený šiestimi 60° výsekmí ohraničenými smermi ekvivalentnými s $[-211]$ a $[-1-12]$. Každé spektrum pre daný smer bolo po odčítaní Shirleyho pozadia preložené konvolúciou Gaussovej funkcie s funkciou Doniach-Šunjić. Intenzita v danom bode odpovedá ploche takéhoto nabitovaného píku. Zmeny na difraktogramoch sú pozorovateľné na Obrázku 5.6.

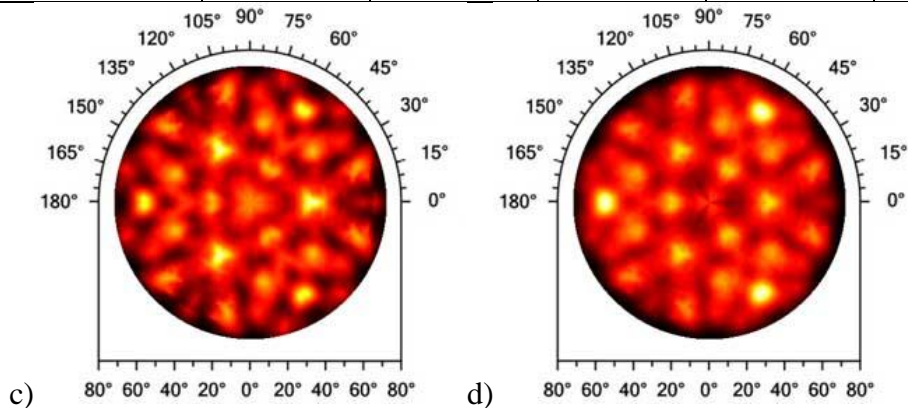


Obrázok 5.6: Vizualizácia dát XPD pre (zľava doprava) paládium, prvú rekonštrukciu Pd a Sn.

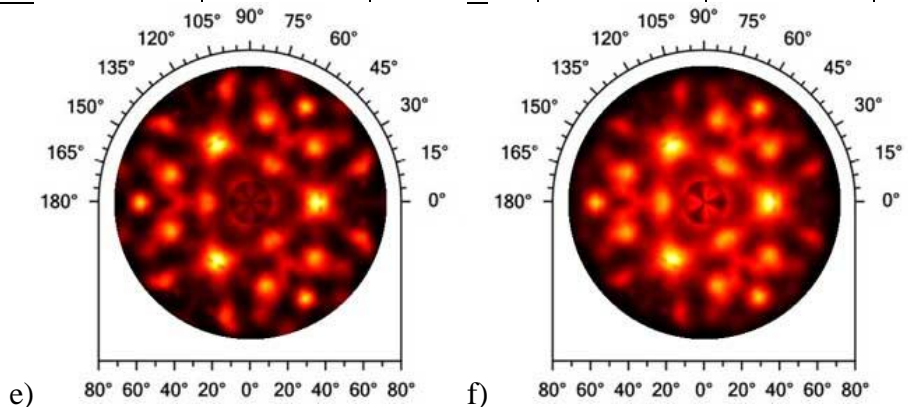
Metóda je zdrojom informácií o povrchu, jeho štruktúre a vzdialenosti povrchových rovín. V dôsledku usporiadania experimentu sa časť informácií stráca. Polárne scany síce odpovedajú opačným smerom v mriežke, premeriavané boli reálne smery zvierajúce uhol 60° . Jednoznačne môžeme určovať relaxácie podpovrchových rovín z každého scanu jednotlivo. Výrazné zmeny oproti pravidelnej objemovej štruktúre vykazujú stopy „2“ a „4“. Tieto stopy (na obrázkoch modelov červená a modrá) sú spojené s posunom prvej a druhej povrchovej roviny. Zmenšenie uhla znamená zväčšenie medzi-rovinnej vzdialenosti.



Stopa	1	2	3	4	5
b) Pd (111)	19,3	33,4	54,8	32,6	60,7



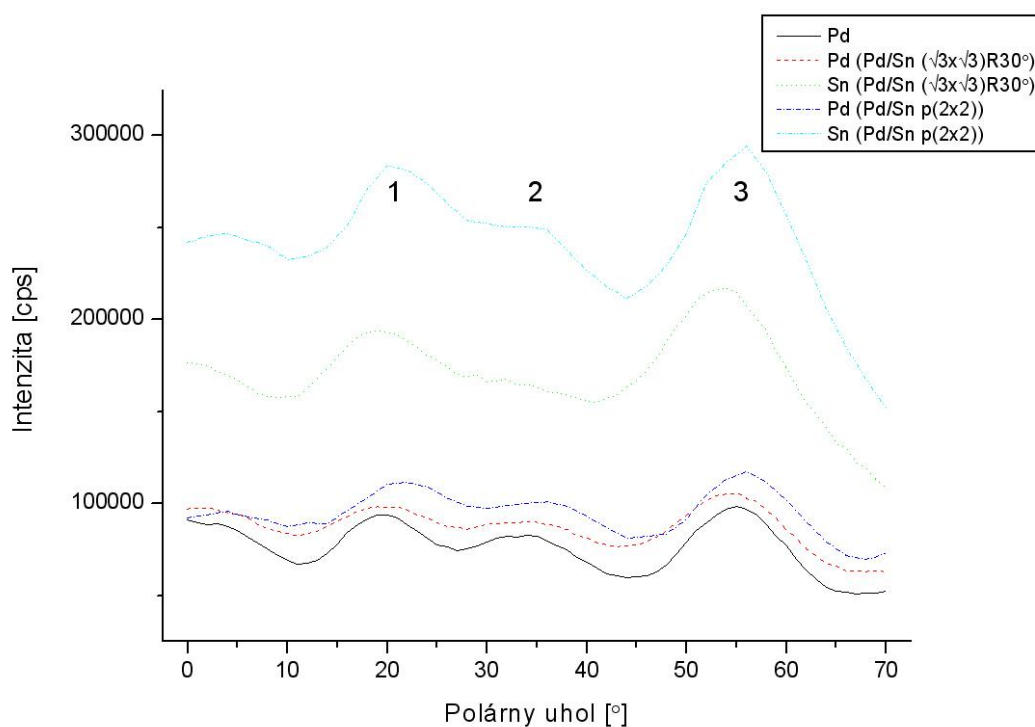
c) Pd ($\sqrt{3 \times \sqrt{3}}$)R30°	19,2	33,9	54,4	33	59
d) Sn ($\sqrt{3 \times \sqrt{3}}$ R)30°	18,5	32,9	53,7	31,9	58,4



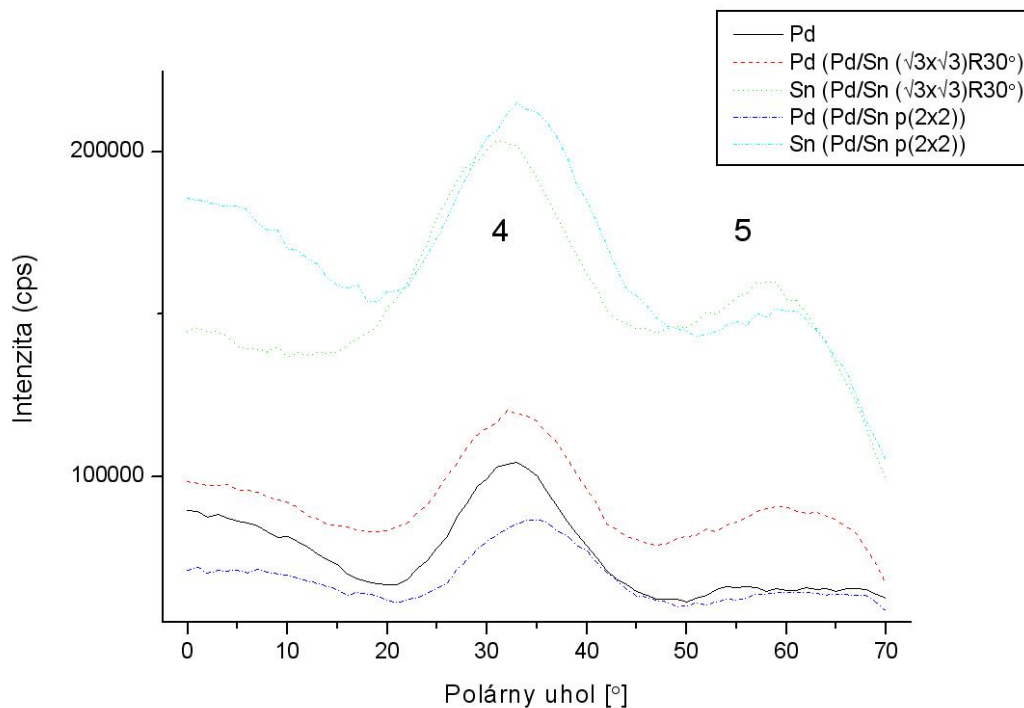
e) Pd p(2x2)	21,5	35,6	55,8	34,56	61,2
f) Sn p(2x2)	20,8	34,2	55,7	34,4	58,8

Obrázok 5.7: XPD difraktogramy a) Pd(111), b) znázornenie stôp najbližších susedov, c) signál Pd3d rekonštrukcie ($\sqrt{3 \times \sqrt{3}}$)R30° Sn/Pd (111) a odpovedajúci signál d) signál Sn3d, e) signál Pd3d p(2x2) Sn/Pd (111) a odpovedajúci f) signál Sn3d. Difraktogramy majú upravený kontrast. Žltou farbou sú zvýraznené miesta s najvyššou intenzitou fotoelektrónov. Hodnoty v tabuľkách určujú pozíciu stôp v [°].

Všetky XPD difraktogramy odpovedajú FCC štruktúre, keď normála povrchovej roviny je v smere [111]. Cín vytvára na povrchu Pd(111) dve rekonštrukcie. Difraktogramy na Obrázkoch 5.7d a 5.7f potvrdzujú, že sa v oboch prípadoch vytvára bimetalická povrchová zliatina a atómy cínu pravdepodobne nahrádzajú paládiové atómy. Porovnaním intenzity jednotlivých stôp difraktogramov z paládia a cínu môžeme usúdiť, že v prípade cínu ide iba o povrchovú difrakciu. Najmä intenzívne stopy 1, 3 a 4 na Obrázku 5.7d, čo je dôsledok toho, že v prípade objemovej difrakcie sa uplatňuje viacnásobný odraz a intenzita stopy klesá. Rovnako absencia vedľajších stôp a slabšia intenzita „2“ potvrdzuje, že signál z tretej pod povrchovej vrstvy je minimálny. Pri rekonštrukcii (111) Pd/Sn p(2x2) (Obrázok 5.7f) naopak intenzita stopy 2 a 5 stúpa. Atómy cínu sú hlbšie pod povrchom, ako pri prvej rekonštrukcii. Difrakciu z objemovej monokryštalickej vzorky (XPD signál Pd_{3d} Obrázok 5.7a, 5.7c a 5.7e) potvrdzujú aj tzv. Kikuchiho línie akoby spájajúce jednotlivé stopy, ktoré vznikajú difrakciou na atómových rovinách. Zmeny v difraktograme Pd pred a po deponovaní Sn sú malé, odchýlky od ideálnych pozícií sa pri prvej rekonštrukcii znižujú, čo môže znamenať slabšiu relaxáciu povrchovej roviny, pri druhej rekonštrukcii naopak odchýlky rastú.



Graf 5.8: Polárny scan XPD v smere [-1-12].



Graf 5.9: Polárny scan XPD v smere [-211].

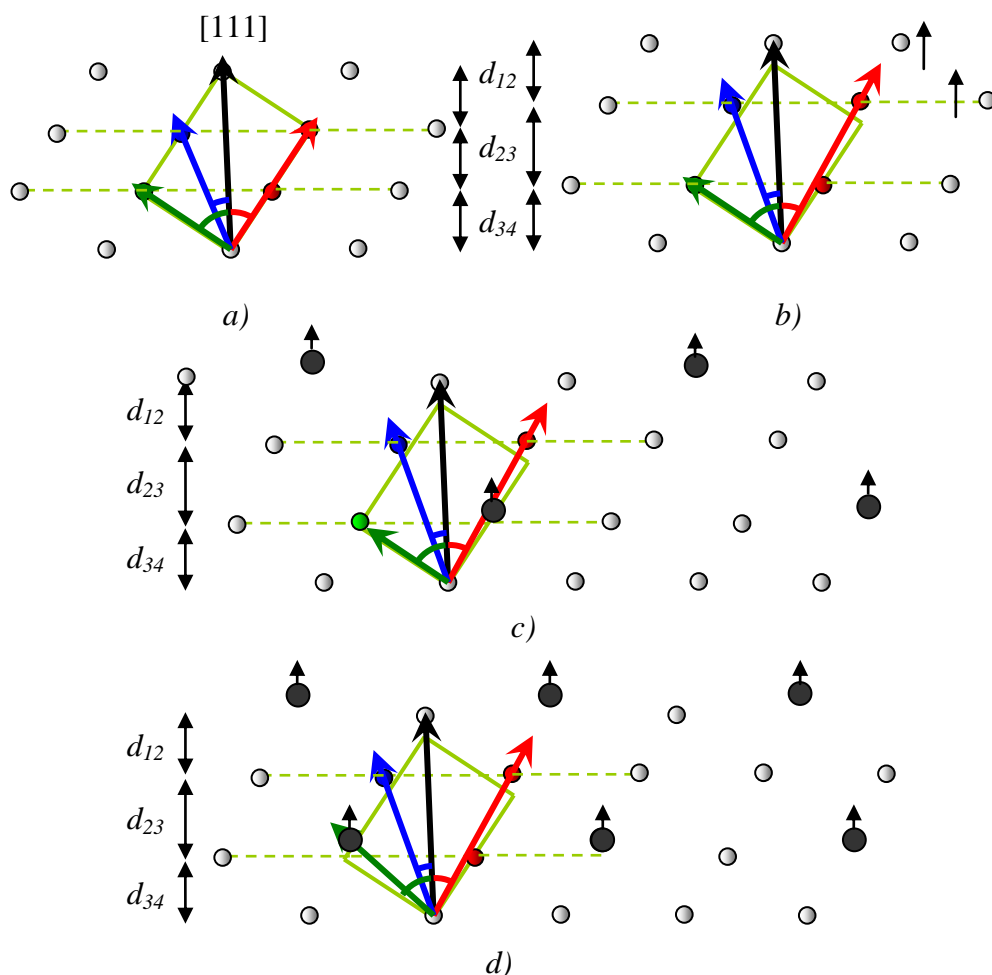
XPD difraktogramy pre jednotlivé rekonštrukcie sú robené súčasne pre signál Sn aj Pd. Preto posun stôp, ako aj posun na Grafe 5.8 a 5.9, z Pd a Sn nie je daný experimentálnou chybou. Relaxáciu povrchových vrstiev popisuje Tabuľka 5.10b v percentách a Tabuľka 5.10c v ångströmoch. Hodnoty sú určené podľa vzorca (13).

stopa	"1"	"2"	"3"	"4"	"5"
φ_D [°]	19,5	35,2	54,7	35,3	60,5
<i>a) $\Delta\varphi$ [°] ($\varphi - \varphi_D$)</i>					
Pd	-0,2	-1,8	0,1	-2,7	0,2
Pd ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	-0,3	-1,3	-0,3	-2,3	-1,5
Sn ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	-1	-2,3	-1	-3,4	-2,1
Pd 2x2	-0,2	-1,8	-1,1	-2,94	-1,5
Sn 2x2	-0,9	-3,2	-1,2	-3,1	-3,9
<i>b) ΔD [%]</i>					
Pd	1,12	6,98	-0,37	10,71	-0,81
Pd ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	1,69	4,98	1,11	9,03	6,19
Sn ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	5,83	9,04	3,74	13,75	8,73
Pd 2x2	1,12	6,98	4,12	11,74	6,19
Sn 2x2	5,22	12,89	4,50	12,43	16,53
<i>c) ΔD [Å]</i>					
Pd	0,03	0,16	-0,01	0,24	-0,02
Pd ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	0,04	0,11	0,02	0,20	0,14
Sn ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	0,13	0,20	0,08	0,31	0,20
Pd 2x2	0,03	0,16	0,09	0,26	0,14
Sn 2x2	0,12	0,29	0,10	0,28	0,37

Tabuľka 5.10: Odchýlky od ideálnej mriežky FCC.

Pre druhú rekonštrukciu sú spektrá XPD viditeľne posunuté, no rozdiel medzi stopami „1“ a „2“ je pri signále z atómov Pd rovnaký ako pri čistom paládiu. V Tabuľke 5.9 sú preto použité hodnoty polárnych uhlov zmenšené o $2,2^\circ$. Odchýlka vypočítaná zo stôp 3 a 4 sa rovná relaxácii prvej roviny. Odchýlka od stopy 1 a 5 je rovná súčtu odchýlky prvej a druhej podpovrchovej vrstvy. Stopa 2 odpovedá difrakcii z tretej vrstvy.

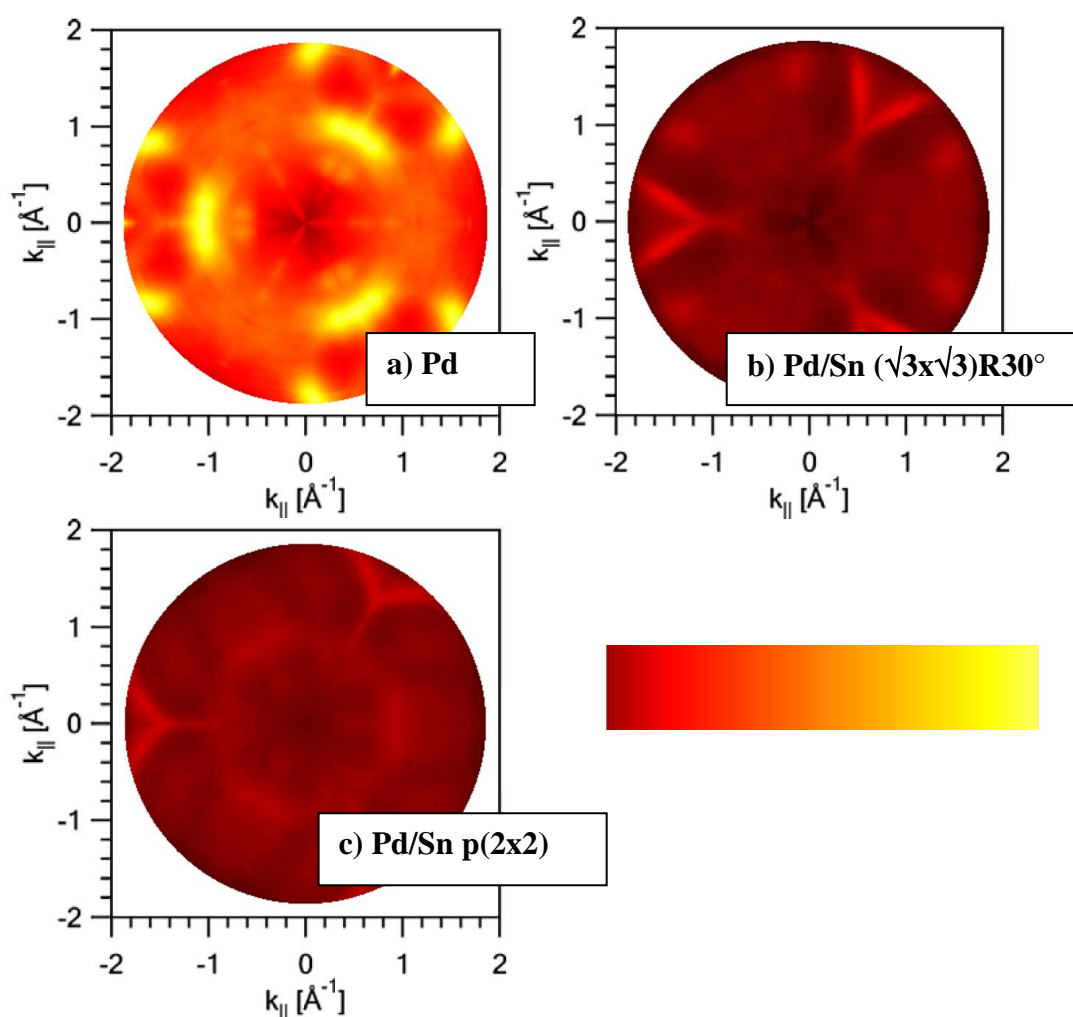
Na Obrázku 5.11 sú znázornené rezy FCC pre modely usporiadania čistého paládia a jeho rekonštrukcií s cínom. Výsledky sú zaťažené veľkou chybou danou neistotou v kolmosti povrchu k analyzátoru, jeho energetickým rozlíšením a určením azimutu. Zmeny jednotlivých rovín sú menšie ako odchýlka. Jedine pre medzirovinnú vzdialenosť d_{23} môžeme s istotou tvrdiť, že existuje. Po naparení cínu neboli sledované zmeny XPD z paládia.



Obrázok 5.11: Modely kryštalických mriežok. Smer napravo (resp. naľavo) je ekvivalentný smeru $[-211]$ (resp. $[-1-12]$). Rez a) ideálnou FCC mriežkou, b) modelom monokryštálu Pd s relaxáciami podpovrchových rovín, c) modelom štruktúry $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ SnPd (111) s relaxáciou a d) modelom druhej rekonštrukcie p(2x2) SnPd (111). Svetlé body sú stredy atómov Pd, tmavé Sn.

Výraznejšie efekty ako pri posune stôp paládia vykazovali po naparení stopy z atómov cínu. Výchylka je ešte väčšia. Pravdepodobne kvôli svojej veľkosti (majú o 5% väčší polomer ako atómy paládia) vyliezajú atómy cínu z rovín smerom k povrchu. Výchylky z druhej rekonštrukcie sú výrazne odlišné. Nie je to dané relaxáciou, pretože relatívne zmeny stôp sú rovnaké ako pri prvej rekonštrukcii. Zmena je spôsobená zmenou polohy vzorky.

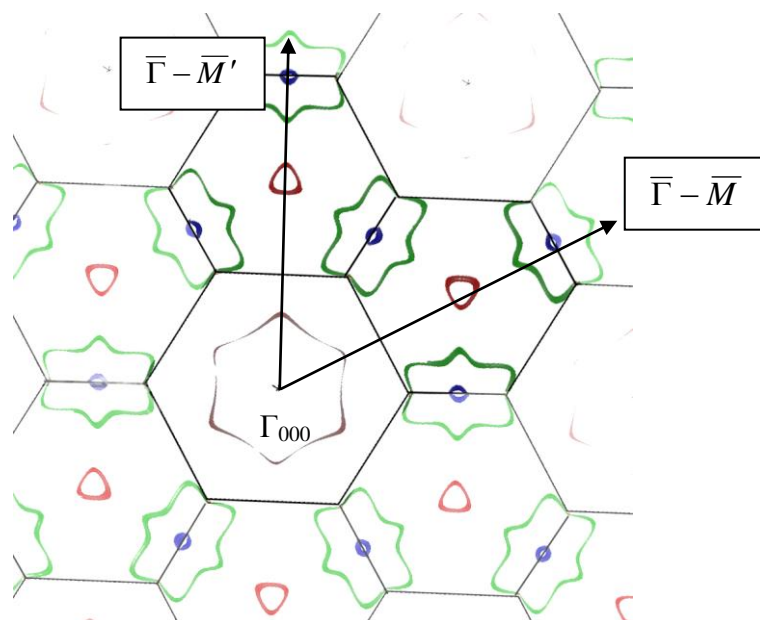
5.4 ARUPS (Fermiho plochy)



Obrázok 5.12: Fermiho plochy a) z čistého paládia Pd (111), b) z rekonštrukcie (111) Pd/Sn $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^{\circ}$ a c) rekonštrukcie (111) Pd/Sn $p(2\times 2)$ sú vynesené v rovnakej intenzitnej škále.

Zobrazenie fermiho plochy metódou ARUPS so sebou nesie niekoľko komplikácií. Porovnávaním s teoretickými modelmi v závislosti na materiáli

odmeraná fermiho plocha odzrkadľuje počiatkové alebo koncové stavy excitovaných elektrónov. Meranie sa robilo principiálne rovnako ako meranie XPD difraktogramov, a to premeriavaním úzkeho energetického intervalu väzbových energií $(-0,1; 0,5) eV$ cez azimut v rozsahu 80° s krokom 2° pre polárny uhol od normály až po 70° s rovnakým krokom 2° . Do polárneho grafu sa napokon vyniesol obrazec tvorený šiestimi 60° výsekmami ohraničenými smermi ekvivalentnými s $[-211]$ a $[-1-12]$. Intenzita v každom bode je daná integrálom intenzity fotoelektrónov okolo fermiho hladiny v intervale so šírkou $0,1 eV$. Osi polárneho grafu sú preškáľované na jednotky \AA^{-1} veľkosti zložky vlnového vektoru rovnobežnej s povrchom podľa vzťahu (8). Fermiho plocha paládia na Obrázku 5.12a pripomína koncové stavy – prienik kružnice voľného elektrónu s fermiho plochou v recipročnom priestore, ktorý zobrazuje modelový Obrázok 2.2. Prienik by mal nastať v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ tesne pred hranicou 1. BZ. Na Obrázku 5.12a môžeme pozorovať nárast intenzity v danom bode (naľavo smeruje $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, napravo $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$), v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ v hodnote pre $1,32 \text{\AA}^{-1}$. Obrázok 5.13 zobrazuje rez recipročným priestorom paládia rovinou (111) s vyznačeným prienikom s fermiho plochou. Pravidelné šesťuholníky majú hranu s dĺžkou $1,21 \text{\AA}^{-1}$.

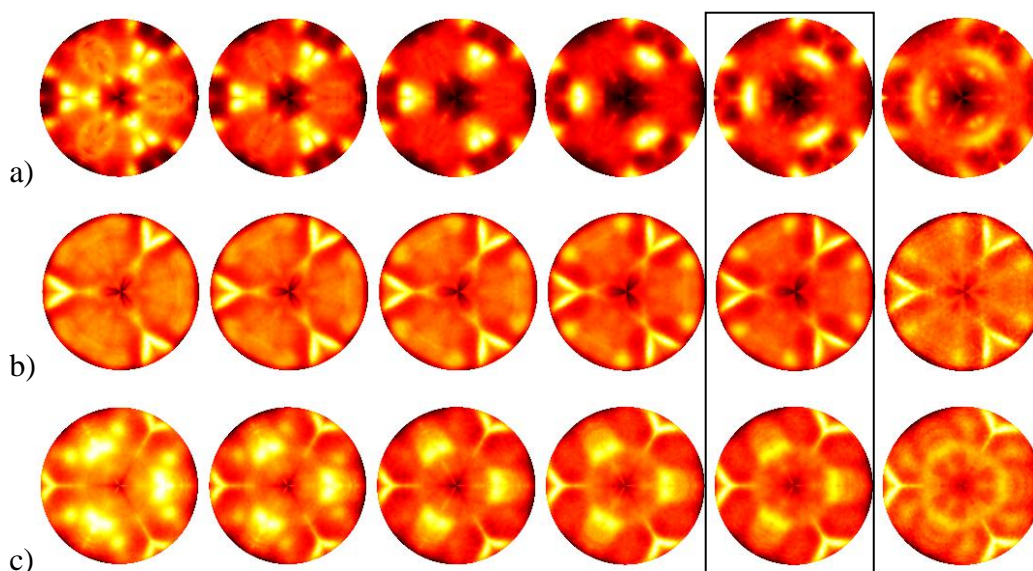


Obrázok 5.13: Rovina (111) recipročnej mriežky paládia s 1. BZ a fermiho plochou.

Fermiho plocha sa zhoduje s publikovanými experimentálne odmeranými FS [7] pre Pd(111). Najintenzívnejšie body na fermiho ploche odpovedajú miestam, kde

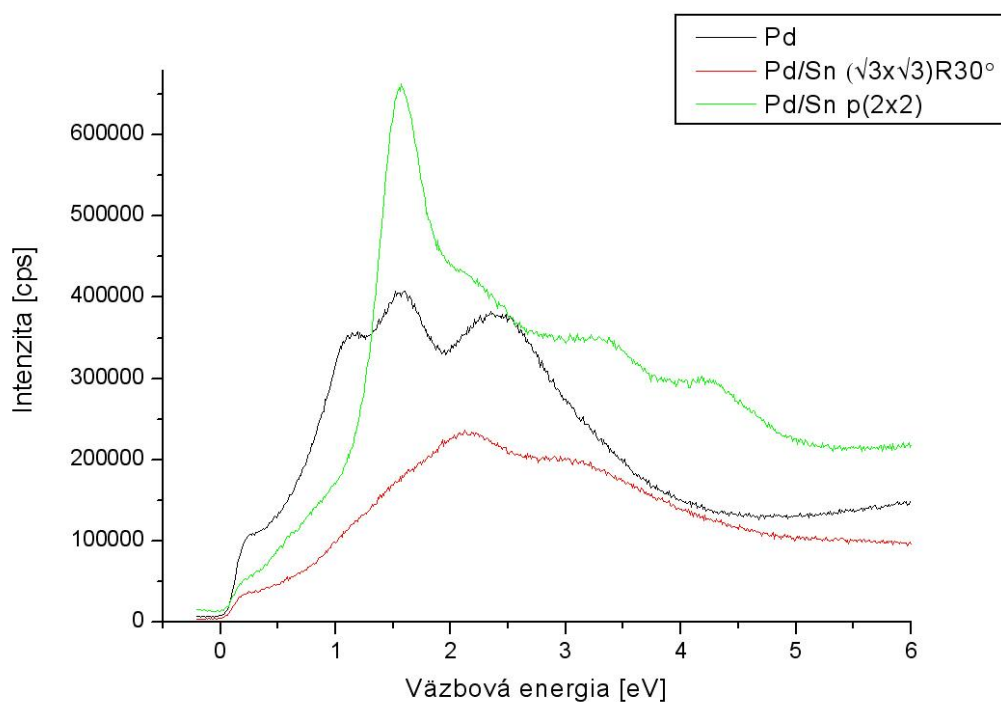
valenčný d -pás paládia pretína fermiho plochu. Obrázok 5.12b a 5.12c zobrazuje zmenu fermiho plochy po naparení cínu. S pribúdajúcim množstvom cínu klesá celková intenzita fermiho plochy. Zmenšuje sa počet obsadených stavov v okolí fermiho hladiny.

Výstupná práca paládia bola určená pomocou vzorca (1) s budiacim žiarením He I s energiou $21,21\text{ eV}$ ako $\Phi_{Pd} = 5,3 \pm 0,2\text{ eV}$. Podobne bola určená výstupná práca bimetalickej substitučnej zlúčeniny Pd/Sn ako $\Phi_{PdSn} = 5,45 \pm 0,2\text{ eV}$ pre prvú rekonštrukciu $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111) a $\Phi_{PdSn} = 5,45 \pm 0,2\text{ eV}$ pre rekonštrukciu druhú $p(2 \times 2)$ Sn/Pd (111). Tieto hodnoty boli použité pri vizualizácii dát. So vzrastajúcim uhlom detekcie fotoelektrónov klesá ich intenzita. Fermiho plochy zobrazené na Obrázku 5.12 sú intenzitne upravované, hodnoty sú násobené 1,5 mocninou \cos uhla. Zobrazením ostatných izoenergetických plôch pre väzbové energie môžeme pozorovať dynamické zmeny hustoty obsadených stavov pod Fermiho hladinou. Zmeny vymiznú po naparení cínu. Môže to znamenať, že pásy v pásovej štruktúre Pd/Sn majú minimálne zmeny (intenzitné a zakrivenia). Na Obrázku 5.14 sú zobrazené sady izoenergetických plôch čistého paládia a oboch rekonštrukcií s cínom. Plochy majú upravovaný kontrast na zobrazenie detailov.



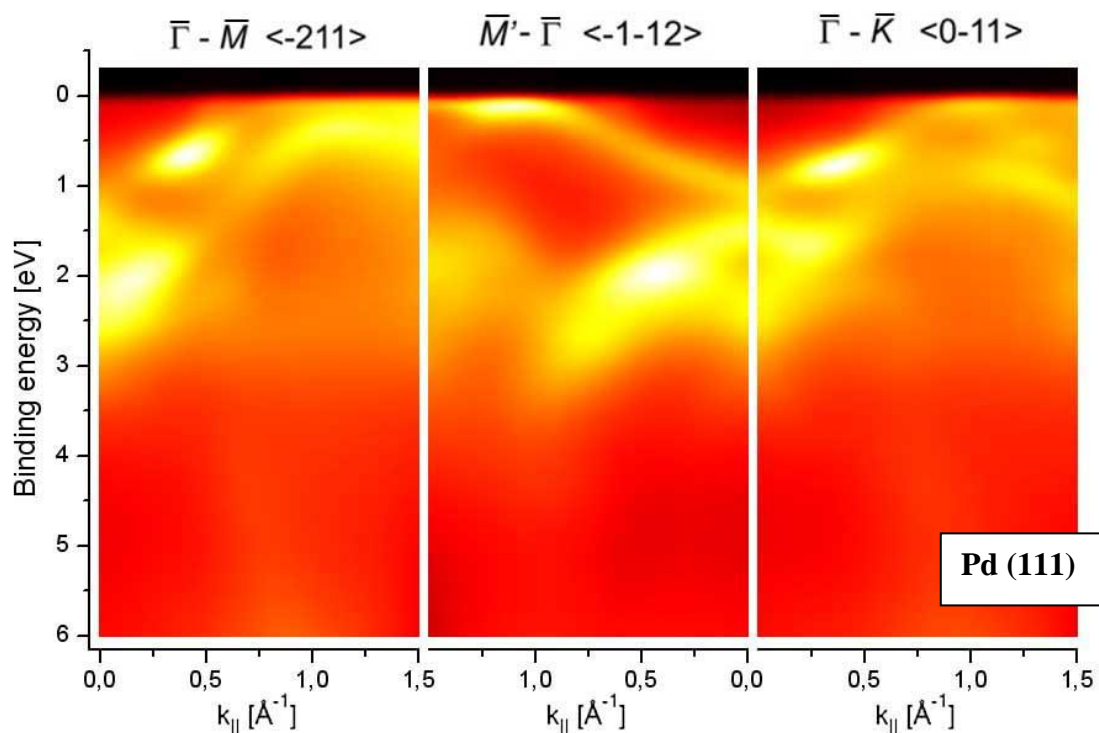
Obrázok 5.14: Izoenergetické plochy a) Pd, b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111), c) $p(2 \times 2)$ Sn/Pd (111), pre väzbové energie (zľava doprava) od $-0,4\text{ eV}$ po $0,1\text{ eV}$ s krokom $0,1\text{ eV}$. V rámečku je zvýraznená FS.

Na grafe 5.15 môžeme vidieť valenčný pás pre paládium a jeho rekonštrukcie s cínom získaný metódou UPS. Paládium je prechodový prvok, ktorého valenčný pás tvoria iba $4d$ elektróny. Fermiho hladina pretína tento pás. Pri prvej rekonštrukcii (červená čiara v grafe) sledujeme zníženie intenzity a posun maxim k nižším väzbovým energiám približne o $0,5$ eV. Pri druhej rekonštrukcii sú zmeny ešte výraznejšie. Na hodnote väzbovej energie $1,57$ eV sa objavuje vysoko intenzívny pík. Tento pík naznačuje existenciu úzkeho rovného pásu.



Graf 5.15: Valenčný pás paládia a jeho povrchových rekonštrukcií s cínom.

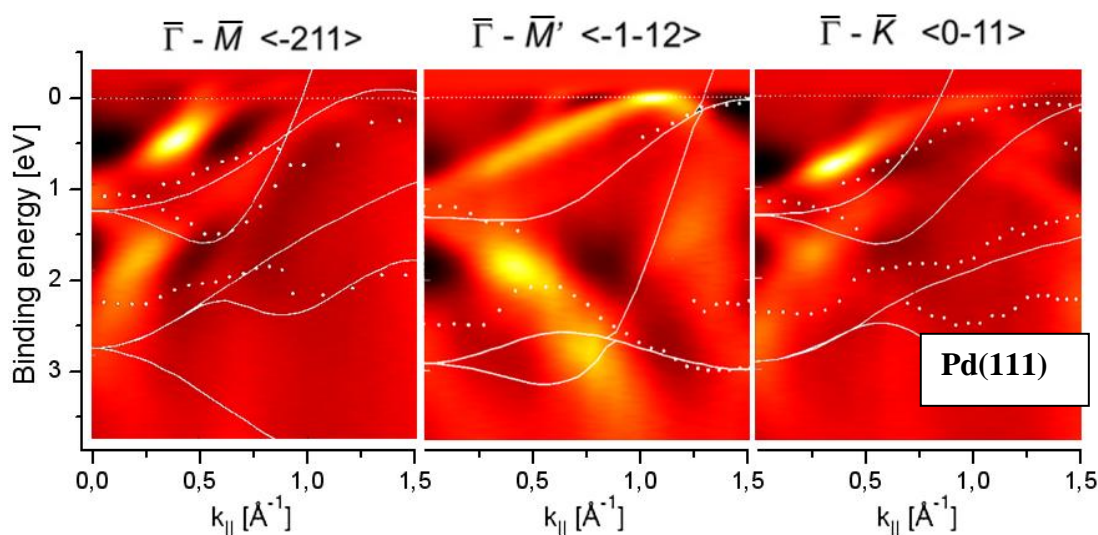
5.5 ARUPS (Polárne scany)



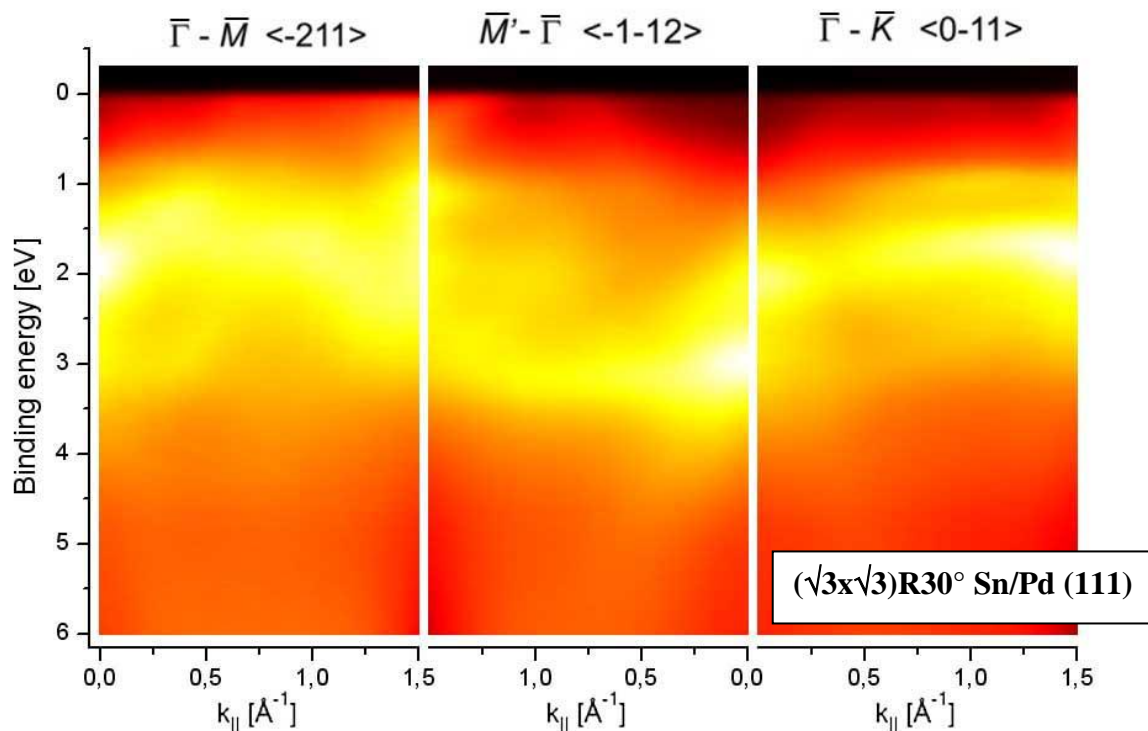
Obrázok 5.16: Valenčný pás Pd(111) v hlavných smeroch povrchovej 1.BZ.

Obrázok 5.16 zobrazuje dáta odmerané v hlavných smeroch povrchovej 1.BZ pre rovinu (111). Vodorovná os je preškálovaná na jednotky \AA^{-1} veľkosti zložky vlnového vektora rovnobežnej s povrchom podľa vzťahu (7). Obrázky majú zmenenú svetlosť na zviditeľnenie detailov. Intenzita je vynesená vo farebnom spektre podobne ako Fermiho plochy v predchádzajúcej podkapitole. Čierna farba korešponduje s minimálnou, biela s maximálnou intenzitou. Podobne ako pri zobrazení fermiho plochy aj pri polárnych scanoch nastáva vyhasínanie spektier dôsledkom poklesu počtu detegovaných elektrónov pre väčšie polárne uhly. Spektrá sú preto normované na integrál z ich intenzity. Pre smery zo stredu BZ do stredov jej hrán $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ a $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$ končí 1. BZ na hodnote $1,32 \text{\AA}^{-1}$, pre smer k vrcholu $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ na hodnote $1,52 \text{\AA}^{-1}$. Na Obrázku 5.17 je porovnanie získaných dát s výsledkami z práce [17]. Neprerušovaná čiara je výpočet pásovej štruktúry metódou LDA (local-density-functional approximation). Body znázorňujú ich experimentálne výsledky. Intenzita je vynesená vo farebnej škále. Obrázky sú upravované, na odmerané dáta sa aplikoval horizontálny vysokofrekvenčný filter na zvýraznenie pásov a zmena kontrastu na zviditeľnenie detailov. Najlepšia zhoda s teoretickým výpočtom je pri smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$.

Odmeraný pás kopíruje teoreticky vypočítaný a na hranici 1. BZ pretína fermiho hladinu. To potvrdzuje aj fermiho plocha na Obrázku 5.12a, kde sa v danom mieste nachádza maximum intenzity. Vo všeobecnosti môžeme tvrdiť, že nami určené pásy sa viac zhodujú s výsledkami z [17] ako s ich teoretickým výpočtom. Podobne, ako v spomínanej práci, aj naše pásy sú rovnejšie a posunuté k nižším väzbovým energiám.

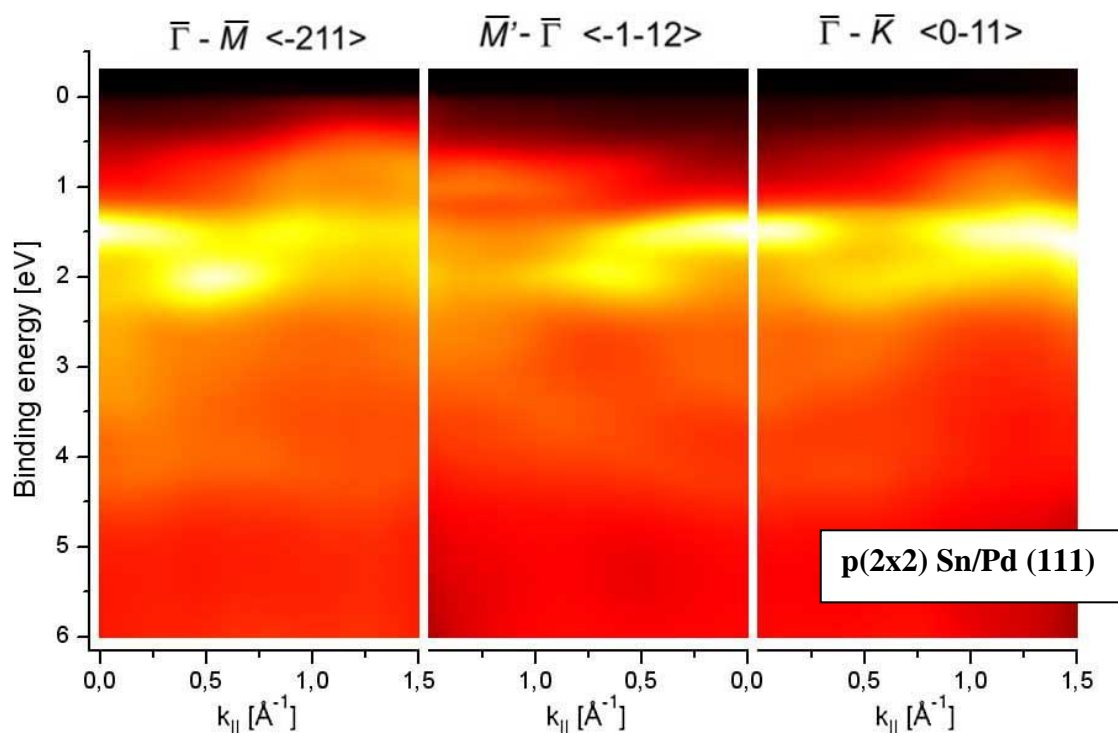


Obrázok 5.17: Valenčný pás Pd (111) v hlavných smeroch povrchovej 1.BZ preložený teoretickým výpočtom pásovej štruktúry Pd pozdĺž ekvivalentných smerov prevzatým z práce [17].



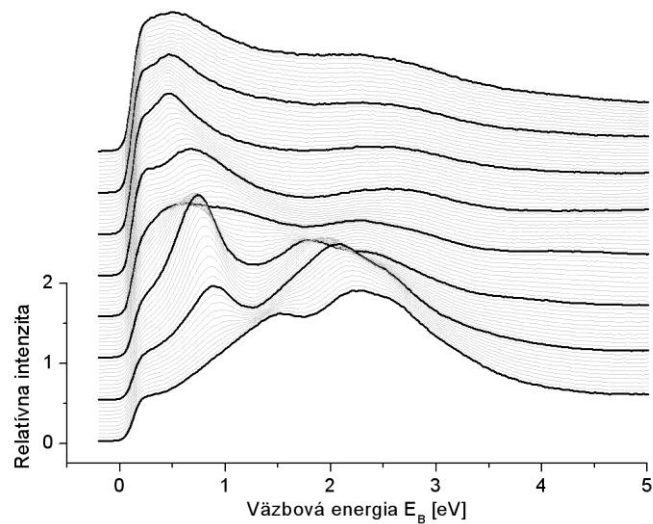
Obrázok 5.18: Valenčný pás $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111) v hlavných smeroch povrchovej 1.BZ.

Zmeny pásovej štruktúry po naparení cínu zobrazuje Obrázok 5.18 a 5.19 pre rekonštrukcie ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Sn/Pd (111) a p(2x2) Sn/Pd (111). Na prvom obrázku je znateľný pokles intenzity (hustoty obsadených stavov) v okolí fermiho hladiny (pre väzbovú energiu rovnú nule). Pásky sa posúvajú k nižším väzbovým energiám a znižuje sa ich zakrivenie. Maximum vo valenčnom páse paládia tesne pod fermiho hladinou v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ na hranici 1.BZ pri rekonštrukcii s cínom úplne zaniká. Môžeme pozorovať rozmazanie pásov. Maximálna intenzita je približne polovičná oproti intenzite maxim valenčného pásu čistého paládia. Pri druhej rekonštrukcii sa pre väzbovú energiu 1,5 – 2 eV vytvorí takmer rovnobežný výrazný pás. Tento efekt sa zhoduje s Grafom 5.15, kde pre rovnaké väzbové energie existuje najvýraznejší pík. Pásky druhej rekonštrukcie sú centralizované. V smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ sa maximá viditeľné na Obrázku 5.17 posúvajú o 1 eV nižšie. Body s najväčšou hustotou obsadených stavov sa posúvajú smerom k vyšším väzbovým energiám.

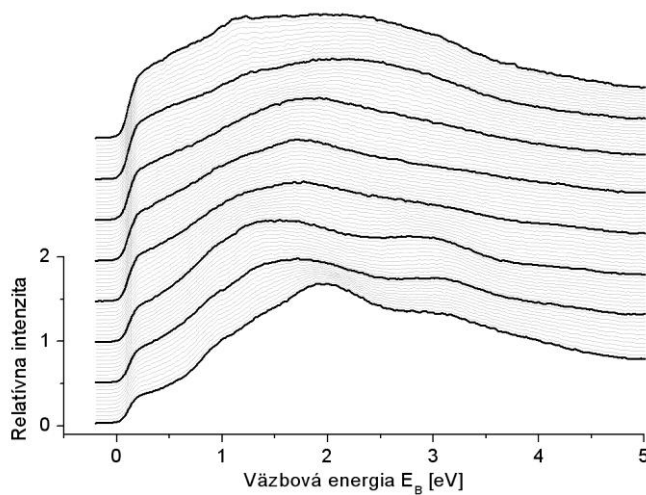


Obrázok 5.19: Valenčný pás p(2x2) Sn/Pd (111) v hlavných smeroch povrchovej 1.BZ.

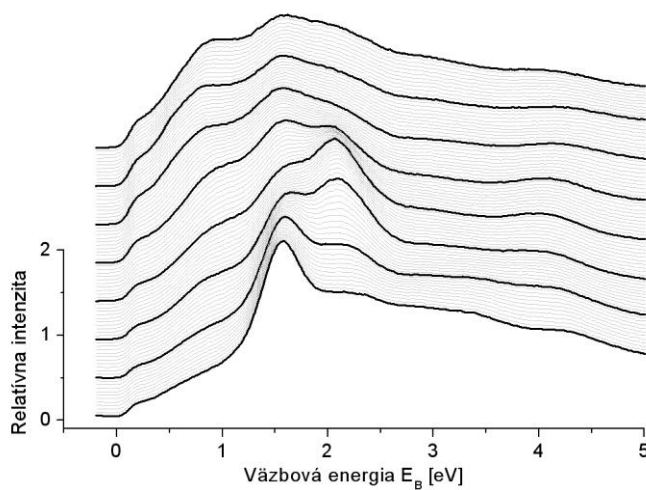
Obrázky 5.20 až 5.28 zobrazujú odmerané dáta metódou ARUPS pozdĺž význačných smerov v brillouinovej zóne. Polárny uhol je prepočítaný na zložku vlnového vektora rovnobežnú s povrchom (rozdiel zvýraznených čiar je $0,2 \text{ \AA}^{-1}$). Dáta sú normované, tzn. každé spektrum energie je vydelené jeho integrálom. Oproti farebnej intenzitnej škále môžeme pozorovať pásky bez skreslenia a bez úprav kontrastu a jas.



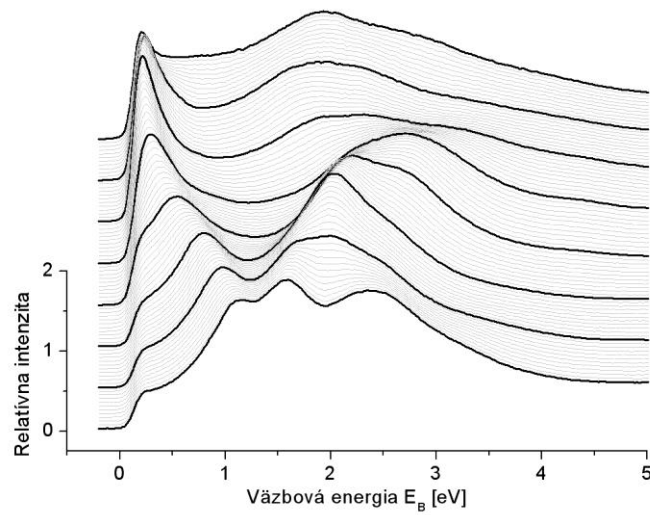
Graf 5.20: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ pre Pd (111).



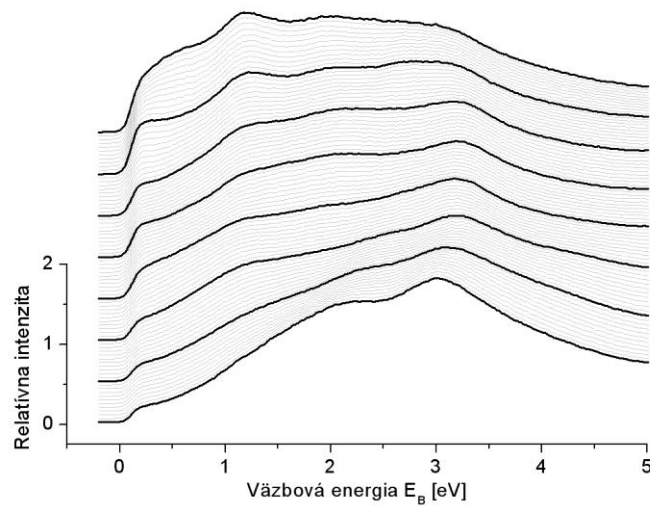
Graf 5.21: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ pre $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111).



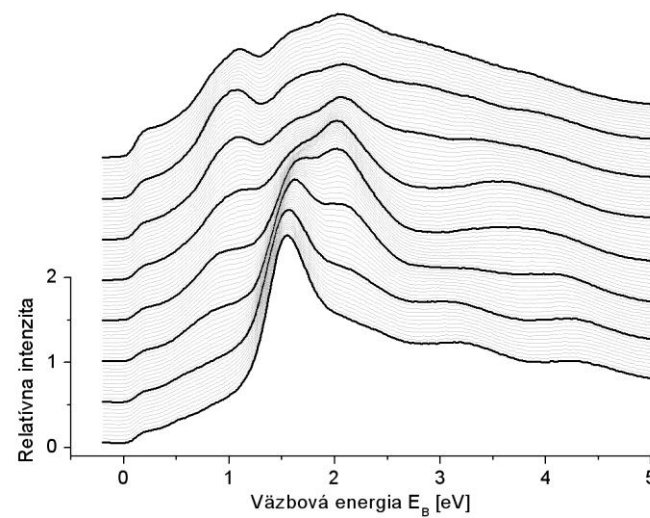
Graf 5.22: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ pre p(2x2) Sn/Pd (111).



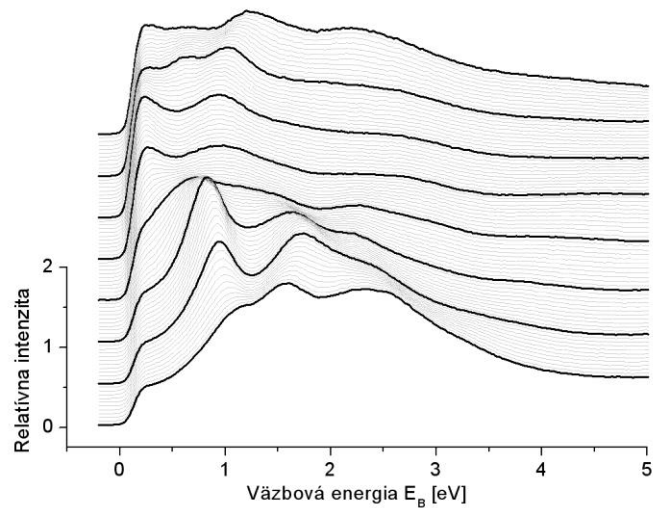
Graf 5.23: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$ pre Pd (111).



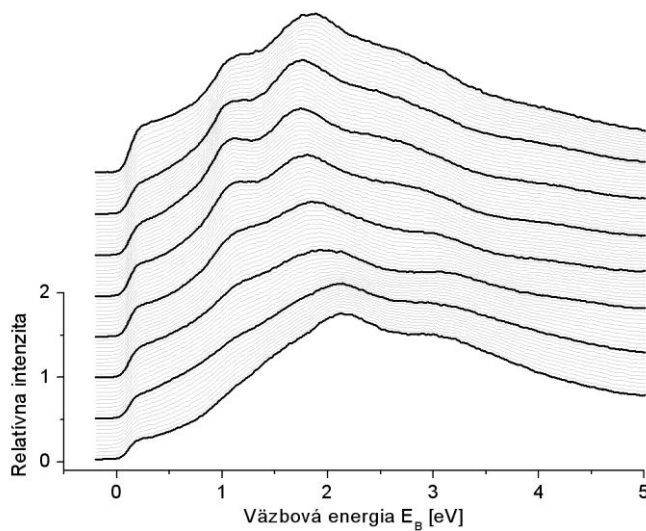
Graf 5.24: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne smer $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$ pre $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111).



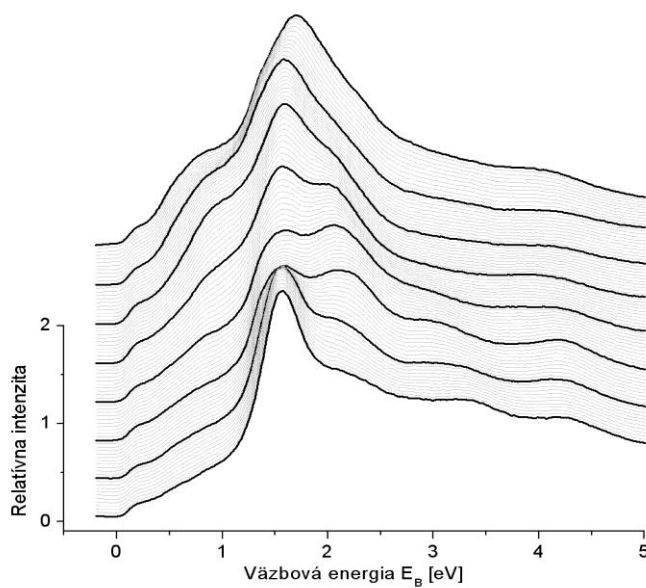
Graf 5.25: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$ pre p(2x2) Sn/Pd (111).



Graf 5.26: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ pre Pd (111).

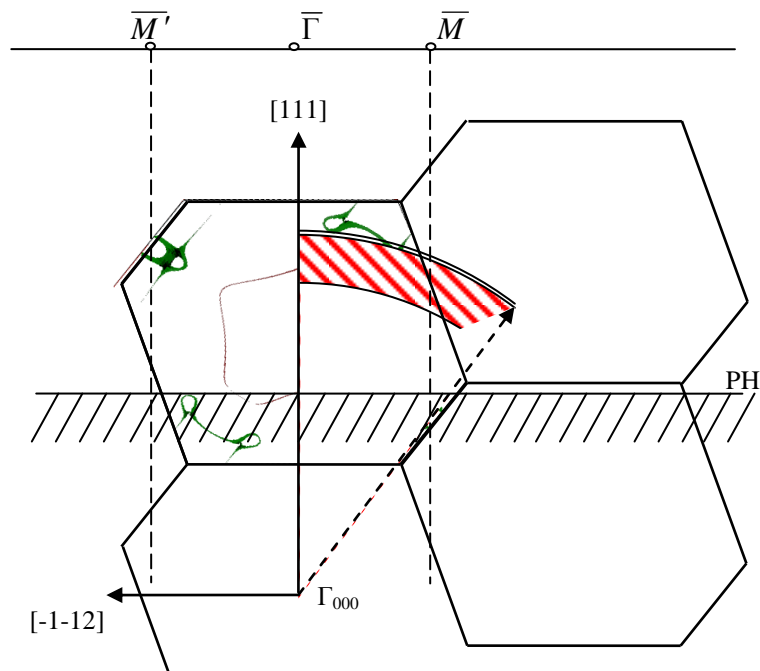


Graf 5.27: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ pre $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Pd (111).



Graf 5.28: Disperzia v povrchovej brillouinovej zóne v smere $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ pre p(2x2) Sn/Pd (111).

Na Obrázku 5.29 je znázornená rovina $[1-10]$ recipročného priestoru. Polárnemu scanu $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ odpovedajú body recipročného priestoru v červeno vyšrafovanej časti. Zmenou polárneho uhla sa súčasne mení veľkosť zložky vlnového vektora detegovaného elektrónu v koncovom stave rovnobežnej s povrchom s normálou $[111]$. Treba podotknúť, že s rastúcou väzbovou energiou sa znižuje veľkosť vlnového vektora finálneho stavu. S meniacim sa polomerom výseku sa mení aj izoenergetická plocha, ktorej prienik dostávame. So zmenou väzbovej energie sa preto súvislo mení aj bod v recipročnom priestore.



Obrázok 5.29: Rez recipročným priestorom FCC štruktúry s normálou v smere $[1-10]$.

Ak by sme takúto plochu zakreslili v trojrozmernom priestore, kde by dve osi boli kolmá a rovnobežná zložka vlnového vektora elektrónu na povrch na Obrázku 5.29 a tretia os by bola väzbová energia, vyšrafovaná časť by tvar prieniku paraboloidu s týmto priestorom (os paraboloidu rovnobežná s osou energetickou) hore a dole ohraničená oblúkom maximálnej a minimálnej väzbovej energie a smerami detekcie na jednej strane kolmo na povrch, na strane druhej uhlom 70° od normály. Celá vec je zložitá a zaslúžila by si širšiu diskusiu nad rámec tejto práce.

Kapitola 6

Diskusia

Výsledky získané metódou XPD a LEED potvrdzujú FCC štruktúru paládia. Signál je zhodný so signálom z plošne centrovanej kubickej mriežky s normálou v smere [111]. Posunutie hlavných stôp potvrdzuje predpoklad o relaxáciách povrchových rovín [21] [22] indukovaných prítomnosťou vodíka. Z veľkosti posunu stôp sme určili relaxáciu prvých dvoch vrstiev ako $d_{23} = (5 \pm 3)\%$ oproti objemovej medzirovinej vzdialenosti. Táto hodnota sa v rámci odhadnutej chyby zhoduje s hodnotou v [21]. Chybu merania zvyšuje neistota v orientácii kryštálu. Táto neistota by sa dala odstrániť polárnym scanom cez celý uhol v jednom meraní od -70° do 70° (ekvivalent smeru $\bar{M}' - \bar{\Gamma} - \bar{M}$ v 1. BZ). Deponovaním rôznych množstiev cínu sa vytvorili dve rekonštrukcie, čo potvrdili aj výsledky LEED. Výsledky získané metódou XPD ukázali, že Sn vytvára na povrchu Pd rekonštrukciu, ktorá sa nachádza aj v podpovrchových vrstvách. S existenciou Sn na povrchu poklesne XPD signál paládia, čo znamená, že cín sa adsorbuje najmä na povrchu. XPD signál cínu vykazuje FCC štruktúru, znamená to, že na povrchu vzniká bimetalická zliatina a atómy cínu nahrádzajú atómy paládia v ich substitučných polohách. Prerozdelenie intenzity jednotlivých stôp na XPD difraktograme cínu, keď najvýraznejšie sú stopy odpovedajúce difrakcii na atómoch v prvej a druhej podpovrchovej vrstve a zároveň absencia difrakčných stôp z kryštálových rovín z objemu naznačuje, že cín je iba v niekoľkých podpovrchových vrstvách.

Elektrónová štruktúra paládia vyšetovaná metódou ARUPS potvrdzuje, že Fermiho hladina pretína valenčný pás. Na Fermiho ploche sa nachádzajú maximá tesne pred hranicou 1. BZ v smeroch $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ a za hranicou v smeroch $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, čo sa zhoduje s umiestnením maxim na Fermiho ploche určenej z teoretických výpočtov pásovej štruktúry. To čo vidíme na obrázkoch 5.12 je jednak Fermiho plocha 2D povrchovej štruktúry a zároveň objemovej. Informačná hĺbka metódy neobsahuje striktnie iba povrchovú vrstvu, ale aj niekoľko vrstiev pod ňou. To má za následok, že sa nám miešajú. Pásová štruktúra sa celkom nezhoduje s teoreticky určenou objemovou disperziou. Podobne ako v práci [17], výsledky ktorej sme porovnávali, aj nami odmerané pásy sú strmšie, rovnejšie, zakrivenie je menšie. Pásy pretínajú FS

v bodoch pre menšie hodnoty k_{\parallel} . Môže to byť následkom existencie povrchových stavov, ale aj experimentálnym usporiadaním alebo nepresnosťami v nastavení a natočení vzorky. Po naparení cínu nastávajú výrazné zmeny v pásovej štruktúre. Fermiho plocha stratí na intenzite, maximá miznú, a oproti FS čistého paládia majú na FS rekonštrukcie Pd/Sn približne 5x menšiu intenzitu. Odmeranie pásovej štruktúry vo význačných smeroch brillouinovej zóny potvrdzuje drastický pokles hustoty obsadených stavov v okolí Fermiho hladiny. Pásky sa narovnávajú a posúvajú k nižším väzbovým energiám. Pre rekonštrukciu $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ} \text{ Sn/Pd } (111)$ sa v smere $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ sa namiesto pásu, ktorý pretínal FS Pd, objavuje pás celý pod Fermiho hladinou. Bod ohybu, v ktorom má najnižšiu väzbovú energiu je posunutý smerom dovnútra 1. BZ. Pásky sú rozmazané, bez výrazných intenzitných maxím. Pri druhej rekonštrukcii, $p(2 \times 2) \text{ Sn/Pd } (111)$, sú priemery pásov do roviny povrchu vo všetkých smeroch rovnobežné, úzko centralizované, s maximami na väzbových energiách 1,5 a 2 eV.

Kapitola 7

Záver

V tejto práci sme vyšetrovali bimetalický systém Pd/Sn metódami LEED, XPD, XPS a ARUPS. Určili sme relaxáciu povrchových rovín. Zistilo sa, že cín tvorí s paládiom substitučnú zliatinu, jeho atómy nahrádzajú atómy paládia v jeho kryštálovej mriežke. Experimentálne sme overili pásovú štruktúru paládia pozdĺž význačných smerov v 1.BZ - $\bar{\Gamma}-\bar{K}$, $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ a $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$, ktoré odpovedajú priemetom rovín ΓLWK , ΓLUX a ΓLKU v objemovej brillouinovej zóne do roviny (111) a určili sme zmeny v tejto štruktúre pre bimetalické zlúčeniny s cínom. Určili sme hodnotu výstupnej práce pre paládium a taktiež pre jeho rekonštrukcie s cínom. Vykonalí sme porovnanie fermiho plochy s teoreticky určeným priemetom do roviny (111). Spracovaním dát sme mali možnosť overiť, že pridaním cínu na povrch paládia zrezaný v rovine (111), možno pozorovať pokles hustoty obsadených stavov v okolí fermiho hladiny. Silná chemická interakcia medzi atómami cínu a paládia, má za následok tento pokles, čo oslabuje väzbu CO na povrch. Pásovú štruktúru Pd sme porovnali s pásovou štruktúrou Pd určenou pomocou LDA.

Táto práca overila správnosť predpokladov. V prvých kapitolách pojednáva o metódach XPD a ARUPS, kde sa ich snaží primerane vyložiť, osvetľuje niektoré detaily použitých metód a podáva návrh na zlepšenie.

Literatúra

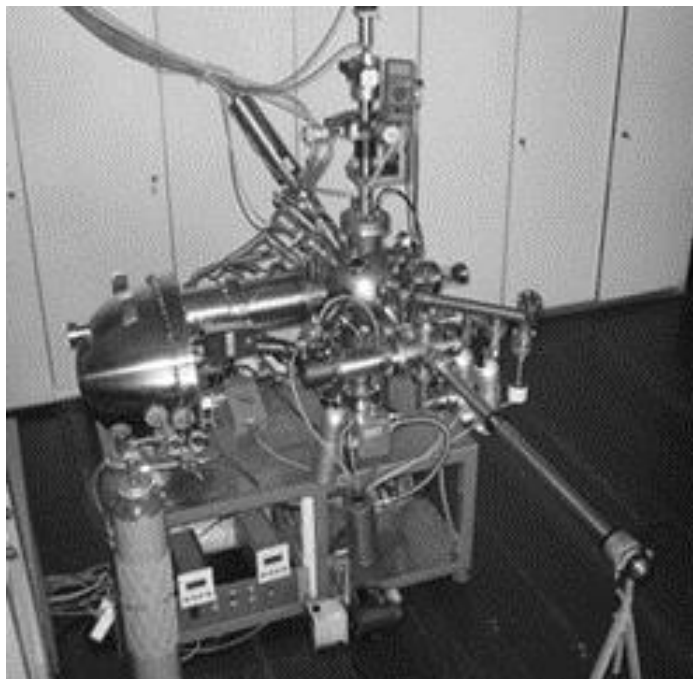
- [1] Lee A. F., Baddeley Ch. J. (1997): Structure-reactivity correlations in the catalytic coupling of ethyne over novel bimetallic Pd/Sn catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 101, 2707-2805
- [2] Skála T., Veltruská K. (2007): Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd-Sn films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 253, 5400-5403
- [3] Lee A. F., Lambert R. M. (1997): Structural and electronic properties of Sn overlayers and Pd/Sn surface alloys on Pd(111). *Surface Science* 373, 195-209
- [4] Skála T., Veltruská K. (2004): Redox process of Pd-SnO₂ system. *Surface Science* 566-568, 1217-1221
- [5] Tsud N., Skála T. (2005): Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110). *Surface Science* 595, 138-150
- [6] Dye D. H., Campbell S.A. (1981): Fermi surface and many-body enhancement in Pd. *Physical review B*, Vol. 23, Num. 2
- [7] Matolín V., Libra J. (2007): Fermi surface and band mapping of the cerium/palladium surface alloy. *Surface Science* 601, 4058–4062
- [8] Aebi P., Kreutz T.J. (1996): *k*-Space mapping of majority and minority bands on the Fermi surface of nickel below and above the Curie temperature. *Physical review letters*, Vol. 76, Num. 7, 1150-1153
- [9] Greber T., Raetz O. (1997): A photoelectron spectrometer for *k*-space mapping above the Fermi level. *Rev. Sci. Instrum.* 68 (12), 4549-4554

- [10] Aebi P., Fasel R. (1998): Angle-scanned photoemission: Fermi surface mapping and structural determination. *Surface science* 402-404, 614-622
- [11] Reinert F., Hüfner S. (2007): Photoemission Spectroscopy with Very High Energy Resolution: Studying the Influence of Electronic Correlations on the Millielectronvolt Scale. *Lect. Notes Phys.* 715, 13–53
- [12] Eckertová, L. (1982): *Metódy analýzy povrchů*, MFF UK, Praha
- [13] Hüfner S. (1995): *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin
- [14] Venables J. A. (2001): *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, Cambridge
- [15] Einstein A. (1905): Generation and conversion of light with regard to a heuristic point of view. *Ann. Physik* 17(1), 132–148
- [16] Libra J. (2007): *Dizertační práce: Studium bimetalických systémů metodami úhlově rozlišené fotoel. spektroskopie*, Matematicko – fyzikální fakulta UK, Praha
- [17] Kang J.-C. (1997): Energy dispersions and bandwidth in Pd 4*d* photoemission spectra. *Physical review B* 56, 16
- [18] Hoesch M., Greber T. (2002): Spin-polarized Fermi surface mapping. *Journal of Electron Spec. and Rel. Phen.* 124, 263-279
- [19] Seah P., Dench W.A. (1979): Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interf. Anal.* 1, p. 2
- [20] Pira P. (2006): *Bakalárska práca: Štúdium štruktúry povrchov metódou LEED*, Matematicko – fyzikální fakulta UK, Praha

[21] Konvicka Ch., Jeanvoine Y. (2000): Surface and subsurface alloy formation of vanadium on Pd(111). Surface Science 463, 199–210

[22] Ohtani H., Van Hove M.A. (1987): LEED intensity analysis of the surface structures of Pd(111) and of CO adsorbed on Pd(111) in a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30$ arrangement. Surface Science 187, 372-386

Prílohy



Príloha 1: Vákuová aparatúra v budove MFF UK na Tróji.

Slovník slovensko - český

lúč – paprsek

recipročný - reciproký

spektrometria – spektroskopia (za slovenský ekvivalent používaný v odbornej literatúre sa v tejto práci výhradne používa slovo spektroskopia)

vzorka (ž.r.) – vzorek (m.r.)

pokojuv hmotnos – klidov hmotnost