

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta
Katedra fyziky povrchů a plazmatu



DISERTAČNÍ PRÁCE

Studium modelových katalytických systémů $\text{CeO}_x - \text{Pd}, \text{Sn}, \text{Au}$
metodou SRPES

RNDr. Michal Škoda

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

Praha 2010

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc., od něhož jsem měl možnost se mnohému naučit. Můj velký dík profesoru Matolínovi patří nejen za odborné vedení mé práce a za jeho cenné rady a připomínky k plánování experimentů, ke zpracování výsledků a za pomoc s jejich interpretací, ale též za pečlivé vedení celé pracovní skupiny povrchů, což mi umožnilo působit na špičkově vybavených pracovištích v Praze a v Terstu.

Rovněž děkuji svému konzultantovi RNDr. Ing. Tomášovi Skálovi, Ph.D. za jeho velmi pečlivý přístup, díky němuž jsem nyní bohatší o spoustu teoretických vědomostí i praktických zkušeností s experimentálním zařízením.

Můj dík patří též všem ostatním kolegyním a kolegům ze skupiny povrchů za jejich čas, ochotu a vřelý přístup při předávání cenných rad a sdílení jejich vědeckých i životních zkušeností. Jmenovitě bych zde chtěl zmínit RNDr. Kateřinu Veltruskou, CSc. a doc. RNDr. Václava Nehasila, Dr.

Experimentální část práce byla provedena na detašovaném pracovišti Katedry fyziky povrchů a plazmatu v laboratoři Material Science Beamline na Sincrotrone Elettra Trieste pod vedením školitele prof. RNDr. Vladimíra Matolína, DrSc. a konzultanta RNDr. Ing. Tomáše Skály, Ph.D., za materiální podpory výzkumných programů LC 06058 a MSM 0021620834 Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy, grantu č. 202/07/0782 Grantové agentury České republiky a grantu č. 55607 Grantové agentury Univerzity Karlovy.

Prohlášení

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

V Praze dne 24.6.2010

Obsah

Prohlášení	2
Obsah	3
Abstrakt	5
Abstract	6
Forma práce	7
Seznam použitých anglických zkratek	11
1. Úvod	13
2. Současný stav studované problematiky	16
2.1. Cer a jeho oxidy	16
2.2. Systém Ce(O _x)-Pd(111).....	17
2.3. Systém Sn-CeO ₂ /Cu(111).....	18
2.4. Systém Au-CeO ₂ /Cu(111).....	19
3. Cíl práce	21
4. Teoretický popis použitých experimentálních technik	23
4.1. Fotoelektronová spektroskopie (PES).....	23
4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	27
4.3. Fotoelektronová spektroskopie buzená synchrotronovým zářením (SRPES).....	28
4.4. Rezonanční fotoelektronová spektroskopie (RPES).....	29
4.5. Difrakce pomalých elektronů (LEED).....	35
5. Experimentální zařízení	36
5.1. Ultravakuová aparatura.....	36
5.2. Zařízení pro fotoelektronovou spektroskopii.....	38

5.3. Zařízení pro LEED	39
5.4. Iontové dělo	39
5.5. Napařovací zdroje.....	40
5.6. Upevnění, ohřev a chlazení vzorku	40
5.7. Napouštěcí systém plynů	40
6. Výsledky	41
6.1. Systém Ce(O _x)-Pd(111).....	41
Tab. 6.1.1 Přehled rezonančních píků pozorovaných metodou RPES pro systém <i>Ce(O_x)-Pd(111)</i>	56
6.2. Příprava tenkých spojitých epitaxních vrstev CeO ₂ (111) na povrchu Cu(111).....	56
6.3. Systém Sn-CeO ₂ /Cu(111).....	60
6.4. Systém Au-CeO ₂ /Cu(111).....	64
7. Závěr.....	74
Systém Ce(O _x)-Pd(111).....	74
Systém Sn-CeO ₂ /Cu(111).....	75
Systém Au-CeO ₂ /Cu(111).....	75
Summary	76
Literatura	78

Abstrakt

Název práce: *Studium modelových katalytických systémů CeO_x – Pd, Sn, Au metodou SRPES*

Autor: *RNDr. Michal Škoda*

Katedra: *Katedra fyziky povrchů a plazmatu*

Školitel: *Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.*
matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt:

Disertační práce se zabývá studiem modelových katalytických systémů $Ce(O_x)$ -Pd(111), Sn-CeO₂(111) a Au-CeO₂(111). Interakce kov-kov a kov-oxid jsou zkoumány metodou fotoelektronové spektroskopie (PES), především její modifikací rezonanční fotoelektronovou spektroskopií (RPES). Výsledky získané metodou RPES ukazují, že změna chemického stavu systému je doprovázena významnou modifikací pásové struktury atomů systému, která se projevuje výraznými změnami obzvláště ve valenčním pásu. Metoda RPES se ukázala být velmi mocným nástrojem ke studiu elektronové struktury valenčního pásu modelových katalytických systémů na bázi sloučenin ceru.

Klíčová slova: *XPS, SRPES, RPES, Pd, Sn, Au, Ce, oxid ceřičitý*

Abstract

Title: *Synchrotron Radiation PhotoElectron Study of CeO_x – Pd, Sn, Au Model Catalysts*

Author: *RNDr. Michal Škoda*

Department: *Department of Surface and Plasma Science*

Supervisor: *Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.*
matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract:

The doctoral thesis deals with study of model catalytic systems Ce(O_x)-Pd(111), Sn-CeO₂(111) and Au-CeO₂(111). The metal-metal and metal-oxide interactions are investigated by means of photoelectron spectroscopy method (PES), first of all resonant photoelectron spectroscopy (RPES). The RPES method showed, that the chemical state modifications of the system induce significant modifications in the band structure of its atoms implicating dramatic valence band changes. The RPES method has appeared to be a powerful instrument for valence band electron structure study.

Keywords: *XPS, SRPES, RPES, Palladium, Tin, Gold, Cerium, Ceria*

Forma práce

Předkládaná disertační práce obsahuje výsledky, jež byly publikované v mezinárodních vědeckých časopisech v těchto člancích:

1. Škoda M., Libra J., Šutara F., Tsud N., Skála T., Sedláček L., Cháb V., Prince K.C., Matolín V.: A resonant photoemission study of the Ce and Ce-oxide/Pd(111) interfaces, *Surf. Sci.* 601 (2007) 4958.
2. Škoda M., Cabala M., Cháb V., Prince K.C., Sedláček L., Skála T., Šutara F., Matolín V.: Sn Interaction with the CeO₂(111) System – Bimetallic Bonding and Ceria Reduction, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4375.
3. Škoda M., Cabala M., Matolínová I., Prince K.C., Skála T., Šutara F. and Matolín V.: Interaction of Au with CeO₂(111) – a photoemission study, *J. Chem. Phys.*, 130 (2009) 034703.
4. Matolín V., Cabala M., Cháb V., Matolínová I., Prince K.C., Škoda M., Šutara F., Skála T., Veltruská K.: A Resonant PhotoElectron Spectroscopy study of Sn(O_x) doped CeO₂ catalysts, *Surf. Interf. Anal.* 40 (2008) 225.
5. Šutara F., Cabala M., Sedláček L., Skála T., Škoda M., Matolín V., Prince K.C., Cháb V.: Epitaxial growth of continuous CeO₂(111) ultra-thin films on Cu(111), *Thin. Sol. Films* 516 (2008) 6120.

Mimo tyto publikace je RNDr. Michal Škoda autorem nebo spoluautorem následujících článků:

6. Šmíd B., Škoda M., Matolínová I., Sedláček L., Matolín V.: Study of CO Oxidation Activity and Chemical Characterisation of Cu/CeO₂ Powder, WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part III, (2005) 574-579.
7. Škoda M., Cabala M., Sedláček L., Skála T., Šutara F., Cháb V., Prince K.C., Matolín V.: Ceria reduction via Ce-Sn Bimetallic Bonding, WDS'07 Proceedings of Contributed Papers, Part III, (2007) 128-133.
8. Mašek K., Nemšák S., Mravčáková M., Blumentrit P., Skála T., Škoda M., Matolín V.: Photoemission spectroscopy and electron diffraction study of Pd/tungsten oxide/W(110) epitaxial system, *J. Phys.* 100 (2008) 012008-4.
9. Kocharova N., Leiro J., Lukkari J., Heinonen M., Skala T., Sutara F., Skoda M., Vondracek M.: Self-Assembled Carbon Nanotubes on Gold: PM-IRRAS, High-resolution XPS and NEXAFS Study, *Langmuir* 24-7 (2008) 3235.
10. Karakalos S., Siokou A., Dracopoulos V., Šutara F., Skála T., Škoda M., Prince K.C., Matolín V., Cháb V., Ladas S.: The interfacial properties of MgCl₂ thin films grown on Si(111) 7x7, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 104705-7.
11. Nemšák S., Libra J., Skála T., Mašek K., Škoda M., Cabala M., Matolín V.: The growth of Au/Pd/alumina/Cu-Al system studied by SRPES, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4340.

12. Skála T., Šutara F., Cabala M., Škoda M., Prince K.C., Matolín V.: A photoemission study of the interaction of Ga with CeO₂(111) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6860.
13. Škoda M., Cabala M., Matolínová I., Prince K.C., Skála T., Šutara F., Veltruská K., Matolín V., Au interaction with CeO₂ (111) thin film, WDS'08 Proceedings of Contributed Papers, Part III, (2008) 84-90.
14. Matolín V., Libra J., Škoda M., Tsud N., Prince K.C., Skála T.: Methanol adsorption on CeO₂(111)/Cu(111) thin film model catalyst, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1087.
15. Matolín V., Matolínová I., Škoda M., Libra J., Václavů M., Prince K.C., Skála T., Yoshikawa H., Yamashita Y., Ueda S., Kobayashi K.: Au⁺ and Au³⁺ ions in CeO₂ rf-sputtered thin films, *J. Phys. D* 42 (2008) 11.
16. Škoda M., Cabala M., Matolínová I., Skála T., Veltruská K., Matolín V.: A photoemission study of the ceria and Au-doped ceria/Cu(111) interfaces, *Vacuum* 84 (2008) 8.
17. Skála T., Šutara F., Škoda M., Prince K.C., Matolín V.: Palladium interaction with CeO₂, Sn-Ce-O, and Ga-Ce-O layers, *J. Phys.: Condens. Matter.* 21 (2009) 055005.
18. Matolín V., Cabala M., Matolínová I., Škoda M., Václavů M., Prince K.C., Skála T., Mori T., Yoshikawa H., Yamashita Y., Ueda S., Kobayashi K.: Pt and Sn doped sputtered CeO₂ electrodes for fuel cell applications, *Fuel Cells* 10 (2010) 139.
19. Matolínová I., Johánek V., Mysliveček J., Prince K.C., Skála T., Škoda M., Tsud N., Vorokhta M., Matolín V.: Methanol adsorption and

decomposition on Pt/CeO₂(111)/Cu(111) thin film model catalyst,
Langmuir (2010) submitted.

Seznam použitých anglických zkratk

AES	Auger Electron Spectroscopy, Augerova elektronová spektroskopie
ARPES	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, úhlově rozlišená fotoemisní spektroskopie
CAE	Constant Analyzer Energy, režim konstantní průletové energie
CIS	Constant Initial State, konstantní počáteční stav
CCD	Charge-Coupled Device, zařízení s vázanými náboji
DFT	Density Functional Theory, teorie funkcionálu elektronové hustoty
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy, elektronová spektroskopie charakteristických ztrát
EDC	Energy Distribution Curves, křivky zobrazující závislost tvaru fotoelektronového spektra na vazebné energii
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
LEED	Low-Energy Electron Diffraction, difrakce pomalých elektronů

LTS	Low-Temperature water gas Shift, konverze vodního plynu
MEBES	Micro Electron Beam Evaporation Source, vypařovací zdroj pro vakuové vypařování elektronovým svazkem
ML	Mono Layer, monovrstva
MSI	Metal-Substrate Interaction, interakce deponovaného kovu s podložkou
OSC	Oxygen Storage Capacity, schopnost materiálu v sobě vázat a později uvolňovat kyslík
PES	PhotoElectron Spectroscopy, fotoelektronová spektroskopie
RPES	Resonant PhotoElectron Spectroscopy, rezonanční fotoelektronová spektroskopie
RT	Room Temperature, pokojová teplota
SMSI	Strong Metal-Substrate Interaction, silná interakce deponovaného kovu s podložkou
SRPES	Synchrotron - Radiation PhotoElectron Spectroscopy, fotoelektronová spektroskopie buzená synchrotronovým zářením
TEM	Transmission Electron Microscopy, Transmisní elektronová mikroskopie
UHV	Ultra-High Vacuum, ultra-vysoké vakuum (ultravakuum)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction, rentgenová difrakce

1. Úvod

Systemy tvořené rozhraními oxidů kovů, kovovými vrstvami či částicemi kovu dispergovanými na oxidických podložkách hrají důležitou roli v mnoha technologických oblastech. Takovéto bimetalické, či obecněji vzato multimetalické systémy si díky své technologické důležitosti získávají velkou popularitu a jsou hojně zkoumány v řadě vědeckých a průmyslových laboratoří, mezi něž patří i Katedra fyziky povrchů a plazmatu na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze.

Systemům kovových částic nesených na oxidických podložkách je věnována velká pozornost hlavně díky jejich zajímavým fyzikálně-chemickým vlastnostem, které jsou využívány ve vzrůstajícím množství aplikací v moderních průmyslových technologiích. Mezi ně patří například heterogenní katalyzátory důležitých chemických reakcí, elektronické senzory plynů, různé druhy mikroelektronických součástek, či systémy využívající jejich optické vlastnosti. Souběžně s praktickým použitím a aplikovaným výzkumem, jehož snahou je optimalizace určitých vlastností těchto systémů, je vícesložkovým systémům věnována velká pozornost i ve výzkumu základním [1,2]

Bimetalický, resp. vícesložkový systém vzniká interakcí dvou, resp. více kovů, které tak vytvoří objemovou či povrchovou slitinu. Jejich slitina pak může vykazovat nové chemické a fyzikální vlastnosti, jež nebyly u jednotlivých složek pozorovány [3]. Důvody lze hledat zejména v modifikaci elektronové struktury vlivem vzájemné interakce kovů a podstatnou roli hraje i struktura slitiny.

Jak již bylo řečeno, jedno z nejvýznamnějších odvětví, kde se bimetalické systémy uplatňují, je heterogenní katalýza. Ta má velký praktický význam například při nízkoteplotní katalytické oxidaci CO , jež na sebe poutá značnou

pozornost díky svým aplikacím například v katalyzátorech automobilových výfukových plynů nebo v nízkoteplotních palivových člancích.

Komerčně vyráběné katalyzátory zpravidla vykazují velmi složitou strukturu. Obvykle jsou vyvíjeny semiempiricky metodou pokusu a omylu, bez využívání hlubší znalosti jejich struktury a míry interakce zúčastněných kovů navzájem a s okolními plyny na atomární úrovni [4]. Experimentální metody fyziky povrchů, které se v poslední době stávají stále dostupnějšími, mohou představovat účinnou pomoc při studiu těchto interakcí. Nejprve na modelových, tj. jednodušších definovaně připravených systémech, zhotovených například depozicí jednoho kovu na druhý nebo současnou depozicí více kovů na definovaný substrát. Postupný přechod ke složitějším systémům umožní dokonaleji pochopit procesy probíhající na povrchu reálného katalyzátoru během chemické reakce. Výsledky výzkumu lze pak využít k optimalizaci stávajících a vývoji zcela nových katalyzátorů s lepšími vlastnostmi, např. vyšší aktivitou a selektivitou, nižší pracovní teplotou nebo nižšími výrobními náklady.

Interakce deponovaného kovu s jeho nosičem [1,2], tzv. Metal-Substrate Interaction (MSI) může do značné míry záviset na velikosti povrchových útvarů adsorbátu. Čím jsou částice menší, tím větší MSI lze očekávat. MSI je jednou z charakteristických vlastností, která není dosud plně pochopena, a znalost vztahu mezi katalytickou aktivitou deponovaných kovových klastrů a chemickým složením nosiče a jeho strukturou, stále chybí.

Katalyzátory, které se v praxi ukazují být velmi efektivními pro nízkoteplotní oxidaci CO , vznikají nejčastěji interakcí aktivních kovů (Pd , Pt , Au , Rh , Ru , Cu ,...) s oxidickými nosiči (Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , MgO , SnO_2 ,...) [5,6].

Práce obsahuje soubor tří tematických studií modelových katalytických systémů $Ce(O_x)-Pd(111)$, $Sn-CeO_2(111)$ a $Au-CeO_2(111)$. Zkoumané systémy byly při rozsáhlé sérii experimentů prováděných povrchově citlivými metodami zkoumány na detašovaném pracovišti MFF UK na synchrotronu Elettra v Terstu, které je společným projektem Univerzity Karlovy, Praha a Akademie věd ČR, Praha a Sincrotrone Elettra, Trieste. Ke studiu elektronové struktury byla použita metoda fotoelektronové spektroskopie (PES) používající jak rentgenového záření

(XPS), tak i její sofistikovaná modifikace využívající synchrotronové záření (SRPES). Originální výsledky přinesla též metoda rezonanční fotoelektronové spektroskopie (RPES), jež se ukázala být mocným nástrojem ke studiu elektronové hustoty stavů valenčního pásu pevných látek. Pro zkoumání morfologických vlastností systému sloužila metoda difrakce pomalých elektronů (LEED). Vzhledem k omezenému rozsahu práce je zde prezentována pouze vybraná část výsledků, které poskytly výše zmíněné experimenty.

2. Současný stav studované problematiky

2.1. Cer a jeho oxidy

Chemický prvek cer je kov patřící do skupiny lanthanoidů (prvky vzácných zemin), vykazující zvláštní chemicko–fyzikální vlastnosti. Jako jediný z lanthanoidů se ve sloučeninách může vyskytovat jako třímocný Ce^{3+} i čtyřmocný Ce^{4+} . Mocenství Ce v chemických sloučeninách souvisí s obsazením jeho elektronové hladiny $4f$: v třímocném Ce^{3+} je hladina obsazena jedním elektronem ($4f^1$), ve čtyřmocném Ce^{4+} je hladina $4f$ neobsazena ($4f^0$) [7]. Fyzikální vlastnosti sloučenin ceru, jež jsou často dosti unikátní, silně závisejí právě na elektronické struktuře hladiny $Ce 4f$.

Cer tvoří oxidy, které mohou zaujímat dvě stabilní stechiometrie: CeO_2 a Ce_2O_3 . Oba oxidy jsou elektricky nevodivé a nemagnetické. Podle principu uvedeném o odstavci výše, je pro elektronickou strukturu 4-mocného oxidu CeO_2 charakteristická neobsazená elektronová hladina $4f$ ($4f^0$), zatímco redukovaný Ce_2O_3 má hladinu $4f$ obsazenou ($4f^1$) [8].

Oxid ceru je pro svoji nízkou cenu a dobrý vztah k životnímu prostředí využíván v řadě průmyslových aplikací, mimo jiné v katalytických systémech. Jednou z nejdůležitějších vlastností oxidu ceru z hlediska uplatnění v katalýze je jeho schopnost fungovat jako rezervoár kyslíku, a poskytovat tak potřebné množství kyslíku pro reagující plyny [9,10]. Tato schopnost se anglicky odborně nazývá oxygen storage capacity (OSC). Klíčový faktor pro OSC je vratný přechod

z čtyřmocného oxidačního stavu Ce^{4+} na třímocný Ce^{3+} vedoucí k vytváření kyslíkových vakancí na povrchu oxidu ceru. Tato transformace odpovídá fázovému přechodu z plošně centrované kubické mřížky (prostorová grupa $Fm3m$) pro CeO_2 se strukturou charakterizovanou pořadím vrstev $-O^{2-}-Ce^{4+}-O^{2-}$ na Ce_2O_3 . [9,11-13]. Objemový Ce_2O_3 má hexagonální krystalickou strukturu ($P-3m1$) vyznačující se navrstvením celých Ce a O vrstev s $-Ce^{3+}-O^{2-}-Ce^{3+}-O^{2-}-O^{2-}$ – opakujících se v krystalografickém směru [0001] [10].

Modifikací kubické struktury oxidu ceričitého CeO_2 přidáním atomu vhodného kovu - aditiva, např. Pd , Sn , do jeho krystalické mřížky lze usnadnit jeho redukovatelnost, zvýšit jeho OSC a tím zlepšit jeho katalytickou aktivitu pro oxidaci např. CO , pravděpodobně vytvořením katalyticky aktivních míst na hranicích oxidu a přidaného kovu [10,14]. Toto se konvenčně popisuje jako Strong Metal-Support Interaction (SMSI), tedy silná interakce neseného kovu a substrátu. Z toho důvodu byly katalytické vlastnosti mnohých směsných oxidů shledány lepšími než u jednotlivých čistých oxidů.

Modelové studie dobře definovaných tenkých vrstev oxidu ceru byly hlavní motivací ke studiu růstu oxidu ceru na substrátech tvořených přechodovými kovy. Epitaxní vrstvy oxidu ceru byly vytvářeny na různých substrátech za použití rozmanitých technik jejich depozice. Příprava ultratenkých vrstev oxidu ceru na površích monokrystalů $Pt(111)$, $Rh(111)$ and $Re(0001)$ je popsána v [13,15] a růstem CeO_2 na $Cu(111)$ se zabývá kap. 6.2 této práce.

2.2. Systém $Ce(O_x)$ - $Pd(111)$

Paládium spolu s oxidem ceru představují významné složky průmyslově používaných katalyzátorů používaných především pro oxidaci CO , reakce uhlovodíků a konverzi vodního plynu.

Studie katalytických systémů tvořených částicemi Pd nesenými na podložkách z CeO_2 ukazují jejich vynikající aktivitu v nízkoteplotní oxidaci CO [16] a uhlovodíků [17-19], jež je lepší ve srovnání s katalyzátory používajícími Pt a Rh , a jsou vhodnými materiály pro vývoj nízkoteplotních palivových článků

[12-14]. Jedna z rolí paládía při procesu konverze uhlovodíků par je oxidace CO , který je nežádoucím produktem reakce.

Paládium může vytvářet různé intermetalické sloučeniny redukcí oxidického nosiče, např. $Pd-Al$ [6,7], $Pd-Sn$ [8], $Pd-Ce$ [9-10] vykazující silnou bimetalickou interakci (SMSI) díky hybridizaci orbitalů d - a s , p - nebo f - vedoucí k vytvoření slitiny s mimořádnými katalytickými vlastnostmi.

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

Změnám v elektronické struktuře sloučenin obsahujících Pd a Ce v různém stechiometrickém poměru je věnována pozornost kvůli jejich možnému využití jako supravodivých materiálů, např. $CePd_3$ [16], $CeMX$ ($M = Pt, Pd$; $X = P, As, Sb$)[17], $Ce/Pd(100)$ [18]. Avšak experimenty pro tyto studie se provádějí typicky za velmi nízkých teplot.

První část této práce je věnována studiu kombinace kovů cer-paládium, konkrétně bimetalickému systému $Ce/Pd(111)$, připravenému vakuovým napařováním. Tento systém slouží jako model pro komerčně vyráběný katalyzátor Pd/CeO_x , jenž je tvořen paládiovými částicemi velmi malých rozměrů (řádově nm) dispergovanými na porézním oxidickém nosiči CeO_2 . Hlavním cílem experimentu bylo prohloubení znalostí vlivu interakce $Pd-Ce$ na reaktivitu Pd v oblasti rozhraní $Pd-CeO_x$ v reálném systému studiem elektronických vlastností a struktury modelového systému $Ce/Pd(111)$.

2.3. Systém $Sn-CeO_2/Cu(111)$

Ve snaze zvýšit OSC oxidu ceru jeho chemickou modifikací byla podniknuta celá řada modelových studií katalytických systémů využívající směsných oxidů ceru a cínu, například [20-23]. Bylo zjištěno, že v katalytických systémech založených na směsných oxidech $Ce-Sn$ probíhá oxidace CO při nižších teplotách, než při použití jednotlivých čistých oxidů Sn a Ce [23]. Klíč

k tomuto faktu lze hledat ve skutečnosti, že směsné oxidy *Sn-Ce* vykazují redukovatelnost při nižších teplotách než jednotlivé oxidy CeO_2 a SnO_2 [21]. Předchozí studie poukazují na složité interakce pozorované ve směsi oxidů ceru a cínu, které však nejsou dodnes plně pochopeny [20-24].

2.4. Systém $Au-CeO_2/Cu(111)$

Zlato je významný katalyticky aktivní kov, viz např. přehledovou studii o výzkumu katalýzy na zlatě [25], která je ovšem zaměřena hlavně na systém Au/TiO_2 . V nedávné době bylo zjištěno, že malé částice zlata nesené oxidem ceru vykazují vysokou katalytickou aktivitu pro nízkoteplotní oxidaci CO [26] a konverzi vodního plynu (LTS) [27,28].

Navzdory velkému počtu provedených studií zůstává interakce kyslíku se zlatými částicemi a schodovitými zlatými povrchy nadále kontroverzní téma s celou škálou možných vysvětlení. Fu et al. [27] ukázal, že za aktivitu pro LTS reakci jsou odpovědné výhradně tzv. „zlaté ionty“ $Au^{1+,3+}$, narozdíl od Au^0 . Autoři práce vysvětlují toto chování vznikem částic $Au-O-Ce$ obsahujících oxidované zlato měnící svůj oxidační stav v závislosti na podmínkách reakce. Na druhé straně *in-situ* studie LTS reakce ukázala, že AuO_x je transformováno na Au^0 během reakce, přičemž aktivními místy pro reakci mohou být nanočástice čistého zlata v kontaktu s kyslíkovými vakancemi [29]. Práce [30] přináší důkaz o existenci oxidované formy zlata na nesených zlatých katalyzátorech, a částice AuO^- , AuO_2^- $Au-OH$ navrhuje na aktivní místa zodpovědná za oxidaci CO .

Teoretická práce [31] prezentující DFT výpočty oxidace CO za pomoci modelového katalytického systému $Au_xCe_{1-x}O_2$ ukazuje, že přidáním zlata do krystalové struktury oxidu ceru se významně oslabí vazba mezi atomem kyslíku a ceru. Nedávná studie [32] se zabývá atomovou strukturou systému částic zlata nesených na povrchu CeO_2 s orientací rovnoběžnou s krystalografickými rovinami (111) a (110) a prezentuje výpočty osamocenému atomu umístěného na bezvadném povrchu stechiometrického CeO_2 , na kyslíkové vakanci a na cerové vakanci. Studie ukazuje, že adsorpce atomu zlata může být zodpovědná za některé unikátní katalytické vlastnosti systému Au/CeO_2 .

Modelové systémy zlatých nanočástic napařených na CeO_2 byly též podrobeny analytickému zkoumání metodou TEM [33,34]. Tyto práce poukazují na možnost vytvoření slitiny $Au-Ce$ na rozhraní Au/CeO_2 bohatém na cer [33]. Dále, práce [34] uvádí, že dominantním procesem majícím vliv na růst zlatých částic na CeO_2 je Ostwaldův ripening doprovázený difúzí atomů zlata po povrchu.

3. Cíl práce

Cílem disertační práce bylo prohloubit znalosti o katalytických systémech typu: kov - oxid ceru převážně za použití techniky rezonanční fotoelektronové spektroskopie (RPES), využívající přechodu $Ce\ 4d \rightarrow 4f$. Tato metoda byla v rámci skupiny povrchů úspěšně použita poprvé v dubnu 2005 právě na systému $Ce(O_x)-Pd(111)$, o jehož studiu pojednává první kapitola 6.1 experimentální části této práce. Cílem tohoto experimentu bylo v první řadě otestovat techniku RPES, a pokud bude zjištěno, že spektra RPES můžeme na naší aparatuře na synchrotronu Elettra v Terstu úspěšně měřit, pak použít metodu k prozkoumání vlastností elektronové struktury tenkých vrstev ceru na paládiovém substrátu připravených za různých podmínek. Díky novým poznatkům a zkušenostem, které autoři při experimentální práci a teoretickém studiu načerpali, mohou především interpretace naměřených spekter RPES být daleko hlubší než v diplomové práci [35].

Později k tomuto tématu přibyla problematika přípravy kvalitních spojitých orientovaných tenkých vrstev $CeO_2(111)$ sloužících pro vytváření modelů katalytických systémů CeO_2 -kov. Tématu depozice vrstev $CeO_2(111)$ na substrát $Cu(111)$ je věnována kapitola 6.2.

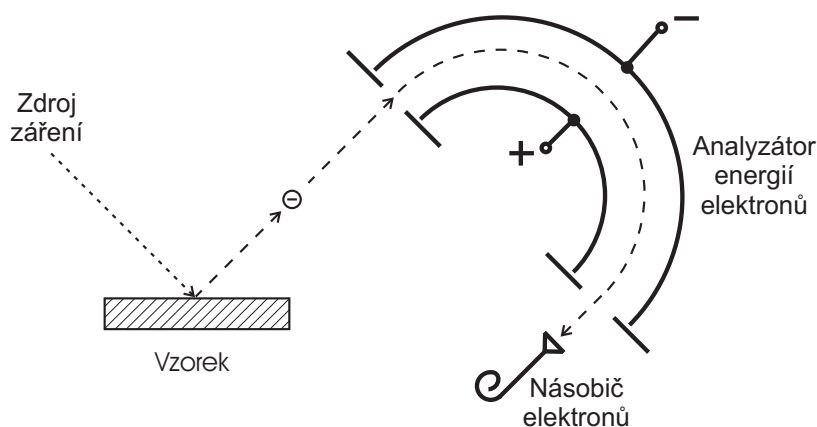
Další dvě kapitoly experimentální části předložené práce se zabývají aplikací fotoelektronové spektroskopie využívající synchrotronové záření, v čele s technikou RPES, na výzkum dalších modelových katalytických systémů $Sn-CeO_2(111)$ a $Au-CeO_2(111)$, viz kapitola 6.3, resp. 6.4. Obě studie se snaží o objasnění interakcí povrchu oxidu ceričitého CeO_2 s přidanými kovy – Sn , Au .

Z pohledu využití v katalýze je důležitý především vliv aditiva na redukovatelnost oxidu, jež může významně ovlivnit jeho katalytickou aktivitu pro oxidaci např. *CO*. Hlavním smyslem experimentů bylo obohatit naše znalosti o vlivu interakce *kov-oxid ceru* na reaktivitu povrchu v oblasti vzniklého rozhraní prostřednictvím studia elektronických vlastností kovových struktur vytvořených na podložce *CeO₂(111)*.

4. Teoretický popis použitých experimentálních technik

4.1. Fotoelektronová spektroskopie (PES)

Charakterizace modelových katalytických systémů studovaných v této práci byla prováděna především s použitím fotoelektronové spektroskopie (PES), popsané detailně např. v [36-39]. Schéma základního upořádání experimentu PES je vyobrazeno na obr. 4.1.1.

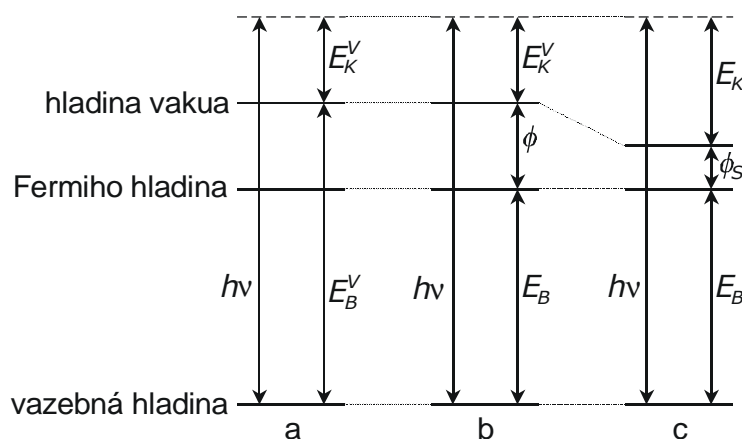


Obr. 4.1.1: Schéma uspořádání metody PES

Fotoelektronová spektroskopie je jednou z nejdůležitějších metod využívaných ke studiu elektronových struktur molekul, pevných látek a jejich povrchů, která značně přispěla k pochopení základních principů ve fyzice pevné

fáze. PES si od svého vzniku získala širokou oblibu mezi vědeckými pracovišti a stala se běžnou součástí vybavení laboratoří zabývajících se fyzikou pevných látek a jejich povrchů. Je používána též jako diagnostická metoda ve výrobních procesech v oblastech špičkových technologií. Mezi její hlavní přednosti oproti ostatním povrchově citlivým metodám patří nedestruktivnost, značná chemická citlivost a velké množství dat získané za relativně krátkou dobu měření.

Podstatou fotoelektronové spektroskopie je vnější fotoelektrický jev, jehož energetické schéma ukazuje obr. 4.1.2. Primárním činidlem jsou fotony o energii $h\nu$. Je-li vzorek vodivý, a je-li vodivě spojen s analyzátozem, Fermiho hladiny (E_F) vzorku a analyzátozu jsou vyrovnány (viz obr. 4.1.2 (a)).



Obr. 4.1.2: Energetická bilance fotoemisního procesu

Dopadající záření interaguje s elektronovým obalem atomů vzorku. Je-li energie primárních fotonů dostatečná, tj. větší než fotoelektrická výstupní práce elektronů vzorku, může způsobit fotoefekt. Při něm jsou ze vzorku do vakua emitovány fotoelektrony s kinetickou energií E_K^V . Je-li E_B^V vazebná energie elektronu vztažená k hladině vakua, platí (viz obr. 4.1.2(a))

$$h\nu = E_K^V + E_B^V. \quad (4.1.1)$$

V praxi je výhodnější používat vazebné energie E_B vztažené k Fermiho hladině vzorku, která je u většiny pevných látek pevně daná. Rovnici (4.1.1) pak lze přepsat do tvaru

$$h\nu = E_K^V + E_B + \Phi, \quad (4.1.2)$$

kde Φ značí výstupní práci vzorku (viz obr. 4.1.2(b)).

Vylétující elektrony lze zachytit vhodně umístěným analyzátozem energií (spektrometrem), viz obr. 4.1.1, a zaznamenat tak jejich energetické rozdělení, tj. závislost počtu elektronů na jejich kinetické energii. Vylétnuvší elektron je v prostoru mezi vzorkem a spektrometrem urychlen z energie E_K^V na energii E_K o energii rovnou rozdílu výstupních prací Φ vzorku a Φ_S spektrometru (viz obr. 4.1.2(c)). Celkovou energetickou bilanci pak lze popsat vztahem

$$h\nu = E_K + E_B + \Phi_S. \quad (4.1.3)$$

Za předpokladu znalosti energie použitého záření $h\nu$ a výstupní práce spektrometru Φ_S , již lze získat např. měřením vhodného referenčního vzorku, poskytuje rovnice (4.1.3) jednoznačný vztah mezi kinetickou energií E_K měřenou spektrometrem a vazebnou energií E_B vztaženou k Fermiho hladině vzorku.

Doposud jsme uvažovali vzorek vodivý, vodivě spojený se spektrometrem. Bude-li mezi vzorkem a spektrometrem nenulový rozdíl potenciálů, budou kinetické, a tím i vypočtené vazebné, energie posunuty. Nevodivý či špatně vodivý vzorek se bude vlivem fotoemise kladně nabíjet a energetická osa bude posunuta. Vylétávající fotoelektrony budou rozdílem potenciálů mezi vzorkem a spektrometrem brzděny na nižší kinetické energie, z čehož vyplývají vyšší spočtené vazebné energie.

Reálné naměřené energetické spektrum nebude však obsahovat pouze maxima (píky) vyplývající ze vztahu (4.1.3). Fotoemisní linie odpovídající hladinám charakterizovaným vedlejším kvantovým číslem $l > 0$ (p, d, f) jsou v důsledku spin-orbitální interakce rozštěpeny na dublet. Energetická odlehlost složek dubletu roste s atomovým číslem a navíc při konstantním hlavním kvantovém čísle n roste s hodnotou vedlejšího kvantového čísla l . Tyto

degenerované hladiny se proto rozlišují číslem udávajícím celkový spin všech elektronů na této hladině.

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

Emisí elektronu se systém vzorku dostává do nestabilního ionizovaného stavu, dochází k relaxačním procesům, které se projeví na spektru. Nejvýznamnější z nich jsou Augerovy přechody, jež do fotoelektronového spektra přinášejí další píky. Kinetická energie Augerových elektronů nezávisí na energii budicího záření, čehož lze využít k jejich odlišení. Změnou energie primárního záření se ve spektru vazebných energií Augerovy píky posunou o velikost změny energie záření, zatímco poloha fotoelektronových píků zůstane stejná. Studium Augerových přechodů se zabývá Augerova elektronová spektroskopie (AES) [38,39].

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

Fotoelektrony, které během svého transportu k povrchu prodělají náhodné neelastické interakce, vytvářejí na spektru značné pozadí. Při analýze spektra je většinou toto pozadí na obtíž a vhodným způsobem ho ze spektra odstraňujeme. Existuje více metod odečtu pozadí (lineární pozadí, pozadí dle Shirleyho, pozadí dle Tougaard), podrobněji viz [39].

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

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

Podle použitého primárního činidla rozlišujeme několik modifikací fotoelektronové spektroskopie. Hlavní rozdíl mezi jednotlivými modifikacemi tkví v rozdílné (i řádově) energii $h\nu$ primárního záření. Nejedná se totiž o pouhou kvantitativní odlišnost, jak by se na první pohled mohlo zdát. V úvahu je nutno brát závislost fotoionizačního účinného průřezu σ , tj. účinnosti interakce fotonu s elektronem atomového obalu, na energii fotonů $h\nu$ pro studovanou hladinu [40]. Tato závislost má svá maxima i minima lišící se o několik řádů. A podle toho je třeba vhodně volit primární energii. Určující veličinou pro informační hloubku metody je neelastická střední volná dráha elektronu v pevné látce λ , která je velmi závislá na kinetické energii elektronu dané vzorcem (4.1.3). Její minimum, tj. nejvyšší povrchová citlivost bývá v oblasti E_K kolem 50-100 eV. Proto i informační hloubka se pro danou emisní linii E_B může značně lišit v závislosti na použité excitační energii.

4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

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

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

Měkké rentgenové záření proniká poměrně hluboko do vzorku (několik μm), avšak povrchová citlivost metody je zajištěna malou (o několik řádů menší

než je hloubka průniku rentgenového záření) neelastickou střední volnou dráhou vybuzených fotoelektronů o dané energii v látce.

4.3. Fotoelektronová spektroskopie buzená synchrotronovým zářením (SRPES)

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

Synchrotronem rozumíme kruhový urychlovač elektronů, který narozdíl od urychlovačů používaných jadernými fyziky nemá za cíl realizovat srážky elementárních částic o vysokých energiích. Nabitá částice pohybující se po zakřivené trajektorii (čehož se dosahuje pomocí elektrického nebo zpravidla magnetického pole) vyzařuje v místě ohybu energii ve formě elektromagnetického záření. Toto synchrotronové záření má své specifické vlastnosti, jež je po průchodu monochromátorem činí vhodným primárním činidlem pro fotoelektronovou spektroskopii. Jsou to především [38]:

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

Svazek elektronů je v urychlovači ohýbán jednoduše magnetickým polem vytvořeným ohybovými magnety (bending magnets) nebo vícenásobně pomocí undulátorů (undulators). Svazek vyzařovaných fotonů je pak veden soustavou různých optických elementů (štěrbin, polarizátory, zrcadla a mřížky monochromátoru, fokusační zrcadla apod.), které poskytnou zpravidla úzký

intenzivní monoenergetický paprsek o laditelné energii řádově jednotek až tisíců eV.

Vysoká intenzita synchrotronového záření ve srovnání s laboratorními zdroji nám umožňuje dosáhnout vyššího energetického rozlišení naměřených spekter použitím nižší průletové energie analyzátoru a užší linie primárního záření.

Při volbě energie fotonů $h\nu$ pro fotoelektronovou spektroskopii je třeba brát v úvahu řadu hledisek [38]:

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

4.4. Rezonanční fotoelektronová spektroskopie (RPES)

Rezonanční fotoelektronová spektroskopie rozšiřuje metodu SRPES a je sofistikovaným nástrojem použitelným ke studiu elektronové struktury valenčního pásu některých pevných látek. Metoda dokonce umožňuje i extrahovat hustotu obsazených stavů ve valenčním pásu odpovídající elektronovým stavům jednoho prvku obsaženého ve zkoumaném vzorku. Naproti tomu z měření klasickou fotoelektronovou spektroskopií, obdržíme součet hustot obsazených stavů všech prvků ve vzorku ve zkoumaném intervalu. RPES nepřímou dovoluje mapovat i hustotu neobsazených elektronových stavů nad Fermiho mezí. Stejně jako metoda SRPES, vyžaduje laditelný zdroj záření (synchrotron) a pro některé druhy měření i speciální měřicí software.

Princip metody RPES

Metoda RPES je založena na principu rezonančního zesílení fotoemise z dané energetické hladiny podrobněji popsáném v [36]. V rezonanci přibude mechanismus, jakým může být elektronům na dané hladině předávána totožná excitační energie jako při standardní fotoemisi, avšak odlišným mechanismem. Efektivně se tak zvýší fotoionizační účinný průřez pro danou hladinu.

Princip metody RPES lze popsat následovně: Excitujeme elektron vnitřní elektronové hladiny C fotonem s energií $h\nu$ velmi blízkou absorpčnímu prahu této hladiny. Potom proces přímé fotoemise elektronu z valenčního pásu V může interferovat s Augerovými CVV elektrony, které jsou emitovány Super Kosterovým-Kronigovým procesem. Výsledná naměřená intenzita valenčního pásu je pak složena jak z intenzity fotoelektronů emitovaných přímou fotoemisí, tak z příspěvku elektronů emitovaných tímto nepřímým procesem. Závislost rezonančního zesílení, tj. velikosti příspěvku rezonanční fotoemise, na energii primárního fotonu $h\nu$ je dána vzorcem dle Fana [41]:

$$N(h\nu) \approx \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1}, \text{ kde } \varepsilon = \frac{h\nu - h\nu_j}{\Delta(h\nu_j)/2}, \quad (4.4.1)$$

kde $h\nu_j$ je energie fotonu odpovídající vazebné energii elektronové hladiny (blízko níž je rezonance pozorována), q je parametr specifický pro elektronovou hladinu a $\Delta(h\nu_j)$ je pološířka této vnitřní hladiny.

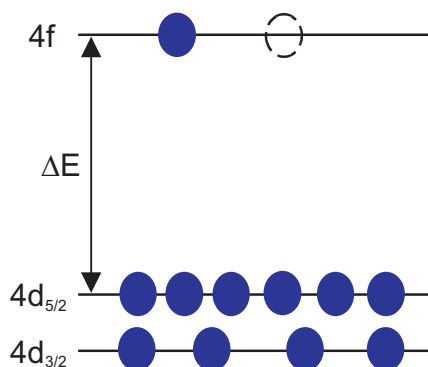
Koherentní superpozice přímo emitovaných fotoelektronů a (CVV) Augerových elektronů je možná pouze přesně v rezonanci, a to tehdy je-li excitace elektronu z vnitřní hladiny C na hladinu V možná. Při primární energii vyšší, než odpovídá rezonanci, je možný pouze „obyčejný“ nerezonanční Augerův přechod.

Jev rezonančního zesílení fotoemise z valenčního pásu poblíž absorpčního prahu vnitřní hladiny je často pozorován u přechodových kovů a prvků vzácných zemin a je využíván k identifikaci chemického původu struktur ve valenčním pásu složitých materiálů. Při rezonanci můžeme totiž oddělit hustotu stavů studovaného prvku od ostatních elementů ve valenčním pásu.

RPES *Ce 4d* – *Ce 4f* z atomu ceru

V této práci jsou zkoumány modelové katalytické systémy složené z chemických sloučenin obsahující atomy ceru, tedy patří mezi ty, na něž lze aplikovat metodu RPES.

Dále si princip metody RPES vysvětlíme na konkrétním příkladě rezonančního zesílení fotoemise z hladiny *4f* atomu ceru na základě rezonančního předání energie mezi hladinami *Ce 4d* a *4f*. Necht' na atom *Ce* v základním stavu (obr. 4.4.2) dopadá primární záření o energii $h\nu$. Na schématech 4.4.2 až 4.4.4 je názorně zobrazeno obsazení elektronových hladin *Ce 4d* a *Ce 4f* elektronové struktury atomu *Ce*.

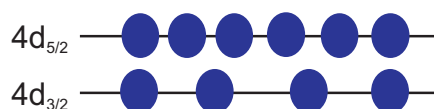
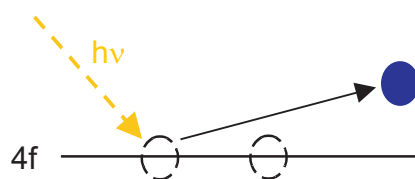


Obr. 4.4.2: Názorné zobrazení elektronových hladin *4d* a *4f* atomu *Ce* v základním stavu ($4d^{10} 4f^1$)

Dva klíčové procesy, které mohou nastat, jsou standardní fotoemise elektronu z hladiny *Ce 4f* (obr. 4.4.3) a rezonanční fotoemise (obr. 4.4.4) - rezonance mezi hladinami *Ce 4d* - *4f*. Při standardní fotoemisi elektron z hladiny *Ce 4f* je emitován ze vzorku s kinetickou energií

$$E_K^S = h\nu - E_B(4f) - \Phi_S, \quad (4.4.2)$$

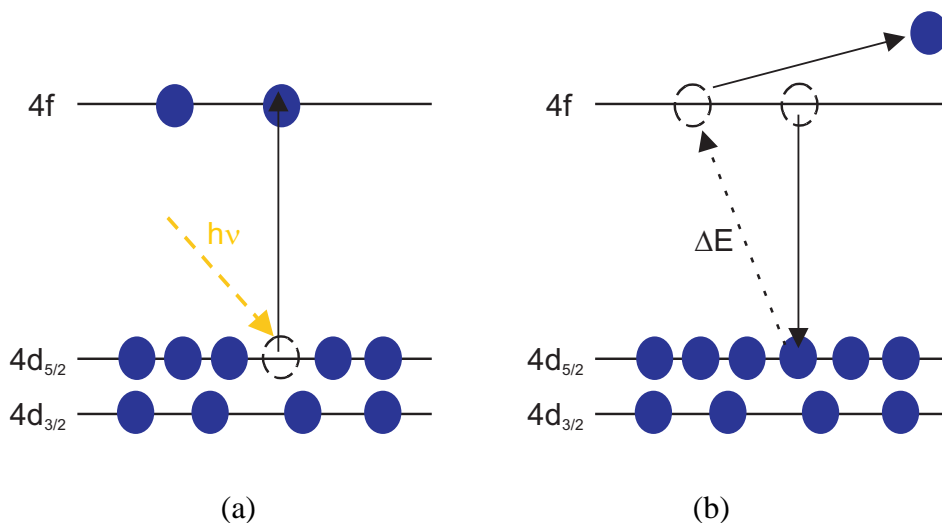
kde $E_B(4f)$ značí vazebnou energii elektronu na hladině *Ce 4f*.



Obr. 4.4.3: Standardní fotoemise z hladiny $Ce\ 4f$ ($4d^{10}\ 4f^1 \rightarrow 4d^{10}\ 4f^0$)

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

$$E_K^R = \Delta E - E_B(4f) - \Phi_S. \quad (4.4.3)$$



Obr. 4.4.4: Rezonanční fotoemise: excitace ($4d^{10}\ 4f^1 \rightarrow 4d^9\ 4f^2$) (a)
a autoionizace ($4d^9\ 4f^2 \rightarrow 4d^{10}\ 4f^0$) (b)

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

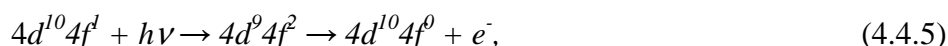
$$h\nu = \Delta E. \quad (4.4.4)$$

Pro čistý cer platí, že rezonanční podmínka přechodu $Ce\ 4d \rightarrow Ce\ 4f$ nastává pro $\Delta E \cong 122\ eV$.

Obecně při rezonanci dochází k zesílení fotoemise ze všech elektronových hladin, které mají nižší vazebnou energii než hladina, z níž je elektron excitován (obr. 4.4.4 (a)), neboť energetický rozdíl ΔE je dostatečný k ionizaci těchto hladin. Nakonec ještě poznamenejme, že kvantově mechanická výběrová pravidla dovolují přechod $Ce\ 4d \rightarrow Ce\ 4f$ pouze z elektronové hladiny $Ce\ 4d_{5/2}$ nikoli však z hladiny $Ce\ 4d_{3/2}$.

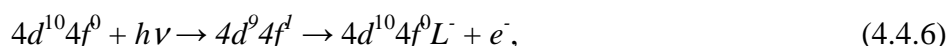
Rezonanční proces v systémech s neobsazenou hladinou $4f\ (4f^0)$

V návaznosti na předchozí výklad může být rezonanční proces ze systémů s obsazenou hladinou $4f$ (tj. $4f^1$), tedy z hladin atomů ceru ve stavu Ce^0 a Ce^{3+} , popsán následujícím schématem:



kde $h\nu$ značí foton primárního záření a e^- emitovaný fotoelektron.

Je známo, že též na systémech s neobsazenou hladinou ($4f^0$), např. CeO_2 , (Ce^{4+}) je rezonanční efekt pozorovatelný [42]. Je jasné, že vzhledem k tomu, že na hladině $4f$ není žádný elektron, musí proces fotoemise probíhat jiným způsobem - rezonanční fotoemisi ze systémů $4f^0$ pak lze popsat jako:



kde L pochází ze slova ligand (dárce) a L^- značí díru ve valenčním pásu¹.

Ligandem elektronu je v tomto případě atom kyslíku, v němž se nachází elektron

¹ obvyklé značení pro oxidy podle např. [36,42]

chybějící hladině $Ce\ 4f$ a zprostředkující vazbu $Ce-O$. Znamená to tedy, že do fotoemisního procesu vstupuje elektron atomu kyslíku.

Postup měření spekter RPES

Průběh měření spekter RPES je následující: Po krocích se mění primární energie $h\nu$ a pro každou hodnotu $h\nu$ se změří fotoelektronové spektrum metodou SRPES v zadaném intervalu vazebných energií E_B . Na obr. 6.1.3(a) je uveden příklad RPES spektra valenčního pásu pořízeného při studiu systému $Ce/Pd(111)$ v rámci této práce.

Tvar naměřených spekter se může měnit se změnou primární energie i v případě, kde nedochází k rezonančnímu procesu, neboť se změnou energie fotonů $h\nu$ se mění fotoionizační účinné průřezy pro různé hladiny různě. Znalost závislostí těchto veličin, které byly vypočteny, např. [40], nebo experimentálně určeny, umožňuje z těchto spekter získat cenné informace. Dosažení energie fotonů $h\nu$, při níž dojde k rezonanci, se na spektrech projeví charakteristickým zesílením signálu fotoelektronů z dané hladiny.

Existuje více způsobů, jakými lze naměřená spektra RPES zpracovat tak, aby nám poskytla detailní informace o elektronové struktuře zkoumaného systému. Křivky CIS (Constant Initial State) udávají průběh intenzity fotoelektronového signálu v závislosti na měnící se primární energii $h\nu$ pro konkrétní vazebnou energii E_B . Jedná se o řez trojrozměrného grafu na obr. 6.1.3(a) rovinou kolmou na osu E_B pro danou hodnotu vazebné energie. Pro redukci šumu je vhodné brát vždy střední hodnotu intenzity pro určitý malý interval vazebných energií E_B . Příklad křivek CIS normovaných na maximum intenzity pro spektrum z obr. 6.1.3(a) je uveden na obr. 6.1.3(b).

Další možností, která však vyžaduje zvláštní opatrnosti, je přímá extrakce hustoty obsazených stavů jednoho konkrétního pásu odečtením fotoemisního spektra změřeného v rezonanci a mimo rezonanci. Viz např. 6.1.6(c).

4.5. Difrakce pomalých elektronů (LEED)

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

Další podrobnosti o této metodě lze nalézt např. v [43].

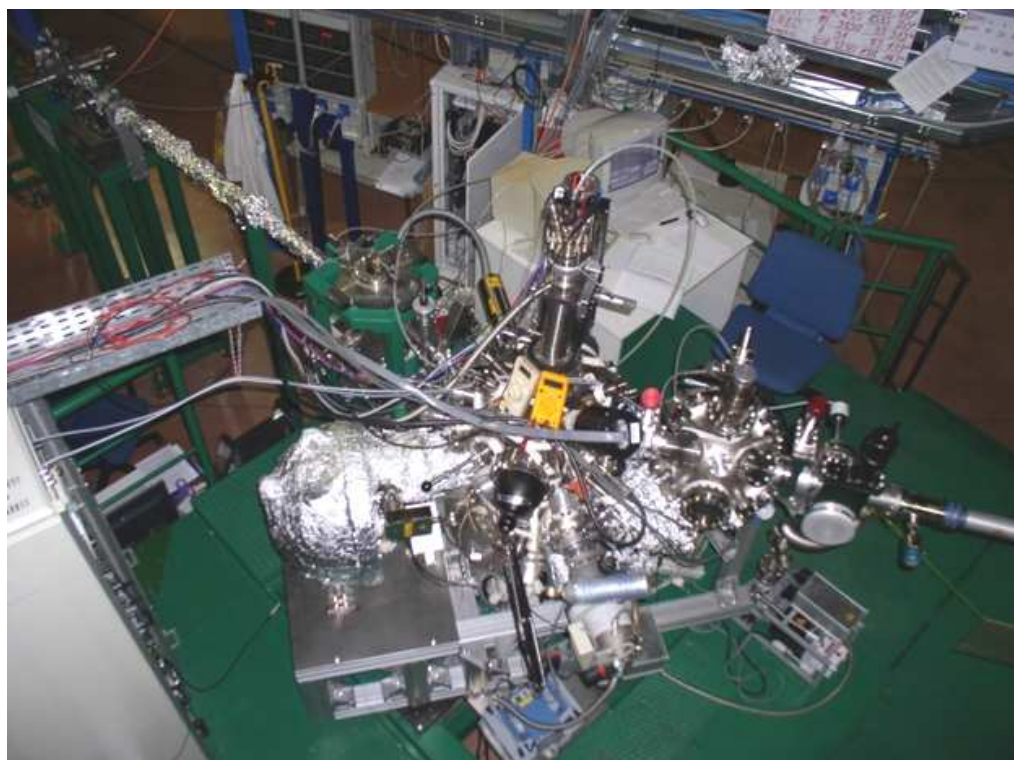
5. Experimentální zařízení

Příprava modelových katalytických systémů $\text{Ce}(\text{O}_x)\text{-Pd}(111)$, $\text{Sn-CeO}_2(111)$ a $\text{Au-CeO}_2(111)$ a jejich studium metodami analýzy povrchů popsanými v kap. 2 se uskutečnily v aparatuře na měřicí stanici MSB (Materials Science Beamline) na detašovaném pracovišti MFF UK na synchrotronu Elettra v Terstu, které je společným projektem Univerzity Karlovy, Praha; Akademie věd ČR, Praha a Sincrotrone Elettra, Trieste. V této kapitole naleznete popis hlavního dobového experimentálního vybavení laboratoře MSB, tedy zařízení, kterým byla stanice vybavena v době konání experimentů – v letech 2005-2009.

5.1. Ultravakuová aparatura

Experimentální aparatura, viz obr. 5.1.1, sestává ze tří vakuových komor, jež jsou navzájem odděleny plochými ventily. Nejmenší - vkladací komora je vybavena dlouhým magnetickým transferem, který umožňuje vkládání vzorků jak do přípravné, tak i hlavní experimentální komory bez přerušení vakua. Přípravná komora kulovitěho tvaru je vybavena zařízeními sloužícími pro přípravu vzorků metodami, které nejsou vhodné k umístění v hlavní komoře. V našem případě to bylo například zařízení určené pro vysokofrekvenční plazmatickou oxidaci, použitou při přípravě vzorků referenčního SnO_2 . Hlavní válcová experimentální UHV komora s mezním tlakem pod 1.10^{-8} Pa je čerpána turbomolekulární a suchou primární vývěvou. Pro zvýšení čerpací rychlosti je navíc vybavena pomocnou titanovou sublimační vývěvou.

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



Obr. 5.1.1: Experimentální aparatura (pohled shora)

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

5.2. Zařzení pro fotoelektronovou spektroskopii

Energie elektronů obíhajících v prstenci urychlovače (ring) činí 2 až 2.4 GeV. Injekce elektronů probíhá nejméně jednou za 24 hodin a během doby mezi injkcemi poklesne proud elektronů v prstenci přibližně na jednu třetinu. V místě zakřivení dráhy elektronů ohybovým magnetem vzniká záření, které pokračuje přes sférické zrcadlo (prefocussing mirror) skrz vstupní štěrbinu (entrance slit) do monochromátoru. V době konání experimentů šlo o prototyp vyrobený firmou DeLong Instruments podle konceptu monochromátoru SX700 [23]. Obsahoval rovinné zrcadlo (plane mirror) a mřížku (plane grating). Poloha a úhel natočení zrcadla a úhel natočení mřížky byly nezávisle řízeny servomotory a aktuální polohu zjišťovala soustava lineárních enkodérů. Monochromátor umožňoval ladit energie v rozsahu cca 40 až 900 eV. Na vyšších energiích byla intenzita záření příliš nízká. Monochromátor byl v roce 2009 nahrazen novým zn. BesTec. Po výstupu z monochromátoru pokračuje svazek záření na výstupní štěrbinu přes další sférické zrcadlo (refocussing mirror) do experimentální komory, kde dopadá na vzorek pod úhlem 60° od normály. Optickou dráhu od experimentální aparatury odděluje několik bezpečnostních elektropneumatických ventilů, jež se v případě zvýšení tlaku rychle uzavřou, aby nedošlo k narušení vakua v prstenci.

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

Pro disperzní analýzu elektronů je komora vybavena hemisférickým elektronovým analyzátozem Phoibos 150 od firmy Specs s poloměrem křivosti dráhy elektronů 150 mm. Fotoelektrony vletí do vstupní optiky, která umožňuje

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

5.3. Zařízení pro LEED

Kontrola struktury povrchu krystalu *Pd(111)*, *Cu(111)*, připravených povrchů *CeO₂(111)* a určení rekonstrukcí indukovaných adsorpcí atomů *Ce*, *Sn* a *Au* byla prováděna zařízením pro difrakci pomalých elektronů LEED, kterým je aparatura vybavena. Stínítko je snímáno CCD kamerou a obraz přenášen do počítače.

5.4. Iontové dělo

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

5.5. Napařovací zdroje

Depozice kovů *Ce*, *Sn* a *Au* se prováděla napařovacími zdroji typu MEBES. Princip vypařování spočívá v lokálním ohřevu malého kousku drátu z vypařovaného materiálu umístěného v kelímku bombardem intenzivním proudem elektronů z přímo žhavené katody. Okolí kelímku je kryto pláštěm s malým otvorem v čele vypařovačla, čímž se zlepšuje směrovost a výrazně se snižuje nežádoucí tepelné záření do prostoru experimentální komory. Napájecí zdroj udržuje stabilizovaný emisní proud a tím do značné míry i konstantní vypařovací rychlost.

5.6. Upevnění, ohřev a chlazení vzorku

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

5.7. Napouštěcí systém plynů

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

6. Výsledky

Systémy studované v této práci byly připravovány metodou *in-situ*, tj. přímo ve vakuové komoře, v níž následně probíhala jejich analýza.

Všechna SRPES a RPES spektra jsou normována k intenzitě primárního záření. V uváděných spektrech dubletů *Ce 3d*, *Pd 3d* a *Sn 4d* je odečteno Shirleyho pozadí. Ve valenčních pásech se odečet pozadí neprovádí.

6.1. Systém $\text{Ce}(\text{O}_x)$ -Pd(111)

Cílem tohoto experimentu bylo použít techniku RPES k prozkoumání vlastností elektronové struktury tenkých vrstev ceru na paládiovém substrátu připravených za různých podmínek. Připravenými a zkoumanými povrchy při tomto experimentu byly: vrstva ceru v kovovém (neoxidovaném) stavu na *Pd* substrátu získaná vakuovým napařováním, slitina *Ce-Pd* získaná žháním předchozí vrstvy ve vakuu a vrstvy oxidu ceru s různým stupněm oxidace.

Pro experiment byl použit monokrystal paládía ohraničený rovinou s povrchovou orientací (111) (v mezích 0.2°) ve tvaru disku o průměru cca 10 mm. Monokrystal byl po vložení do komory ve vakuu čištěn střídavě cykly bombardu ionty Ar^+ o energii 1 keV (o trvání přibližně 30 min), žháním na teplotu 600°C v tlaku $1 \cdot 10^{-5}$ Pa O_2 a rychlými ohřevy ve vakuu až do teploty 950°C . Zvýšená teplota pomáhá desorpci nečistot z povrchu a zároveň urychluje difúzi nečistot z objemu vzorku na povrch, kde mohou být odprášeny iontovým bombardem. Navíc s rostoucí teplotou se zlepšuje mobilita atomů a nerovnosti povrchu se vyhlazují. Chemická čistota byla zkontrolována metodou XPS.

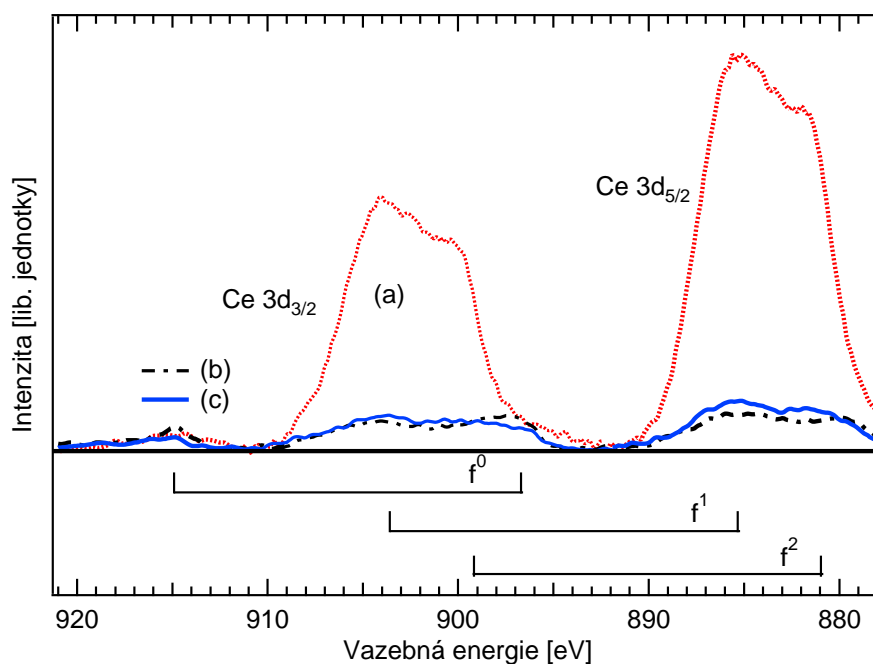
Na vyčištěný povrch monokrystalu $Pd(111)$ byla za pokojové teploty deponována vrstva ceru o tloušťce 12.5 ML. Emisní proud byl udržován konstantní, tudíž lze předpokládat i přibližně neměnnou vypařovací rychlost. Za předpokladu konstantní depoziční rychlosti jsme provedli její odhad na základě výsledků kvantitativní analýzy XPS spekter $Ce\ 3d$ a $Pd\ 3d$ učiněné pomocí programu *XPS MultiQuant* [44]. Odhad depoziční rychlosti Ce činil cca 0.06 nm/min, což je ekvivalentní 1 ML za 6 min.

Vzorek po depoziční ceru byl pak žhán ve vakuu na teplotu 700°C a poté vystaven expozici 10 L O_2 , za účelem připravit vrstvy s kovovým - neoxidovaným (po depoziční), dále slitinovým (po žhání) a také oxidickým (po expozici O_2) charakterem. Po všech experimentálních krocích následovala charakterizace elektronického stavu připravených systémů metodami PES, RPES a v některých případech i studium strukturních vlastností metodou LEED.

XPS spektra $Ce\ 3d$ po jednotlivých experimentálních krocích ukazuje obr. 6.1.1. Spektrum se skládá ze tří dubletů (f^0 , f^1 a f^2) rozštěpených spin-orbitální interakcí $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$. Jednotlivé dublety reprezentují různé konfigurace hladiny $Ce\ 4f$ v koncovém stavu po fotoemisi a jejich existence plyne z hybridizace hladiny $4f$ v počátečním a koncovém stavu [45,46].

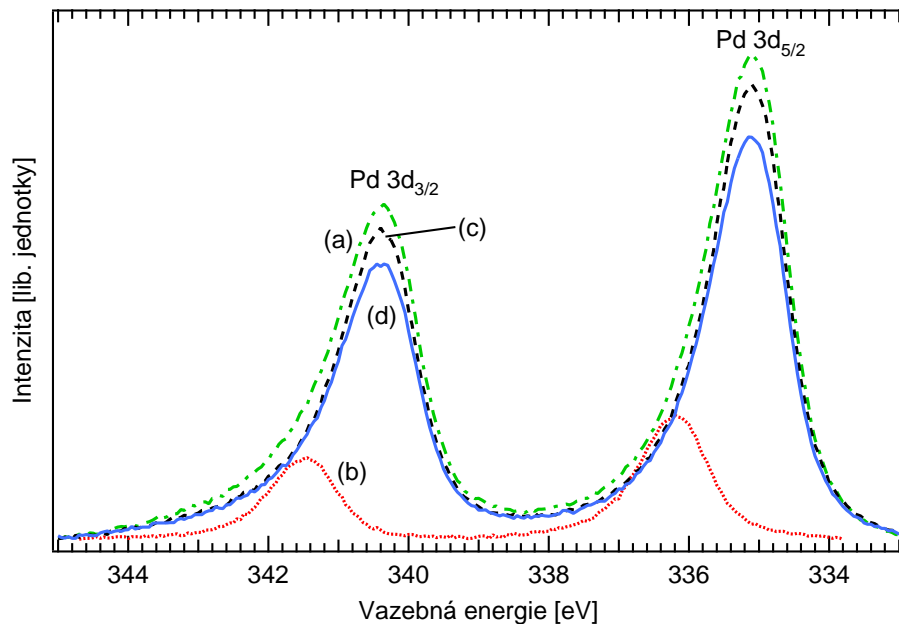
Relativně široká struktura spektra $Ce\ 3d$ změřeného po depoziční ceru může poukazovat na výskyt různých stavů příslušejících slitině $Ce-Pd$ [47]. Koncentrace atomů Pd ve slitině $Ce-Pd$, jež se vytvořila během depoziční a zapříčiňuje různé hybridizace hladiny $4f$, pravděpodobně dosahuje svého maxima na rozhraní mezi paládiovým substrátem a deponovanou vrstvou ceru a klesá ve směru kolmém ze vzorku.

XPS spektrum hladiny $Pd\ 3d$ je vyobrazeno na obr. 6.1.2. Ze spektra je vidět významný posuv píku $Pd\ 3d_{5/2}$ o cca 1.1 eV směrem k vyšší vazebné energii a pokles pološířky píku $Pd\ 3d_{5/2}$ o cca 0.2 eV po napaření vrstvy ceru. To ukazuje, že za pokojové teploty se na rozhraní $Ce-Pd$ vytvoří výše zmíněná slitina $Ce-Pd$ bohatá na cer (např. [48] uvádí slitinu se stechiometrií Ce_7Pd_3). Tloušťku vrstvy slitiny odhadujeme na několik ML, neboť fotoelektronové spektrum $Pd\ 3d$ po depoziční ceru neobsahuje žádný příspěvek od paládiového substrátu.



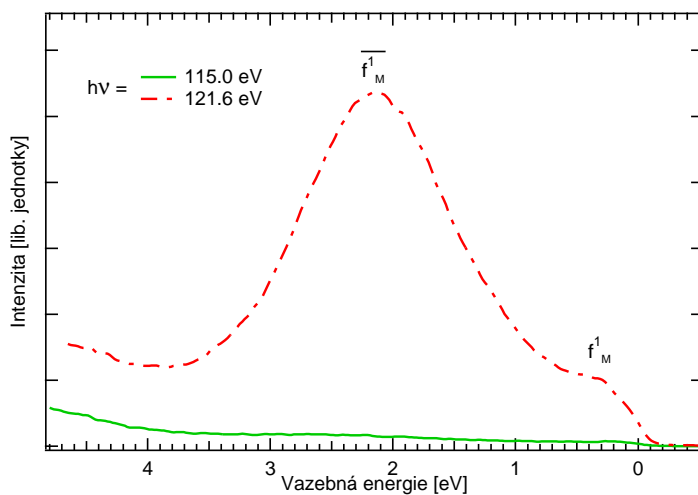
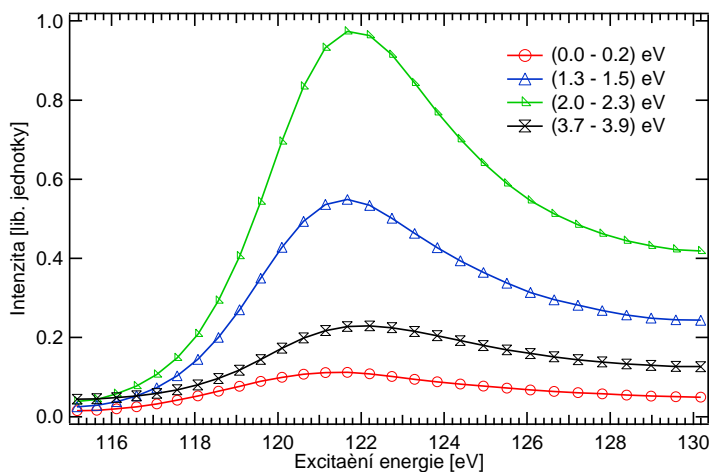
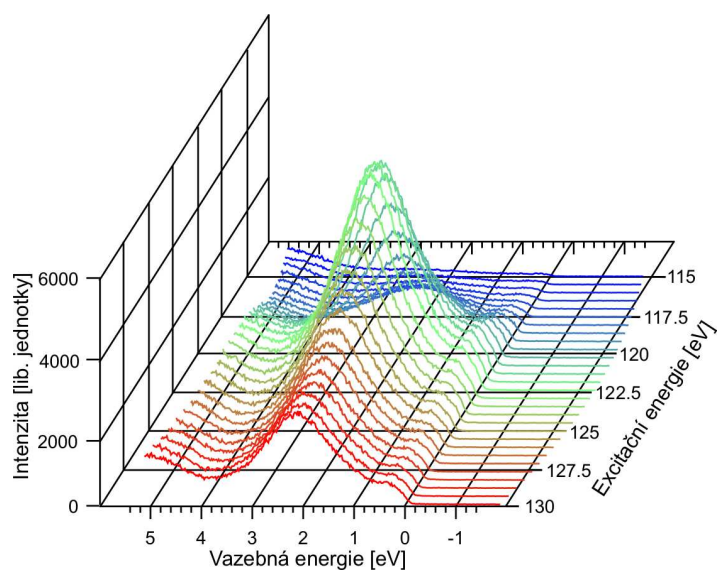
Obr. 6.1.1: XPS spektra dubletu $Ce\ 3d$ po depozici 12.5 ML Ce na monokrystal $Pd(111)$: po depozici (a); po ohřevu na $700^{\circ}C$ (b); po expozici 10 L O_2 (c).
Primární energie 1486.6 eV.

Na spektru $Ce\ 3d$ je po ohřevu na $700^{\circ}C$ patrný značný pokles intenzity signálu, přibližně na jednu desetinu původní hodnoty. Hladina $Pd\ 3d_{3/2}$ na obr. 6.1.2 se vrací zpět na energetickou pozici stejnou, jako má pík pro čistý Pd substrát. Pološířka píku $Pd\ 3d_{3/2}$ slabě vzrostla, zatímco intenzita píku se zvýšila přibližně třikrát. Tento fakt, společně s podstatným poklesem signálu $Ce\ 3d$ po ohřevu, viz obr. 6.1.1, potvrzuje vytvoření slitiny $Ce-Pd$ s nízkým obsahem ceru (např. [45,48,49] uvádějí slitinu se stechiometrií $CePd_7$). Expozice systému kyslíkem nezpůsobuje žádný znatelný energetický posun hladiny $Pd\ 3d_{5/2}$, zatímco pološířka hladiny vzroste o cca 0.06 eV. To znamená, že chemický stav Pd substrátu nebyl ovlivněn expozicí vzorku kyslíkem. Dále lze, ve shodě s [45,49], ze spekter $Ce\ 3d$ a $Pd\ 3d$ vyčíst značnou difúzi ceru do podložky $Pd(111)$. Zvýšením teploty vzorku na $700^{\circ}C$ se efekt difúze atomů ceru do krystalu Pd výrazně projeví.



Obr. 6.1.2: XPS spektrum dubletu $Pd\ 3d$ povrchu Pd(111): čistý povrch Pd (a); po depozici 12.5 ML Ce (b); po ohřevu na $700^\circ C$ (c); po expozici 10 L O_2 (d).
Primární energie 1486.6 eV.

Při měření metodou RPES byla energie excitačního záření $h\nu$ laděna po krocích ze 115 na 130 eV. Soubor informací získaných metodou RPES pro vrstvu 12.5 ML ceru na Pd(111) ukazuje obr. 6.1.3. EDC křivky zobrazující závislost tvaru spektra valenčního pásu na primární energii jsou uvedeny na 6.1.3(a). Těmto spektrům přísluší křivky CIS vyhotovené pro zvolené intervaly vazebných energií E_B , viz obr. 6.1.3(b). Pro snížení šumu ve spektrech CIS, byla intenzita fotoelektronů integrována přes úzký interval vazebných energií (hodnoty vazebných energií uvedeny v grafu). Kvůli lepší přehlednosti jsou křivky normovány k maximu intenzity. CIS křivky ukazují, že valenční pás dosahuje rezonančního maxima pro energii fotonů 121.6 eV. Vybrané EDC křivky pro energie fotonů 115 eV (mimo $Ce\ 4d-4f$ rezonanci) a 121.6 eV ($Ce\ 4d-4f$ rezonance) jsou vyobrazeny na obr. 6.1.3(c).

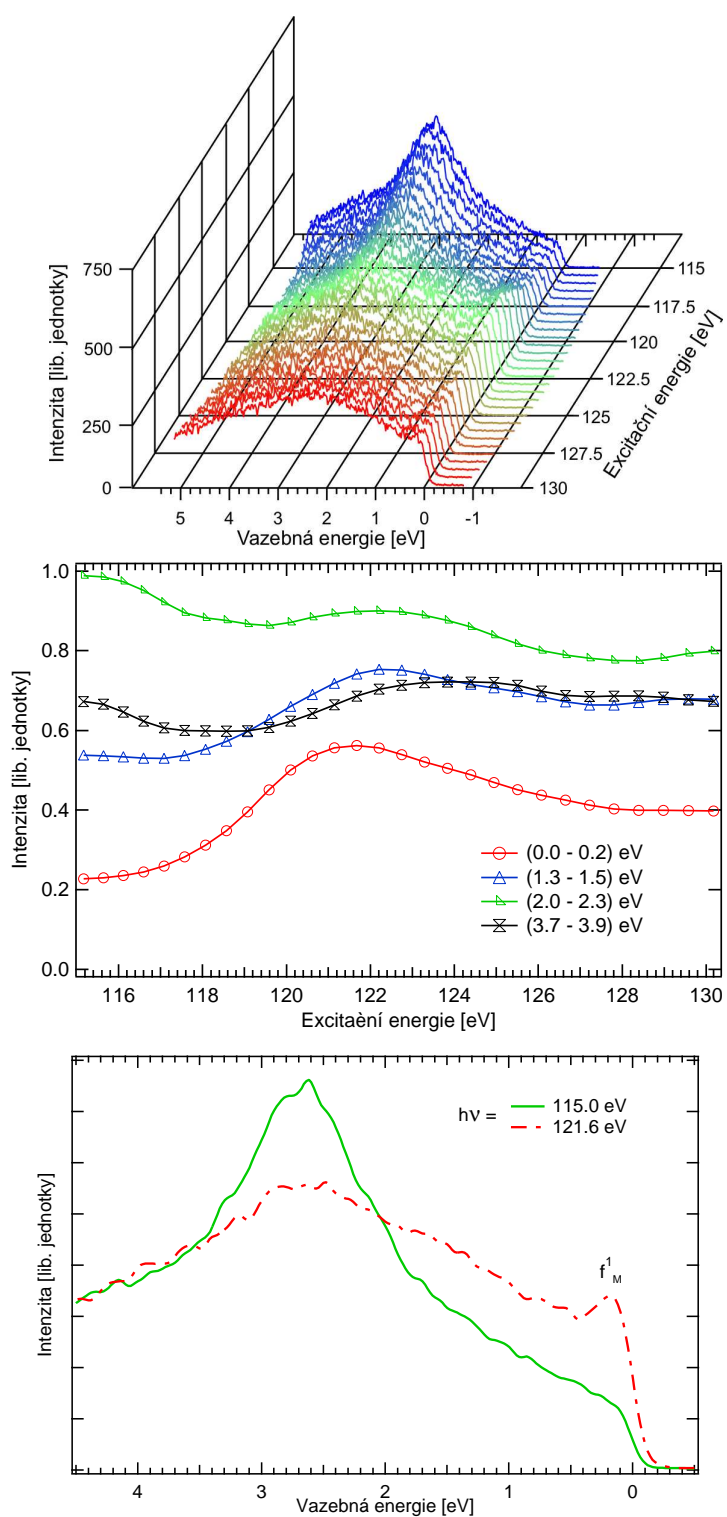


Obr. 6.1.3 RPES spektra valenčního pásu po depozici 12.5 ML *Ce* deponovaného na monokrystal *Pd(111)*: EDC křivky (a); CIS křivky (b); vybrané EDC křivky pro 115 eV (mimo rezonanci) a 121.6 eV (*Ce 4d-4f* rezonance) (c).

Na spektru valenčního pásu měřeném s primární energií 121.6 eV (viz obr. 6.1.3(c)) jsou patrné 2 píky: zřetelný pík $\overline{f_M^1}$ (M značí kov-metal, číslo 1 označuje obsazenost počátečního stavu $4f^1$) na vazebné energii 2.15 eV pod Fermiho mezí (E_F) méně zřetelnou složku f_M^1 , která se nachází v těsné blízkosti E_F . Obě složky $\overline{f_M^1}$ a f_M^1 reprezentují dvě různé elektronové konfigurace koncového stavu $Ce 4f$. Obě vykazují rezonanční zesílení při excitační energii přibližně 121.6 eV.

Příčiny vzniku dvou složek $\overline{f_M^1}$ a f_M^1 vysvětluje Kotaniův-Toyozawův model fotoemise popsany v [36,50,51]. Během fotoemisního procesu je prázdná hladina $Ce 4f$ posunuta pod strop valenčního pásu a (přestože je neobsazená) formálně reprezentuje pozitivně nabitou díru. V kovu se předpokládá, že díra může být odstíněna nábojem ze širokého vodivostního pásu d , což vede ke vzniku koncového stavu označeného $\overline{f_M^1}$. V jiném případě část náboje z pásu d přímo přeteče na sníženou hladinu f , přičemž vzniká stav f_M^1 . Protože lokalizovaný f -stav představuje účinnější stínění než široký pás d , má pík konečného stavu f_M^1 menší vazebnou energii než pík $\overline{f_M^1}$. Velký rozdíl v intenzitě spektra valenčního pásu měřeného v rezonanci a mimo rezonanci (obr. 6.1.3(c)) ukazuje, že příspěvek pásu $Pd 4d$ ke spektru měřeného v rezonanci ($h\nu=121.6\text{eV}$) je zanedbatelný, neboť excitační energie je blízko Cooperova minima hladiny $Pd 4d$ [40].

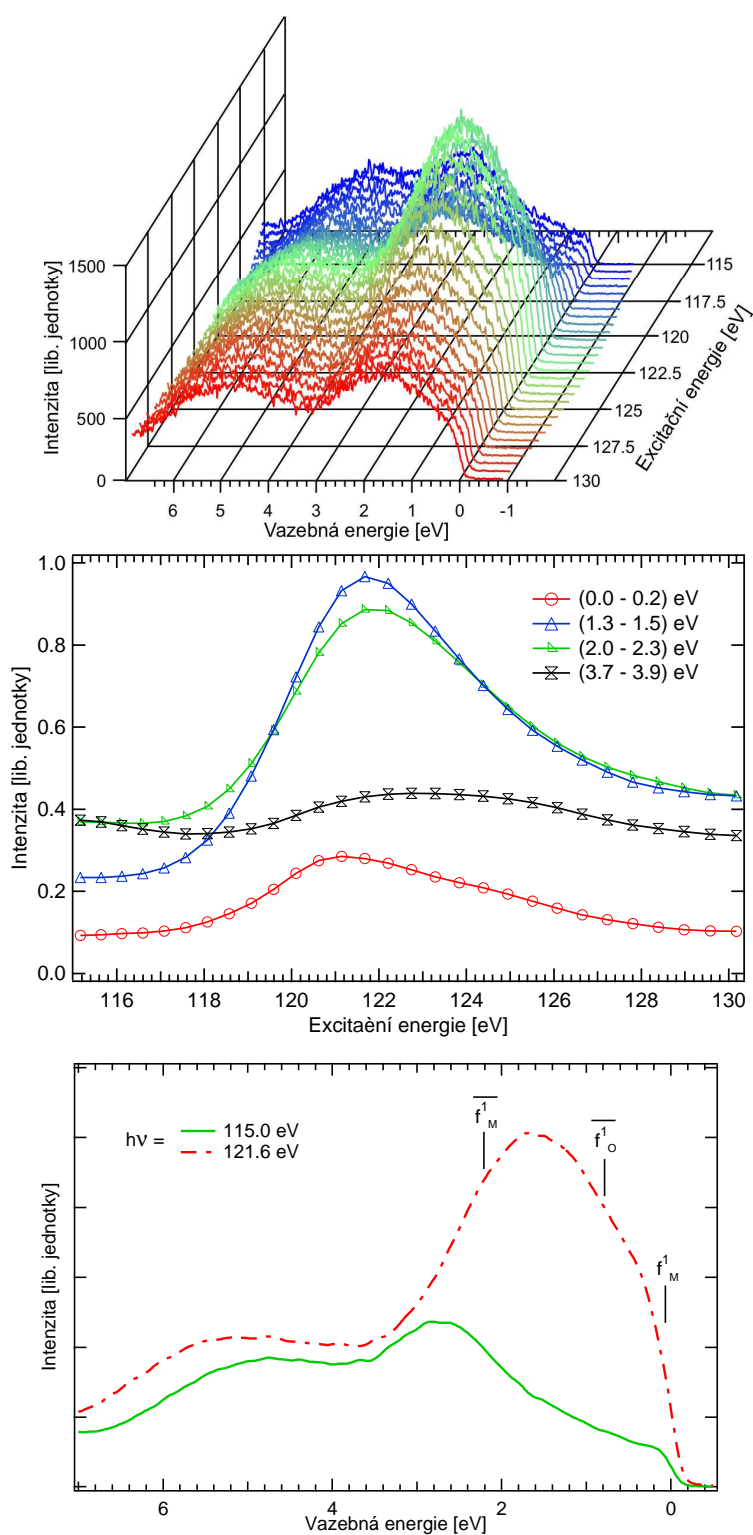
Obr. 6.1.4 představuje výsledky měření metodou RPES pro 12.5 ML Ce deponovaného na $Pd(111)$ po ohřevu na 700°C , tedy slitinu $Ce-Pd$ bohatou na paládium. Ze spekter je na první pohled patrné, že pík $\overline{f_M^1}$ zde chybí a pouze složka f_M^1 (blízko Fermiho meze) má rezonanční charakter, tedy přísluší fotoemisi z atomů ceru. Chybějící konečný stav $\overline{f_M^1}$ může být vysvětlen difúzí ceru do objemu podpovrchové vrstvy monokrystalu paládia. Možná interpretace nepřítomnosti píku $\overline{f_M^1}$ může být totiž vytvoření silně hybridizovaných stavů $Ce 4f - Pd 4d$, v nichž je konečný stav $\overline{f_M^1}$ potlačen díky dobré účinnosti stínění d -elektrony paládia.



Obr. 6.1.4 RPES spektra valenčního pásu po depozici 12.5 ML *Ce* deponovaného na monokrystal *Pd(111)* a ohřevu na 700°C: EDC křivky (a); CIS křivky (b); vybrané EDC křivky pro 115 eV (mimo rezonanci) a 121.6 eV (*Ce 4d-4f* rezonance) (c).

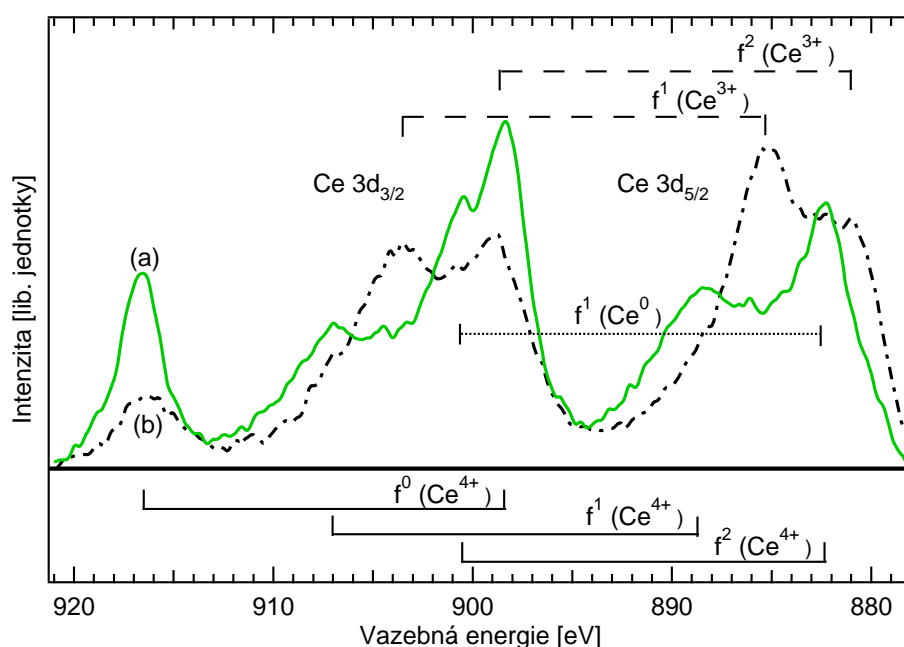
Pík na vazebné energii 2.7 eV nevykazuje rezonanční charakter, a tedy může být přiřazen stavům $Pd\ 4d$. Pokles intenzity píku $Pd\ 4d$ s rostoucí excitační energií může být vysvětlen poklesem fotoionizačního účinného průřezu díky blízkému Cooperově minimu. Výrazný energetický posuv píku $Pd\ 4d$ z 1.4 eV (pro čisté Pd) na 2.7 eV vyvolaný hybridizací orbitalů $Pd\ 4d$ a $Ce\ 4f$ je význačný rys vytvoření slitiny $Ce-Pd$. To je v souladu s předchozími výsledky studia pásové struktury slitiny Pd získanými úhlově rozlišenou ultrafialovou spektroskopií [52].

Z obr. 6.1.5 jsou patrné významné změny tvaru RPES spekter po expozici povrchu $Pd-Ce$ 10 L O_2 , které indikují změny chemického stavu systému. Z porovnání dat v grafech na obr. 6.1.3 a 6.1.5 je vidět, že rezonanční excitační energie je stále 121.6 eV. Obr. 6.1.5 ukazuje, že po adsorpci kyslíku je rezonanční maximum široké a navíc obsahuje novou rezonanční komponentu, označenou \overline{f}_O^1 (O značí kyslík) pozorovatelnou na vazebné energii 1.4 eV. Z předchozích experimentů na oxidu ceru prováděných metodou RPES [42] je známo, že pík valenčního stavu $4f$ pro Ce^{3+} má rezonanční maximum nedaleko od energie budícího záření $h\nu=121.6$ eV, zatímco pík stavu $4f$ (Ce^{4+}) má maximum pro přibližně 124.5 eV. Z toho lze vyvozovat, že nový rezonanční pík \overline{f}_O^1 ukazuje na přítomnost třímocného Ce^{3+} , charakteristického pro redukovaný oxid Ce_2O_3 , který se vyznačuje částečně obsazeným stavem $Ce\ 4f$. Nerezonanční píky, které jsou vidět na obr. 6.1.5 v pásu vazebných energií cca 4-6 eV odpovídají stavům $O\ 2p$ chemisorbovaného kyslíku. Rezonanční zesílení píku \overline{f}_O^1 (viz obr. 6.1.5) ve srovnání s rezonančním zesílením píku \overline{f}_M^1 pro slitinu $Pd-Ce$ na obr. 6.1.4 (poměr píků $\frac{\overline{f}_M^1}{f_M^1}$ koncových stavů na obr. 6.1.4 se změnil téměř z nuly na 1.5 pro $\frac{\overline{f}_O^1}{f_M^1}$ v obr. 6.1.5), což může být vysvětleno méně efektivním stíněním vodivostními elektrony paládia v případě chemisorpce kyslíku na povrchu slitiny $Pd-Ce$. Menší poměr intenzit koncových stavů $\frac{\overline{f}_M^1}{f_M^1}$ pro obr. 6.1.4 ve srovnání s obr. 6.1.3 (po depozici) může být výsledkem hybridizace stavů $Ce\ 4f$ a $Pd\ 4d$.



Obr. 6.1.5 RPES spektra valenčního pásu po depozici 12.5 ML *Ce* deponovaného na monokrystal *Pd(111)*, ohřevu na 700°C a expozici 10 L O_2 : EDC křivky (a); CIS křivky (b); vybrané EDC křivky pro 115 eV (mimo rezonanci) a 121.6 eV (*Ce 4d-4f* rezonance) (c).

V druhé části tohoto experimentu byly na podložce *Pd(111)* připravovány tenké vrstvy oxidu ceru. Vrstvy byly deponovány reaktivním napařováním v kyslíkové atmosféře s parciálním tlakem O_2 $2 \cdot 10^{-5}$ Pa, při teplotě substrátu 250°C . Deponovaná vrstva oxidu ceru měla tloušťku ekvivalentní 1.7 ML ceru ve stavu neoxidovaného kovu. Pozice hlavních složek dubletu fotoelektronového spektra hladiny *Ce 3d* charakteristických pro tří- (Ce^{3+}) a čtyřmocnou (Ce^{4+}) formu ceru a cer v kovovém stavu (Ce^0) jsou vyznačeny v XPS spektrech připravených vrstev dvou různých oxidů ceru na obr. 6.1.5.

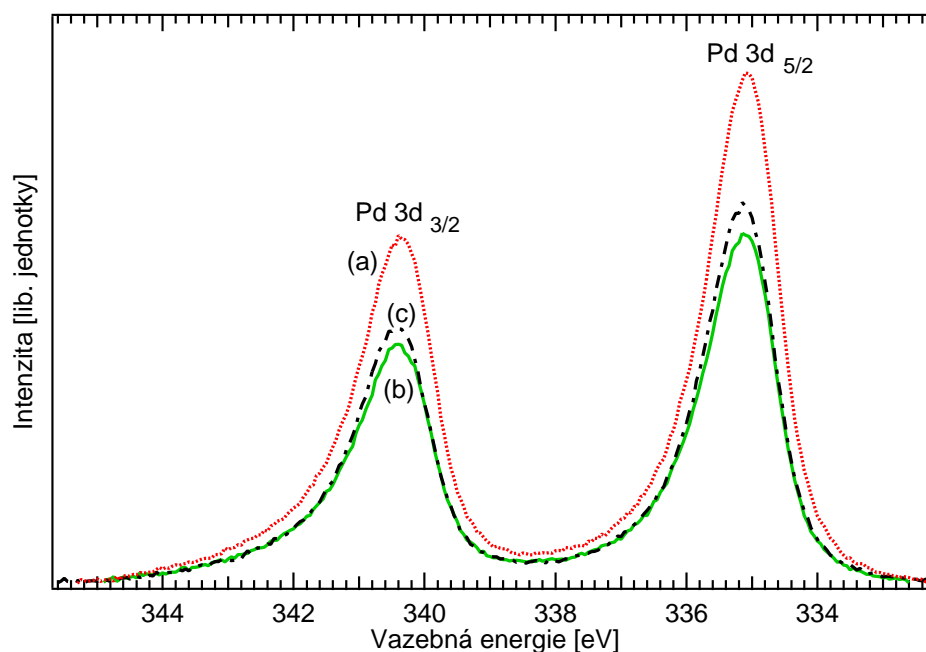


Obr. 6.1.5: XPS spektra dubletu *Ce 3d* po depozici 1.7 ML CeO_2 na monokrystal *Pd(111)*: po depozici (a); po ohřevu na 600°C (b). Primární energie 1486.6 eV.

Ze spekter *Ce 3d* na obr. 6.1.5 je patrné, že první z připravených vrstev oxidu ceru má stechiometrii blížíící se jeho čtyřmocné podobě – oxidu ceričitému CeO_2 . Intenzivní signál komponenty f^0 (916.5 eV) společně se složkou f^2 (882.2 a 900.5 eV), jež má nižší intenzitu než f^1 (888.5 a 907 eV), lze považovat za důkaz, že ve vzorku je obsažen CeO_2 [13, 53-56]. Na druhou stranu, jak dále

uvidíme ze spekter RPES, vzorek není jen čistě čtyřmocný oxid ceričitý, ale slabě redukovaný CeO_2 , kde defekty mají převážně povrchový charakter.

Naopak vzorek oxidu ceru na $Pd(111)$ vzniklý po ohřevu výše popsaného vzorku na $600^\circ C$ se svou stechiometrií zřejmě blíží redukovanému oxidu ceritému Ce_2O_3 . Pokles signálu f^0 spojený se vzrůstem a energetickým posuvem složek f^1 (885.5 a 903.5 eV) a f^2 (881.2 a 897.7 eV) k nižším vazebným energiím je charakteristický pro redukcí oxidu, tj. přechod $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ [13, 54-56].



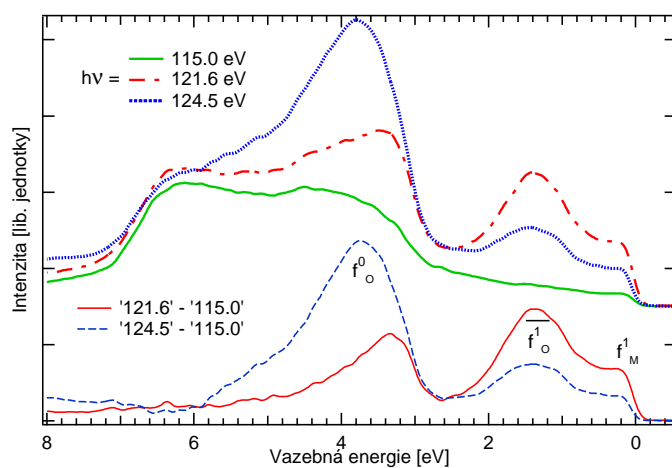
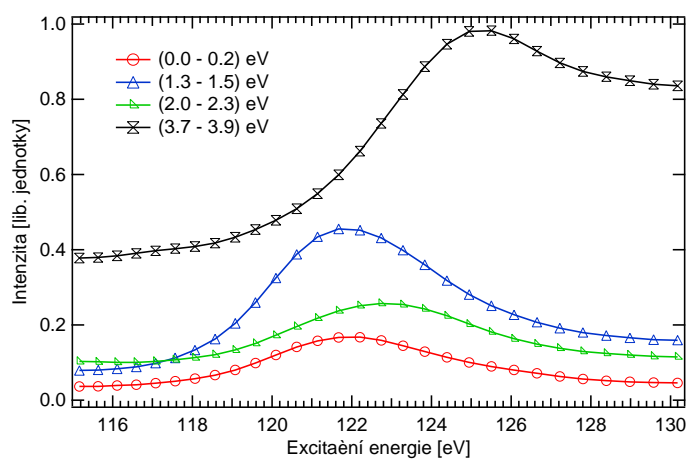
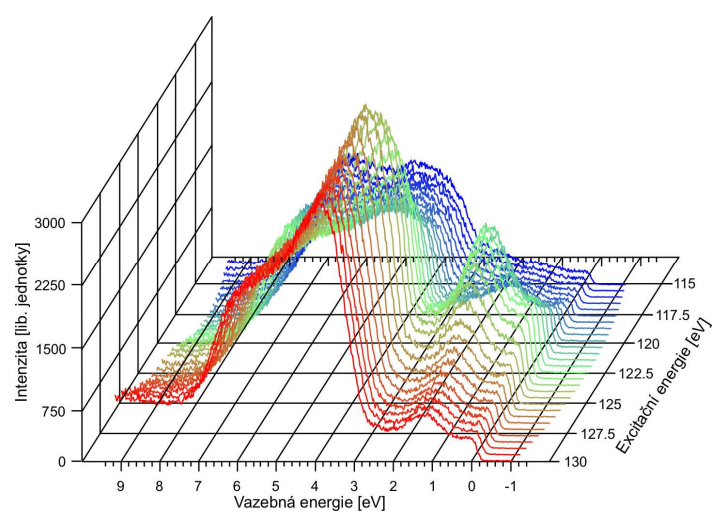
Obr. 6.1.6: XPS spektrum dubletu $Pd\ 3d$: čistého povrchu $Pd(111)$ (a); po depozici $1.7\ ML\ CeO_2$ (b) a po ohřevu na $600^\circ C$ (c). Primární energie $1486.6\ eV$.

Spektra $Pd\ 3d$ jsou vyobrazena na obr. 6.1.6. Narozdíl od spekter na obr. 6.1.2 pro systém $Ce/Pd(111)$ zde nejsou patrné žádné viditelné posuvy vnitřních hladin zapříčiněné depozicí oxidu ceru a následným ohřevem. Pokles intenzity signálu hladiny $Pd\ 3d$ substrátu je způsoben útlumem pokrytím vrstvou oxidu ceru.

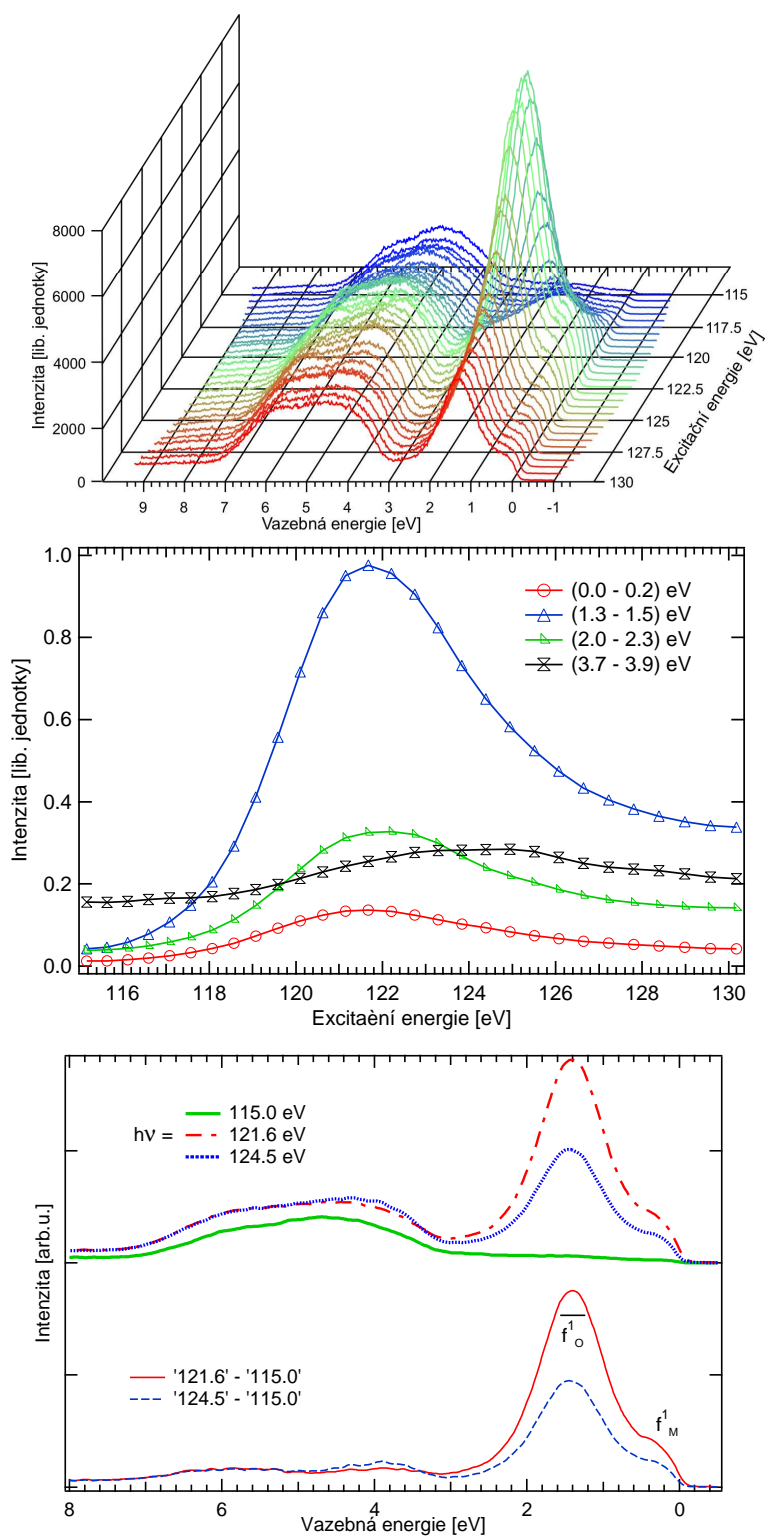
RPES spektra valenčního pásu pro vrstvu oxidu ceru ukazuje obr 6.1.7. CIS křivky na obr. 6.1.7(b) ukazují silné rezonanční efekty pozorované pro energie 121.6 eV a 124.5 eV.

Ve valenčním pásu tak rozeznáváme tři rezonanční píky $4f$: již pozorované \overline{f}_O^1 (na vazebné energii 1.4 eV) a f_M^1 (blízko Fermiho meze), oba s rezonančním maximem pro $h\nu=121.6$ eV, a dále nový pík f_O^0 na 3.8 eV (O značí oxid) s maximálním rezonančním zesílením pro $h\nu=124.5$ eV. Rezonanční pík f_O^0 může být ve shodě s [42] přiřazen stavu Ce^{4+} charakteristickému pro čtyřmocný oxid ceričitý CeO_2 . Pík f_M^1 může být interpretován jako příslušející efektivně stíněnému konečnému stavu $4f^0$ (počáteční stav $4f^d$), který je pravděpodobně spojen s vytvořením slitiny $Ce-Pd$ v rozhraní mezi vrstvou oxidu ceru a paládiovým substrátem, která se vytváří v počátcích růstu vrstvy oxidu.

V grafu 6.1.7(c) srovnáváme spektra VB měřená v rezonanci ($h\nu=121.6$ eV, 124.5 eV) a mimo rezonanci (115 eV). Ve snaze zvýraznit rezonanční efekty a zobrazit příspěvky dané rezonancí jsou ve spodní části obrázku vynesena rozdílová spektra získaná odečtením spektra změřeného mimo rezonanci (115 eV) od spekter změřených v rezonanci ($h\nu=121.6$ eV, 124.5 eV). Rozdílová spektra tedy představují čistý příspěvek rezonančního zesílení k intenzitě fotoemisního spektra pro primární energie 121.6 eV a 124.5 eV. Přítomnost výrazného rezonančního píku f_O^0 charakteristického pro stav Ce^{4+} , spolu s \overline{f}_O^1 signalizujícího též přítomnost stavu Ce^{4+} ukazuje, že vzniklý oxid má převážně charakter CeO_2 (Ce^{4+}), což je ve shodě s výsledky publikovanými v obr. 6.1.5, ačkoli samotný příspěvek od stavu Ce^{3+} se projevuje jako rezonanční stav \overline{f}_O^1 . Porovnáním s obr. 6.1.5 lze usuzovat, že stavy Ce^{3+} mají povrchový charakter (spektrum Ce^{3+} je měřeno s nižší povrchovou citlivostí), a proto mohou být spojovány s povrchovými kyslíkovými vakancemi.



Obr. 6.1.7 RPES spektra valenčního pásu po depozici 1.7 ML CeO_2 na monokrystal $Pd(111)$: EDC křivky (a); CIS křivky (b); vybrané EDC křivky pro 115 eV (mimo rezonanci), 121.6 eV (Ce^{3+} rezonance), 124.5 eV (pro Ce^{4+} rezonanci) a rozdílová spektra (c)



Obr. 6.1.8 RPES spektra valenčního pásu po depozici 1.7 ML CeO_2 na monokrystal $Pd(111)$ a ohřevu na $600^\circ C$: EDC křivky (a); CIS křivky (b); vybrané EDC křivky pro 115 eV (mimo rezonanci), 121.6 eV (Ce^{3+} rezonance), 124.5 eV (pro Ce^{4+} rezonanci) a rozdílová spektra (c)

Z porovnání vazebných energií rezonančních píků \overline{f}_O^1 (1.4 eV) \overline{f}_M^1 (2.15 eV) a f_M^1 (blízko Fermiho meze) je patrné, že poloha rezonančního píku odpovídající stavu $4f^d$ ve spektru RPES je závislá na chemickém stavu, v němž se Ce atom vyskytuje. V případě trivalentního oxidu ceru Ce_2O_3 je situace kvalitativně odlišná ve srovnání s CeO_2 . $4f^1 L$ (L značí díru-ligand ve valenčním pásu) uspořádání v základním stavu, místo $4f^d$ pro cer v kovovém neoxidovaném stavu, vede v absorpční oblasti $4d \rightarrow 4f$ ke konečným stavům s uspořádáním $4f^d L^2$ a $4f^0 L$ ($4f^0$ v případě kovového Ce) [12].

Po ohřevu vzorku na 600°C se tvar RPES spekter významně mění, což je dobře patrné z porovnání obr. 6.1.7 a 6.1.8. Především výše zmíněný rezonanční pík f_O^0 na 3.8 eV (charakteristický pro stav Ce^{4+}) ve spektrech na obr. 6.1.8 není. To je efekt způsobený redukcí oxidu na oxid se stechiometrií blízkou Ce_2O_3 , což je také dobře patrné z obr. 6.1.5. Pozice píku \overline{f}_O^1 (1.4 eV) a f_M^1 (blízko Fermiho meze) zůstává v obou případech (obr. 6.1.7 a 6.1.8) stejná. Z porovnání obr. 6.1.7(c) a 6.1.8(c) lze vidět, že poměr $\frac{\overline{f}_O^1}{f_M^1}$ se výrazně zvýšil, zatímco poměr $\frac{f_O^0}{\overline{f}_O^1}$ značně poklesl. To je ve shodě s výsledky podobného experimentu spočívajícím v napaření tenkých vrstev oxidu ceru na $Rh(111)$ [12].

Z výše uvedených RPES spekter změřených pro různé stavy katalytického modelového systému $Ce(O_x)-Pd(111)$ je patrná jejich značná variabilita odrážející chemický stav studovaného systému. Proto si přehledně charakterizujeme hlavní rezonanční píky pozorované metodou RPES na systému $Ce(O_x)-Pd(111)$, viz v tab. 6.1.1.

V dalším textu se při popisu rezonančních píků ve spektrech valenčního pásu měřených metodou RPES nebudeme pro přehlednost držet výše uvedeného složitěho označení. Toto značení sloužilo k tomu, abychom co nejpodrobněji charakterizovali původ píků. Dále, kdy metoda RPES bude představovat především velmi citlivý indikátor chemického stavu atomu ceru, budeme pro popis rezonančních píků používat označení Ce^{0+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} .

Bude nás obzvláště zajímat, jestli se cer ve studovaných vzorcích vyskytuje v oxidačním stavu CeO_2 nebo Ce_2O_3 , popřípadě CeO_{2-x} . K tomu budeme používat metodu RPES s energiemi primárního záření: $h\nu=115$ eV (mimo rezonanci), 122 eV² (Ce^{3+} rezonance), 124.5 eV (Ce^{4+} rezonance).

Označení píku	Vazebná energie [eV]	Excitační energie [eV]	Chemický stav atomu Ce
f_M^1	blízko FM	121.6	Ce^0
$\overline{f_O^1}$	1.4	121.6	Ce^{3+}
$\overline{f_M^1}$	2.15	121.6	Ce^0
f_O^0	3.8	124.5	Ce^{4+}

Tab. 6.1.1 Přehled rezonančních píků pozorovaných metodou RPES pro systém $Ce(O_x)-Pd(111)$

6.2. Příprava tenkých spojitých epitaxních vrstev $CeO_2(111)$ na povrchu $Cu(111)$

Výzkum modelových katalytických systémů na pracovišti KFPP vyžaduje dobře ovládat techniku přípravy kvalitních tenkých spojitých vrstev $CeO_2(111)$, které nejen v době přípravy modelových katalyzátorů studovaných v této práci je věnována značná pozornost [57].

² V dalších kapitolách, popisujících novější měření metodou RPES, je pro dosažení rezonance stavů Ce^{3+} a Ce^0 používána již primární energie 122 eV (namísto 121.6 eV), jež lépe odpovídá dosažení rezonančního maxima.

Jako substrát pro přípravu tenkých vrstev CeO_2 byl použit monokrystal mědi (výrobce MaTec GmbH) ve tvaru disku o průměru 8 mm a tloušťce 2 mm, jehož povrchová orientace byla v mezích 0.2° rovnoběžná s rovinou (111).

Povrch monokrystalu byl po vložení do komory ve vakuu čištěn střídavě cykly bombardu ionty Ar^+ o energii 1 keV (o trvání přibližně 30 min) a žháním na teplotu $530^\circ C$. Chemická čistota byla zkontrolována metodou XPS.

Depozice CeO_2 na povrch monokrystalu $Cu(111)$ probíhala reaktivním vypařováním ceru v kyslíkové atmosféře vypařovadlem typu MEBES popsaným v kap. 5.5. Parciální tlak O_2 v komoře činil $5 \cdot 10^{-5}$ Pa a vzorek byl udržován na teplotě $250^\circ C$. Tloušťku deponovaných tenkých vrstev jsme obvykle odhadovali např. na základě výsledků kvantitativní analýzy XPS spekter $Ce\ 3d$ a $Cu\ 2p_{3/2}$ učiněné pomocí programu *XPS MultiQuant* [44]. Po skončení depozice chladne vzorek na pokojovou teplotu po dobu cca 5 min v atmosféře kyslíku.

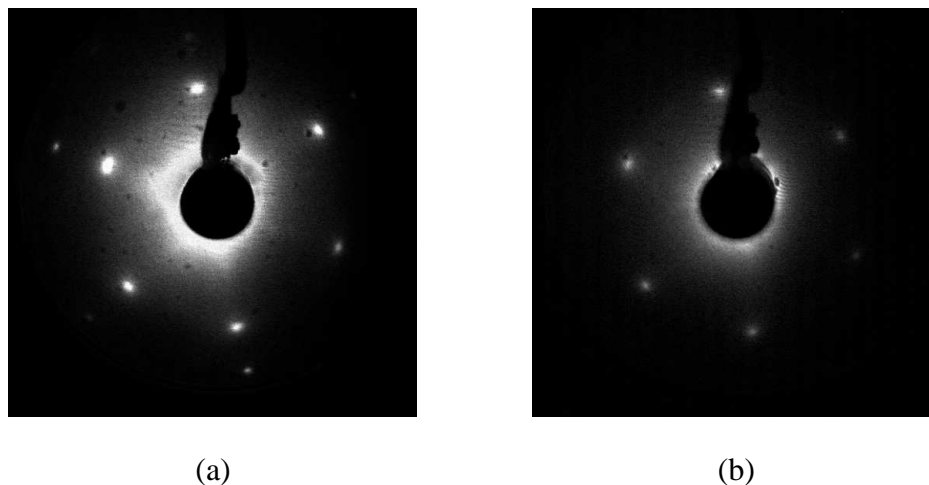
Tímto postupem, jehož podrobnosti jsou publikovány v [57], byly na povrchu monokrystalu $Cu(111)$ připraveny spojitě tenké epitaxní vrstvy $CeO_2(111)$ o tloušťce 1.5 nm (přibližně 5 ML CeO_2)³.

Po skončení depozice bylo strukturní uspořádání povrchu vzorku zkontrolováno metodou LEED. Difraktogram, viz obr. 6.2.1 vykazoval zmizení difrakčních bodů odpovídajících povrchu $Cu(111)$ a vytvoření difrakčního obrázku odpovídajícího povrchové struktuře (1.5 x 1.5) epitaxní vrstvy $CeO_2(111)$ [57]. Pomineme-li možnost vytvoření vrstvičky oxidu mědi na povrchu $Cu(111)$ vlivem působení atmosféry O_2 během depozice CeO_2 , zmizení difrakčních bodů $Cu(111)$ na difraktogramu LEED může indikovat úplné souvislé pokrytí substrátu vrstvou oxidu ceru.

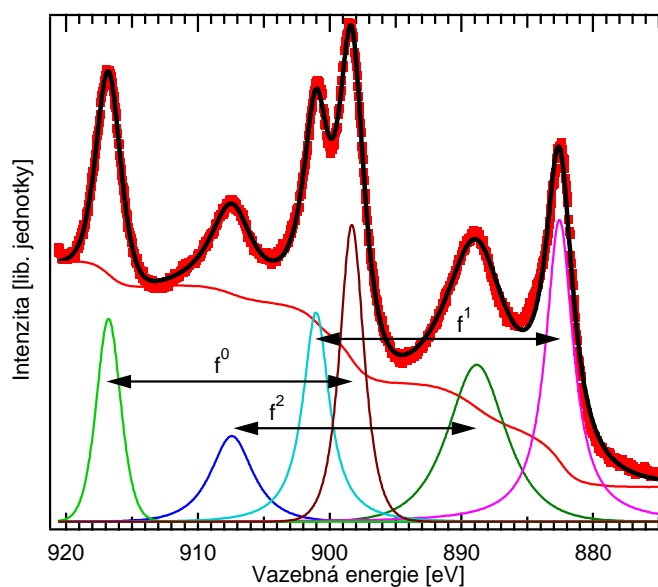
$Ce\ 3d$ XPS spektrum 1.5 nm silné tenké vrstvy $CeO_2(111)$ ukazuje obr. 6.2.2. Jak již bylo kap. 6.1 popsáno, spektrum $Ce\ 3d$ sestává z tří $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$ spin-orbit-split dubletů f^0, f^1 a f^2 . Jednotlivé dublety představují různá uspořádání $4f$ v koncovém stavu po fotoemisi a podstatu jejich vzniku lze hledat v hybridizaci

³ 1 ML CeO_2 má tloušťku 0.31 nm (pro tuto úvahu používáme údaj pro objemový krystalický CeO_2)

$Ce\ 4f$ v jak počátečním tak koncovém stavu [54,56]. Přítomnost intenzivního píku f^0 , společně s píkem f^1 , jež má menší intenzitu než pík f^2 , může být považována za důkaz vytvoření stechiometrického oxidu ceričitého CeO_2 [53,54,56].

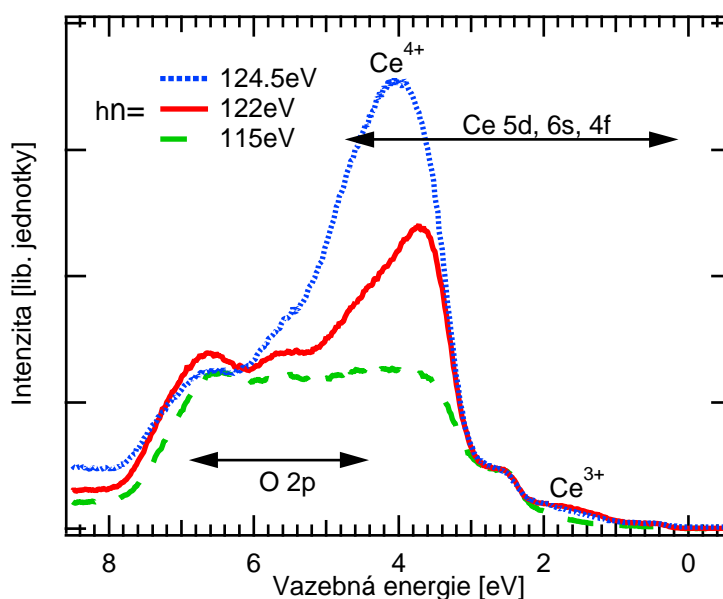


Obr. 6.2.1 difraktogram LEED: $CeO_2(111)/Cu(111)$, $E = 98\text{ eV}$: nespojité vrstvy
(a), 5 ML (b)



Obr. 6.2.2: Body: XPS spektrum $Ce\ 3d$ 1.5 nm tenké vrstvy $CeO_2(111)$ deponované při 250°C na substrát $Cu(111)$. Plné čáry: prokládané píky, zahrnující tři dublety a Shirleyho pozadí. Energie primárního záření 1486.6 eV .

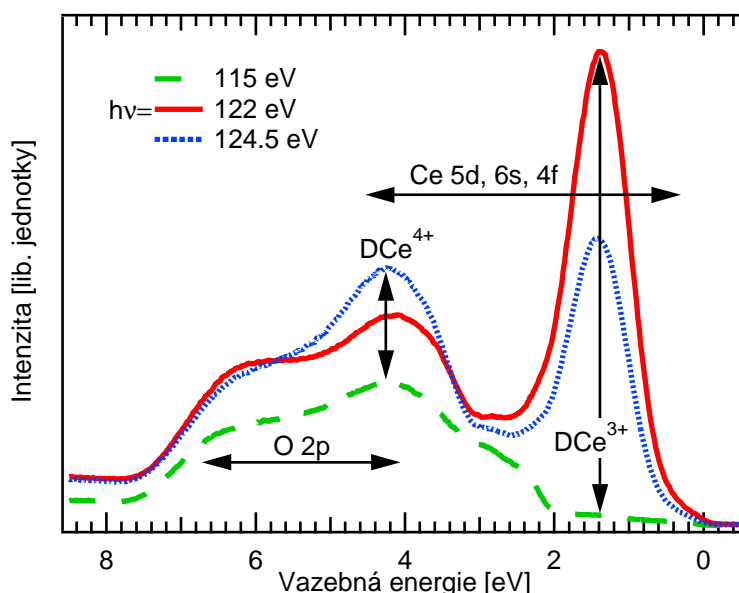
Vybraná RPES spektra tenké vrstvy $CeO_2(111)$ pro primární energii fotonů 115, 122 a 124.5 eV ukazující závislost tvaru spektra valenčního pásu na primární energii ukazuje obr. 6.2.3. Při energii fotonů 115 eV valenční pás nevykazuje rezonanci, neboť tato energie je pod absorpční hranou $Ce\ 4d \rightarrow 4f$. S ohledem na dříve publikované výsledky [42] a kap. 6.1 rozeznáváme dva rezonanční stavy pozorovatelné na vazebných energiích přibližně 1.8 a 4 eV, které dosahují svého maxima při $h\nu=122\text{eV}$ (pro $Ce^{0+,3+}$ rezonanci) a 124.5 eV (pro Ce^{4+} rezonanci). Pro potvrzení, že nejsilnější rezonanční efekty se objeví právě při těchto energiích byla změřena i další spektra, která v práci neukazujeme. Z obr. 6.2.3 je evidentní, že vrstva oxidu ceričitého vykazuje velmi dobrou stechiometrii, neboť rezonanční zesílení je veliké pro Ce^{4+} stav, na rozdíl od stavu Ce^{3+} , pro nějž je zanedbatelné.



Obr. 6.2.3: RPES spektrum 1.5 nm tenké vrstvy $CeO_2(111)$ deponované při 250°C na substrát $Cu(111)$. Energie primárního záření: 115 eV (mimo rezonanci), 122 eV (Ce^{3+} rezonance) a 124.5 eV (Ce^{4+} rezonance).

6.3. Systém Sn-CeO₂/Cu(111)

Nejprve byla podle postupu popsaném v kap. 6.2 připravena spojitá epitaxní vrstva CeO₂ o tloušťce přibližně 1.5 nm na podložce Cu(111) a zkontrolována její kvalita. RPES spektra viz obr. 6.2.3. Poté byl na povrch CeO₂(111) za teploty 250°C napařen cín v množství odpovídajícím jeho tenké vrstvě o tloušťce 0.8 nm. RPES spektra valenčního pásu po depozici Sn ukazuje obr. 6.3.1. Z obrázku je na první pohled zřejmé velké rezonanční zesílení stavu 4f Ce³⁺ (maximální rezonanční zesílení při 122 eV), který na obr. 6.2.3. není patrný.



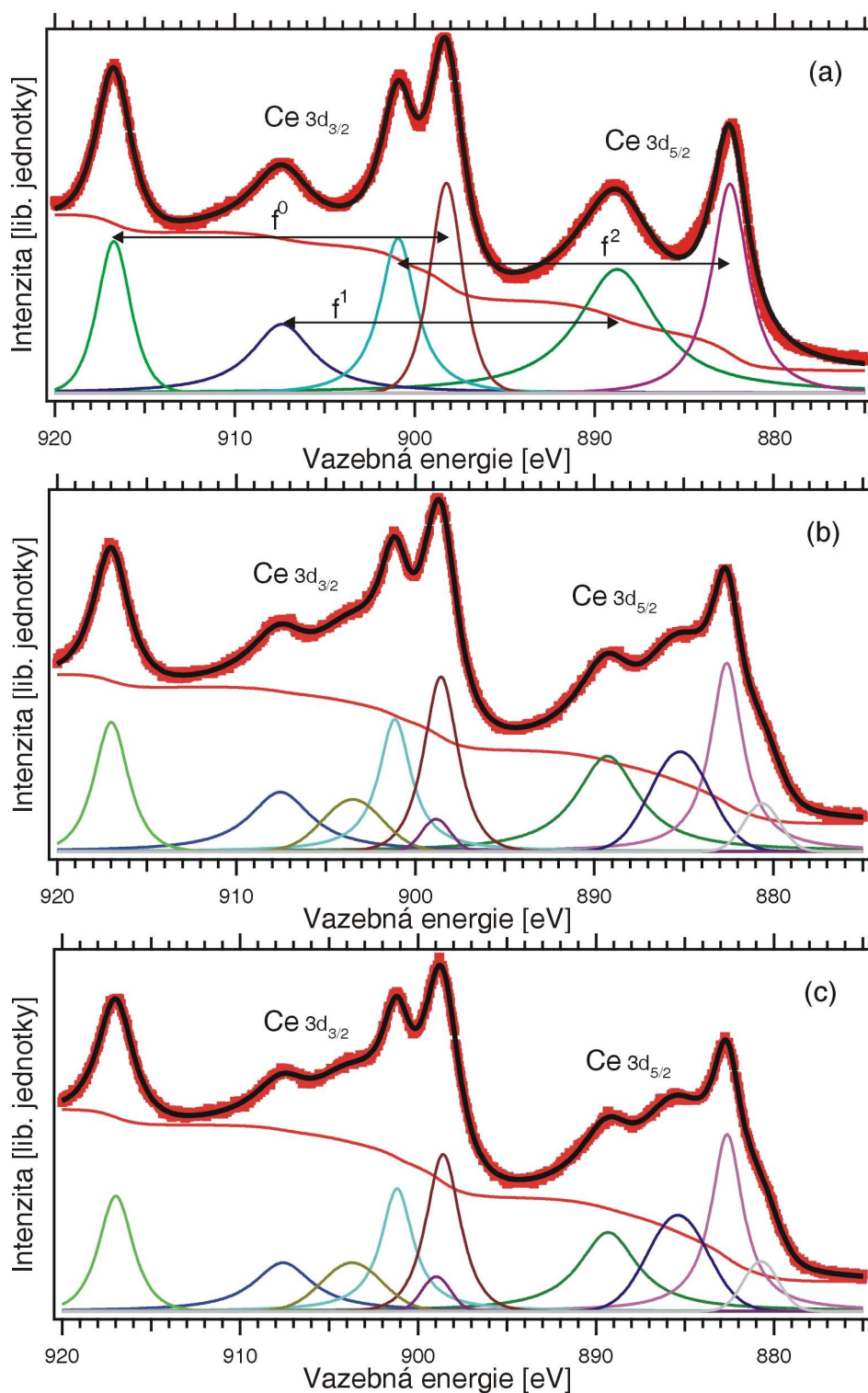
Obr. 6.3.1: RPES spektrum 0.8 nm Sn deponovaného na tenkou vrstvu CeO₂(111) při teplotě 250°C. Energie primárního záření: 115 eV (mimo rezonanci), 122 eV (rezonance Ce³⁺) a 124.5 eV (rezonance Ce⁴⁺).

Z grafů VB změřených metou RPES lze také získat charakteristiky zvané rezonanční zesílení DCe^{4+} a DCe^{3+} . Ta jsou dána rezonančním příspěvkem k fotoemisní intenzitě píku a získají se odečtením spektra mimo rezonanci (115 eV) od spekter změřených v rezonanci Ce³⁺ (122 eV) respektive Ce⁴⁺ (124.5 eV).

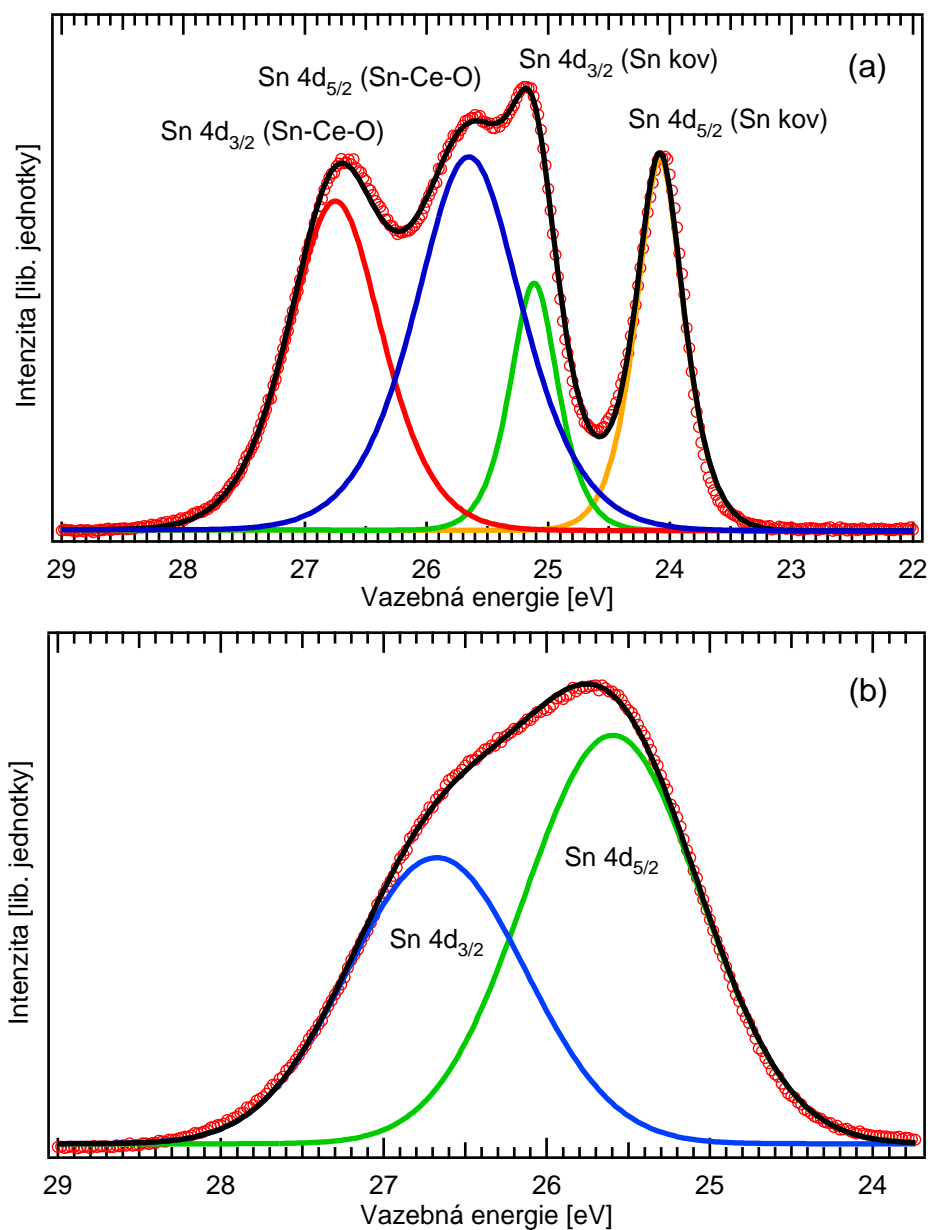
XPS spektra hladiny *Ce 3d* změřená po depozici cínu, obr. 6.3.2(b) a 6.3.2(c), byla získána pro dva různé fotoemisní úhly: kolmou emisi (obr. 6.3.2(b)) a emisi pod úhlem 60° vůči normále (obr. 6.3.2(c)), a tedy mají rozdílnou povrchovou citlivost. Ve srovnání se spektrem *Ce 3d* čisté vrstvy $CeO_2(111)$, vykazují obě spektra na obr. 6.3.2(b) a 6.3.2(c) po depozici cínu významné změny, především přítomnost zcela nových komponent ve spektru na vazebné energii 885 a 903.5 eV. Tyto komponenty typicky doprovázejí vznik iontů Ce^{3+} , indikují tedy částečnou redukci CeO_2 [56, 58]. Tato spektra nejenže potvrzují redukci $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ na povrchu (jak je patrné z obr. 6.3.1 a 6.3.2), ale také vzhledem k menší povrchové citlivosti oproti spektrům RPES ukazují na redukci v objemu tenké vrstvy oxidu ceru. Velká podobnost spekter na obr. 6.3.2(b) a 6.3.2(c) může být považována za důkaz homogenity vzniklé sloučeniny. Složení této sloučeniny (z hlediska přítomnosti iontů Ce^{3+}) může být tedy považováno za homogenní, až do informační hloubky metody XPS, jež činí přibližně 4 ML CeO_2 pro fotoemisi ve směru normály a přibližně 2 ML pro fotoemisi pod úhlem 60° od normály [59].

Difúzní difraktogram LEED získaný po depozici cínu indikoval, že vzniklá povrchová struktura je neorientovaná.

Spektra *Sn 4d* změřená s primární energií 115 eV metodou SRPES s vysokým rozlišením, viz obr. 6.3.3, pravděpodobně ukazují na vytvoření směsného oxidu *Ce-Sn-O*. Z rozkladů spekter v grafech je totiž vidět, že spektrum *Sn 4d* sestává ze dvou dubletů, z nichž jeden odpovídá cínu v kovovém stavu a dubletu nového chemického stavu s chemickým posuvem složek k vyšší vazebné energii. Tento nový chemický stav neodpovídá SnO_2 , jak je dobře vidět porovnáním s obrázkem 6.3.3(b), který představuje referenční spektrum SnO_2 měřené za stejných podmínek. Vzorek SnO_2 pro potřeby tohoto referenčního spektra byl připraven oxidací vzorku z obr. 6.3.3(a) vysokofrekvenční plazmatickou oxidací.



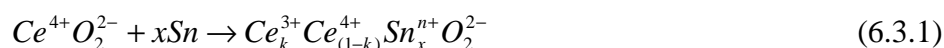
Obr. 6.3.2: XPS spektra dubletu $Ce\ 3d$ tenké vrstvy $CeO_2(111)$ (a); po depozici 0.8 nm Sn při teplotě 250°C. měřen pro dva různé emisní úhly: pro kolmou emisi (b); pro emisi pod úhlem 60° (c). Plné čáry: prokládané píky, zahrnující 5 dubletů a Shirleyho pozadí. Energie primárního záření 1486.6 eV.



Obr. 6.3.3: Značky: SRPES spektrum $Sn\ 4d$: (a) tenké vrstvy cínu (0.8nm) deponované na $CeO_2(111)$ při 250°C, (b) reference SnO_2 . Plné čáry: prokládané píky, zahrnující dva (a), resp. jeden (b) dublet a Shirleyho pozadí. Energie primárního záření 115 eV.

Výše uvedená pozorování mohou být interpretována vytvořením smíšeného oxidu $Sn-Ce-O$ po napaření cínu na povrch CeO_2 , díky silné interakci mezi Sn a CeO_2 . Naše studie systému pokrývala též XPS spektra hladiny $O\ 1s$, která zde

nejsou prezentována. Porovnáním spekter bylo zjištěno, že signál $O 1s$ zůstává přibližně konstantní, tedy během depozice cínu na vzorek CeO_2 nedocházelo k uvolňování kyslíku ze vzorku. Orientačně lze proto vzniklý směsný oxid popsat jako sloučeninu popsanou vzorcem $Ce^{(4-nx)+}Sn_x^{n+}O_2^{2-}$, kde valenční čísla značí průměrnou valenci každé složky. Vzniklá sloučenina tedy může být popsána jako produkt reakce oxidu ceru:



Kvantitativní analýza výsledků metody XPS ukázala, že v našem případě $x=0.3$.

Srovnání vysoce rozlišených SRPES spekter hladiny $Sn 4d$ pro referenci SnO_2 (obr. 6.3.3b) se spektrem pro sloučeninu $Ce^{(4-nx)+}Sn_x^{n+}O_2^{2-}$, viz obr. 6.3.3a, ukazuje, že pík Sn^+ je užší a nachází se na vyšší vazebné energii. Vytvoření sloučeniny je spojeno s přenosem náboje z atomu Sn do neobsazených orbitalů $4f^0$ komplexu $Ce-O$. Tento přenos náboje může být buď přímý nebo nepřímý prostřednictvím kyslíkového atomu. Toto chování potvrzují také výsledky metody RPES prezentované výše.

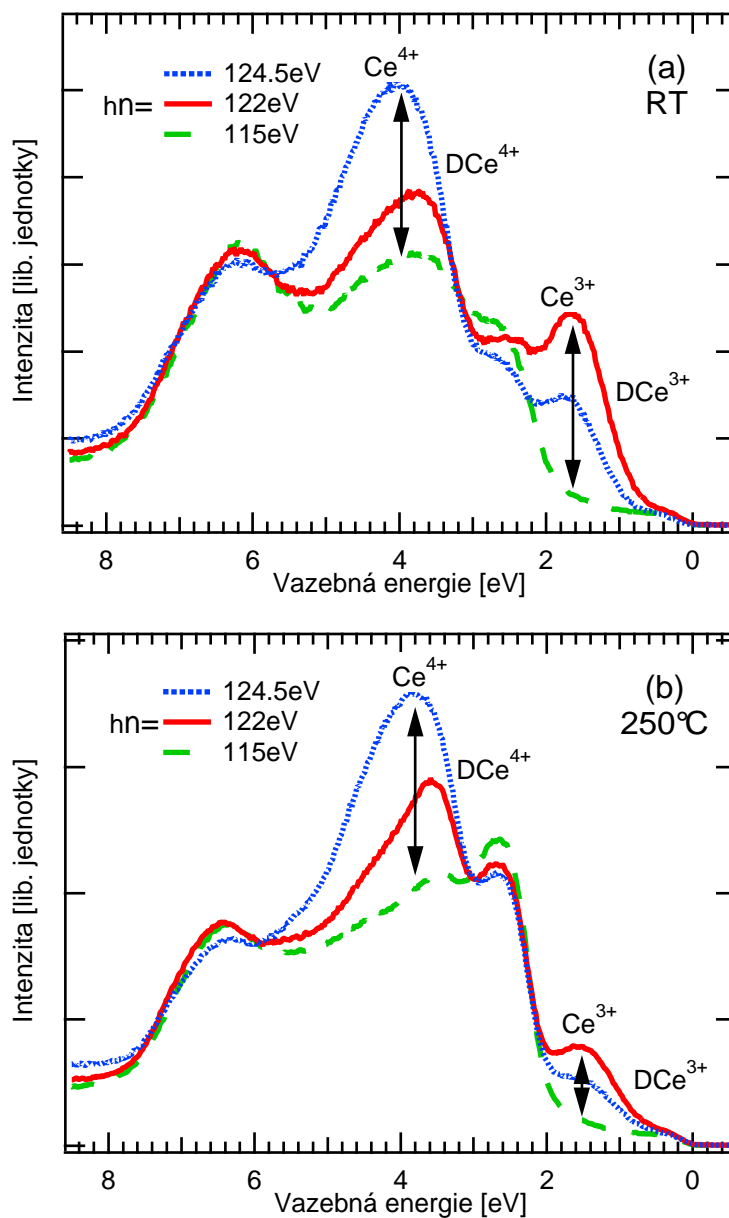
6.4. Systém Au-CeO₂/Cu(111)

Po přípravě a charakterizaci vrstvy $CeO_2(111)$ postupem popsaným v kap. 6.2, bylo na povrch oxidu napařeno zlato při 2 různých teplotách depozice – za pokojové teploty a zvýšené teploty 250°C. Zlato bylo deponováno postupně v pěti krocích v množství ekvivalentním tenkým vrstvám Au o tloušťkách 0.29, 0.43, 0.57, 0.71 a 0.86 nm odpovídajících 1, 1.5, 2, 2.5 a 3 ML. Po každém kroku byl vzorek zkoumán metodami LEED, SRPES, RPES a XPS.

Difraktogramy získané metodou LEED indikovaly trend klesající intenzity difrakčních bodů odpovídajících $CeO_2(111)$ a zvyšující se intenzity pozadí, žádné další nové difrakční body nebyly pozorovány. Z toho usuzujeme, že depozice zlata vedla k vytvoření neorientovaných struktur.

RPES spektra naměřená po depozici 0.86 nm Au jsou uvedena na obrázcích 6.4.1(a) (pro pokojovou teplotu přípravy) a 6.4.1(b) (pro 250°C). Obě spektra ve srovnání se spektrem pro čistý povrch $CeO_2(111)$ na obr. 6.2.3

vykazují silná rezonanční zesílení stavu $Ce^{3+} 4f$ (maximální rezonance při $h\nu=122$ eV).

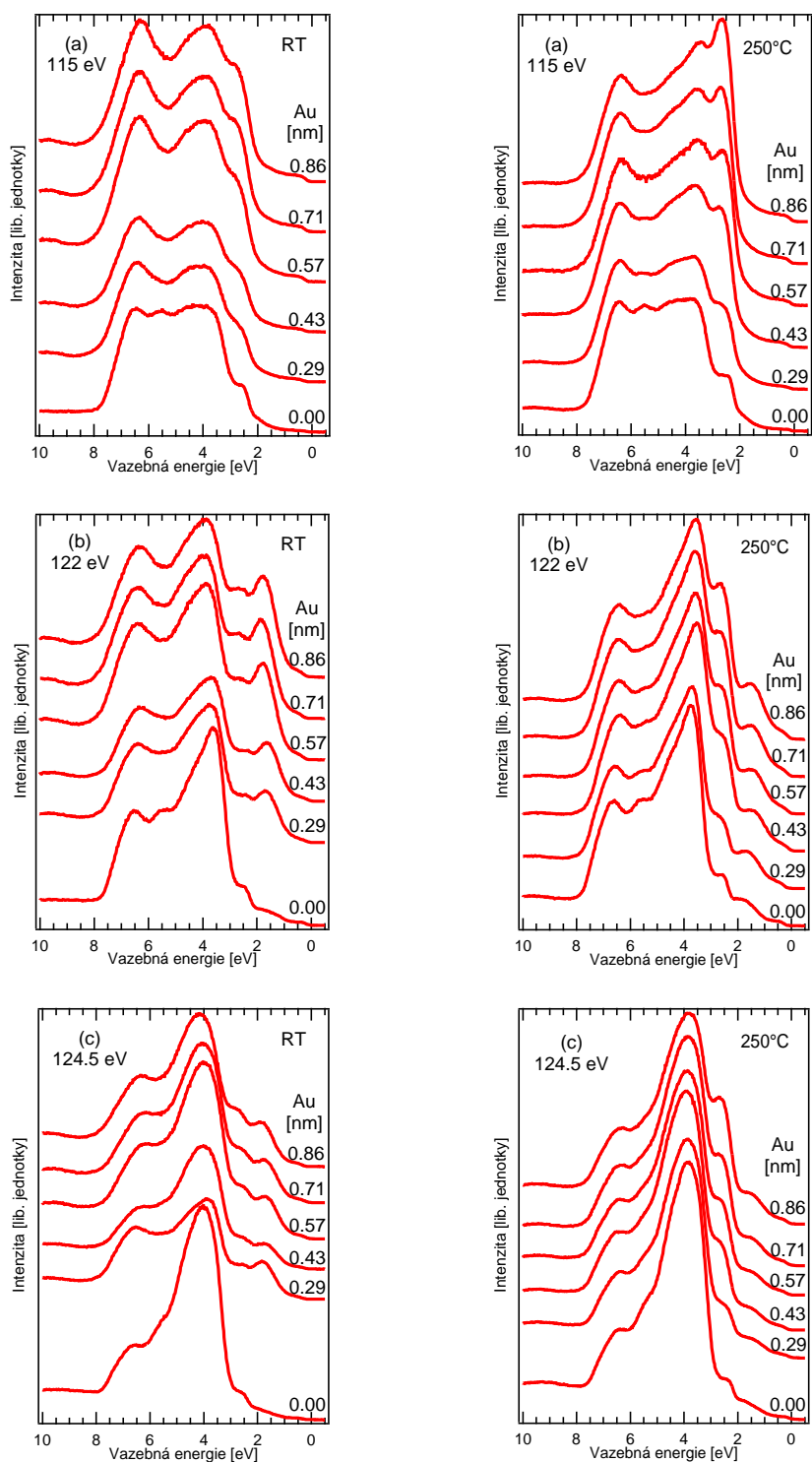


Obr. 6.4.1: RPES spektrum 0.86 nm Au deponovaného na tenkou vrstvu $CeO_2(111)$ při pokojové teplotě (a) a 250°C (b). Energie primárního záření: 115 eV (mimo rezonanci), 122 eV (Ce^{3+} rezonance) a 124.5 eV (Ce^{4+} rezonance).

Z obr. 6.4.1 je dobře vidět, že Ce^{3+} rezonanční pík je více výrazný pro vzorek $Au/CeO_2(111)$, kde zlato bylo deponováno za pokojové teploty, než pro vzorek připravený za 250°C. Píky na vazebných energiích 2.6 a 6.2 eV nevykazují $4d \rightarrow 4f$ rezonanční charakter, mohou tedy představovat stavy $Ce 5d$, $O 2p$ a $Au 5d$.

Rezonanční zesílení DCe^{4+} a DCe^{3+} dané rezonančním příspěvkem k fotoemisní intenzitě píku získaná odečtením spektra mimo rezonanci (115 eV) od spekter změřených v rezonanci Ce^{3+} (122 eV) respektive Ce^{4+} (124.5 eV) jsou taktéž názorně zobrazeny v grafech na obr. 6.4.1. Poměr rezonančního zesílení fotoemise z hladin ceru DCe^{3+}/DCe^{4+} může dobře sloužit jako charakteristika k monitorování obsazení stavů Ce^{3+} a Ce^{4+} .

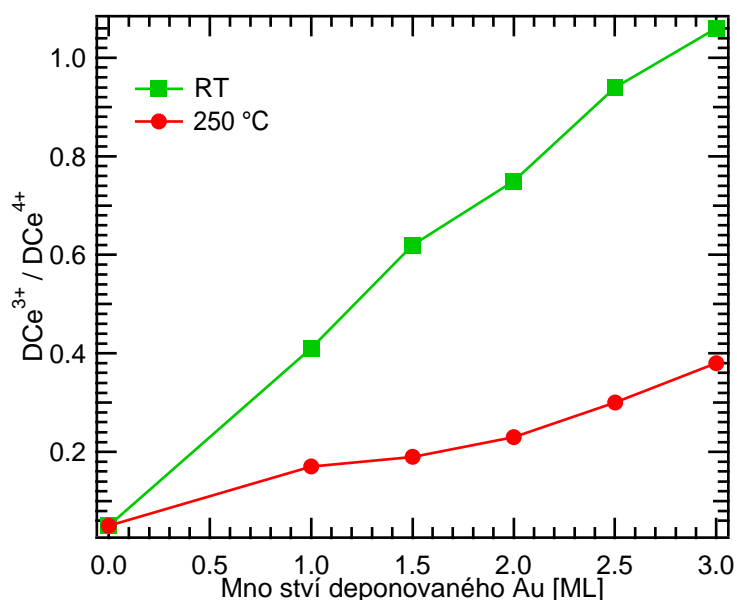
Detailní vývoj spektra valenčního pásu po všech pět po sobě jdoucích depozic při dvou různých teplotách ukazují grafy na obr. 6.4.2.



Obr. 6.4.2: Vývoj spektra VB pro různá množství zlata deponovaného na tenkou vrstvu $CeO_2(111)$ při pokojové teplotě (vlevo) a $250^\circ C$ (vpravo).

Energie primárního záření: 115 eV (mimo rezonanci) (a); 122 eV (rezonance Ce^{3+}) (b) a 124.5 eV (rezonance Ce^{4+}) (c).

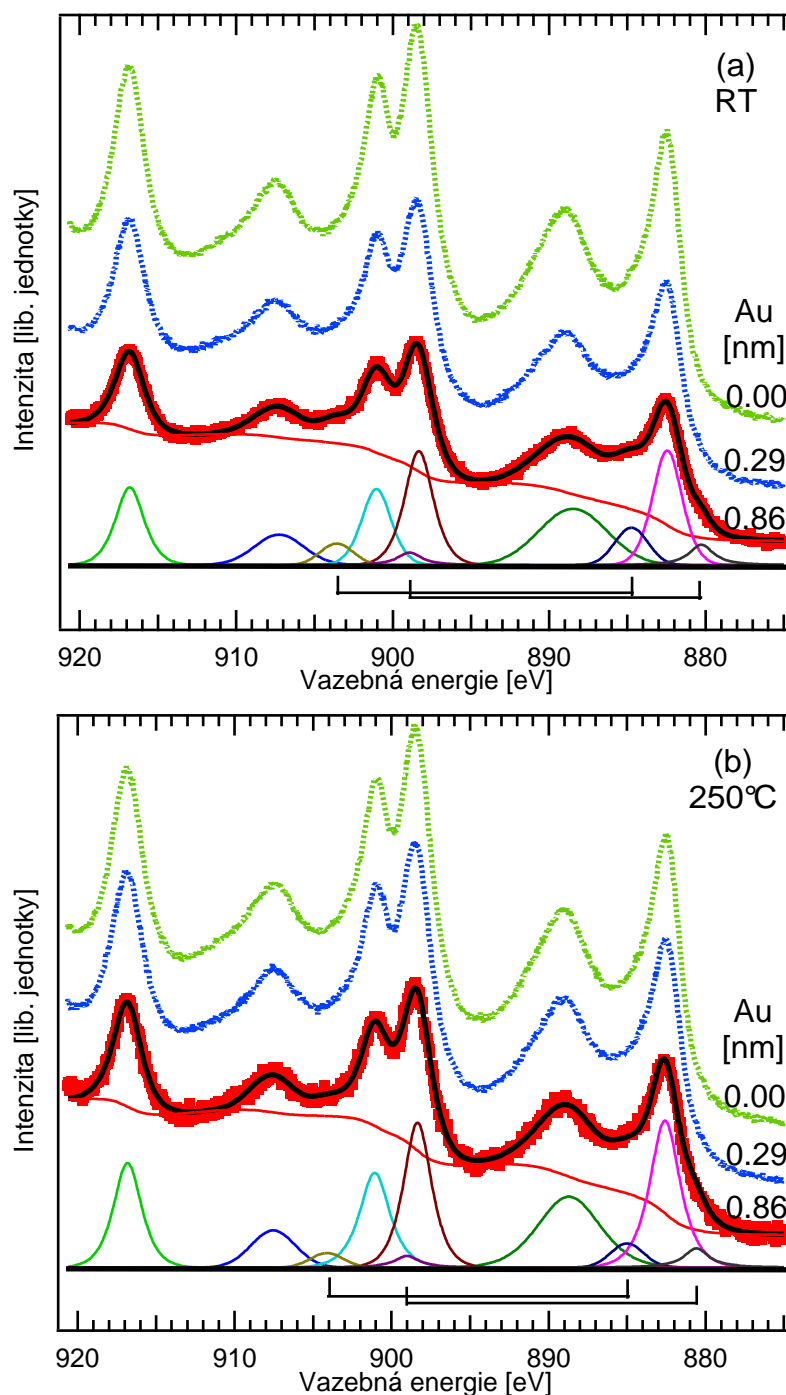
Bylo zjištěno, že poměr rezonančního zesílení DCe^{3+}/DCe^{4+} je přímo úměrný poměru relativních koncentrací Ce^{3+}/Ce^{4+} [62]. Závislost poměru rezonančního zesílení DCe^{3+}/DCe^{4+} pro jednotlivá pokrytí Au na $CeO_2(111)$ vypočítaných z RPES dat z obr. 6.4.2 ukazuje obr. 6.4.3. Poměr DCe^{3+}/DCe^{4+} vykazuje zhruba lineární vzestup, který je strmější pro případ depozice Au za pokojové teploty než za 250°C, a dosahuje hodnoty 1.05 (RT) a 0.38 (250°C) pro 0.86 nm deponovaného zlata. Pro čistý povrch oxidu ceričitého je významné rezonanční zesílení pouze Ce^{4+} a $DCe^{3+}/DCe^{4+}=0.02$ poukazuje na velmi dobrou kvalitu vrstvy $CeO_2(111)$.



Obr. 6.4.3: Závislost poměru rezonančního zesílení $DCe^{3+}(Ce_2O_3)/DCe^{4+}(CeO_2)$ na množství zlata deponovaného na tenkou vrstvu $CeO_2(111)$ při pokojové teplotě a 250°C.

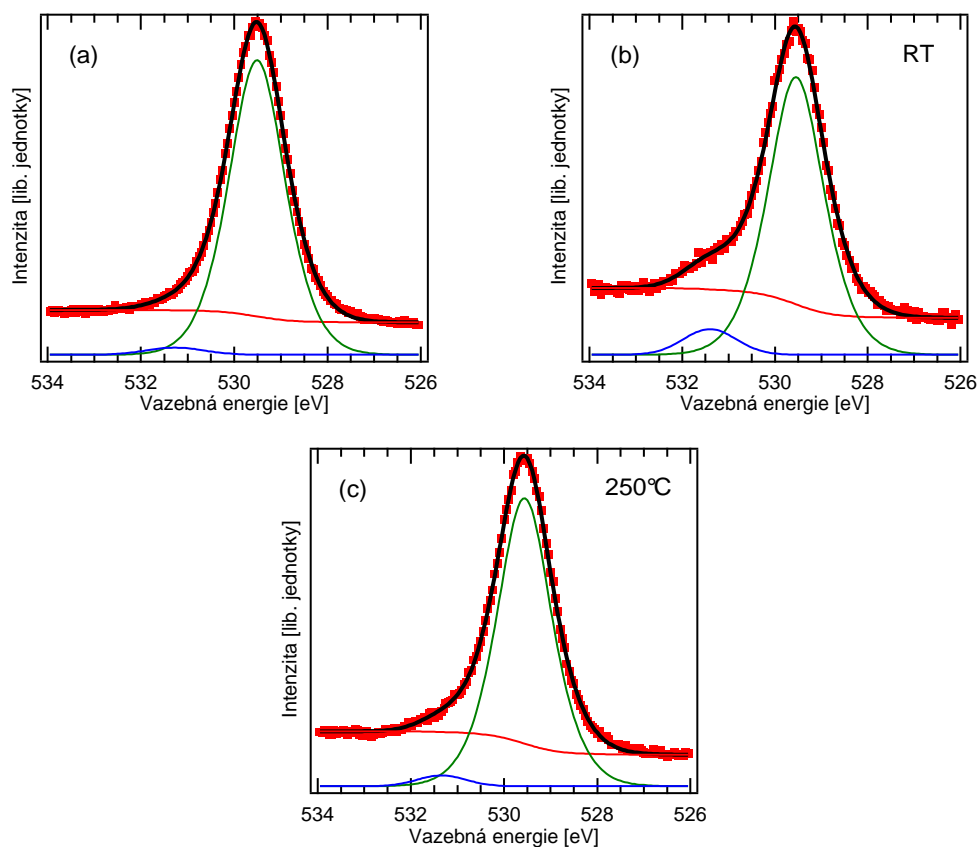
XPS spektra získaná pro vrstvu zlata o množství ekvivalentním 0.29 a 0.86 nm deponovaném na povrchu $CeO_2(111)$ je společně se spektrem čistého CeO_2 na obrázcích 6.4.4(a) (pro RT) a 6.4.4(b) (pro 250°C). Změny vzniklé depozicí zlata jsou na spektrech velmi dobře patrné. Nové komponenty ve spektru na pozici 885 a 880.5 eV jsou dle [56,58] důkazem přítomnosti iontů Ce^{3+} . Spodní část obou

obrázků ukazuje fit spekter pro největší množství (0.86 nm) deponovaného zlata. Také *Ce 3d* spektra tedy potvrzují částečnou redukci *CeO₂* po depozici zlata.



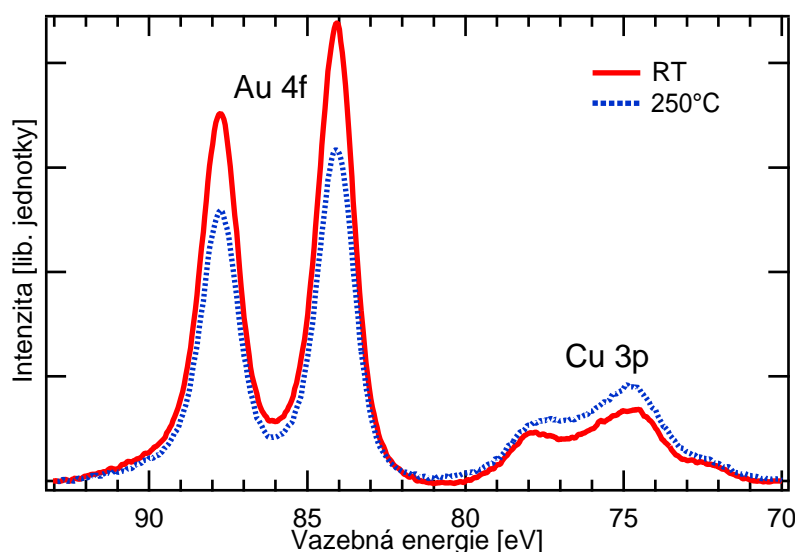
Obr. 6.4.4: Značky: XPS spektrum *Ce 3d* 1.5 nm tenké vrstvy *CeO₂(111)* pro 3 různá pokrytí *Au* deponovaná za pokojové teploty (a) a 250°C (b). Plné čáry: prokládané píky, zahrnující 5 dubletů a Shirleyho pozadí. Energie primárního záření 1486.6 eV.

Všechna *O 1s* XPS spektra na obr. 6.4.5(a)-(c) vykazují relativně širokou strukturu. Hladina *O 1s* se podle [63] vlivem redukce CeO_2 posouvá k vyšším vazebným energiím. Pík na energii 529.6 eV může tak odpovídat kyslíku vázaném k Ce^{4+} , zatímco komponenta na 531.4 eV pravděpodobně přísluší části kyslíku vázanému na Ce^{3+} . Z obr. 6.4.5(a) je dobře vidět, že komponenta Ce^{3+} je dle očekávání velmi slabá pro čistý $CeO_2(111)$, ale její podíl významně narůstá po depozici zlata – vyšší intenzity dosahuje pro vzorek, u něhož depozice *Au* probíhala za pokojové teploty, viz obr. 6.4.5(b), než pro 250°C, viz obr. 6.4.5(c). Tento fakt taktéž potvrzuje hypotézu o redukci CeO_2 vlivem interakce s deponovaným zlatem.



Obr. 6.4.5: XPS spektrum *O 1s*: 1.5 nm tenké vrstvy $CeO_2(111)$ (a), 0.86 nm *Au* deponované na $CeO_2(111)$ za pokojové teploty (b) a stejné pokrytí pro 250°C (c). Plné čáry: prokládané složky píku a Shirleyho pozadí. Energie primárního záření 1486.6 eV.

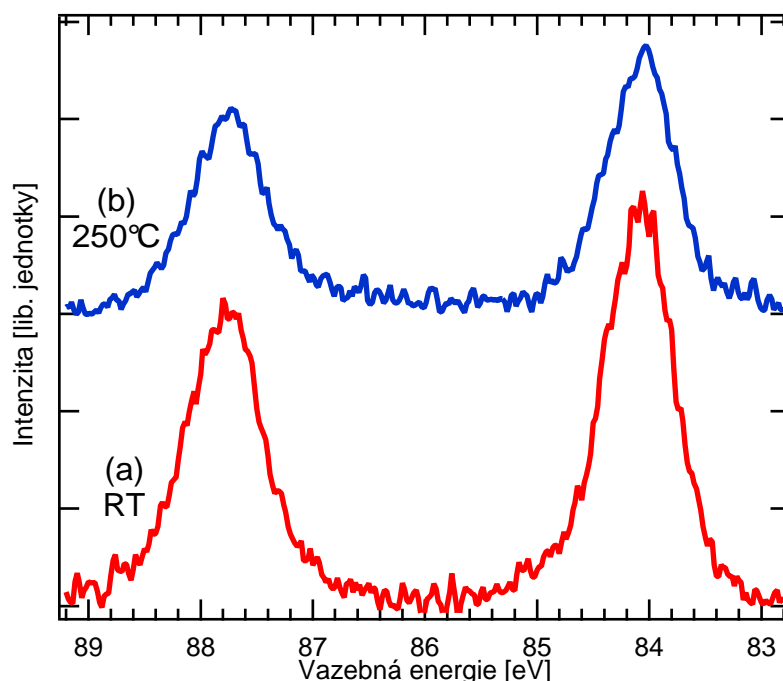
Spektra $Au\ 4f$ a $Cu\ 3p$ pro zlato deponované v množství 0.86 nm na $CeO_2(111)$ za RT a $250^\circ C$ jsou vyobrazena společně v obr. 6.4.6. Srovnáním těchto spekter snadno zjistíme, že signál $Au\ 4f$ je větší pro RT ve srovnání s depozicí při $250^\circ C$ a signál od $Cu\ 3p$ je naopak méně oslaben při vyšší teplotě. Toto chování může být přičteno na vrub klastrování (shlukování) zlatých ostrůvků při $250^\circ C$. Při nižší teplotě je pak více plochy povrchu pokryto zlatými ostrůvky.



Obr. 6.4.6: XPS spektrum $Au\ 4f$ a $Cu\ 3p$ zlata deponovaného v množství 0.86 nm na tenkou vrstvu $CeO_2(111)$ při pokojové teplotě (plná čára) a $250^\circ C$ (tečkovaná čára). Energie primárního záření 1486.6 eV.

SRPES spektra dubletu $Au\ 4f$ měřená s primární energií 115 eV pro množství zlata 0.29 nm jsou vyobrazena na obr. 6.4.7. Maximum intenzity dubletu - pík $Au\ 4f_{7/2}$ je lokalizován na vazebné energii přibližně 84.05 eV, tato hodnota odpovídá vazebné energii objemového zlata. Viditelná asymetrie obou píků dubletu může signalizovat přítomnost další (ne však příliš intenzivní) komponenty (tzv. „shoulder“) na stranách píků s vyšší vazebnou energií. Srovnání s referenčním spektrem získaným pro čistý monokrystal $Au(111)$ [64,65], kde je pík $Au\ 4f_{7/2}$ lokalizován na vazebné energii 84.0 eV a povrchová komponenta pík

na 83.65 eV, ukazuje, že výše zmíněná komponenta na vysokoenergetické straně může reprezentovat nový stav $Au\ 4f$, který by mohl být spojován se zlatými atomy v ionizovaném stavu [27,28]. Nemůžeme však vyloučit případ, že původ této komponenty může spočívat v tzv. „size effect“ (díky tomu, že Coulombova energie koncového stavu závisí na velikosti částic). Komponenta příslušející signálu z povrchu, je pak potlačena v případě, že vyšetřovaný kov má charakter klastrů. Omezené rozlišení spekter nám nedovolí bezpečně ve spektru vydělit tento stav.



Obr. 6.4.7: SRPES spektrum $Au\ 4f$ zlata deponovaného v množství 0.29 nm na tenkou vrstvu $CeO_2(111)$ při pokojové teplotě (a) a 250°C (b). Energie primárního záření 115 eV.

Pozorovaná redukce $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ očima rezonanční fotoelektronové spektroskopie viděná jako významné rezonanční zesílení stavů $Ce^{3+}\ 4f$, je podobné pozorování jako v případě modelových katalytických systémů $Sn-CeO_2$ (kap. 6.3) a $Ga-CeO_2$ [62,66,67]. Redukce CeO_2 může být vysvětlena vytvořením směšného oxidu $Au-Ce-O$, rozhraní zlato-oxid ceru, s možnou přítomností nového

ionizovaného stavu zlata Au^+ , které má podobný charakter jako je popisováno v [27,28].

Redukce CeO_2 indukovaná interakcí s deponovaným zlatem pozorovaná na tomto modelu je v dobrém souladu s teoretickými pracemi [31,32] ukazujícími pomocí výpočtů metodou DFT oslabení vazby mezi atomy kyslíku a ceru v systémech $Au-Ce-O$ díky interakci zlata s oxidem ceru.

Držíme-li se základního mechanismu růstu kovových ostrůvků na podložce a bereme-li v úvahu, že dominantním procesem při růstu zlatých částic na povrchu CeO_2 je Ostwaldův ripening [34], jsou vzniklé zlaté klastry deponované za nižší teploty rozměrově menší, než Au klastry deponované za vyšší teploty. Z toho důvodu depozice zlata za pokojové teploty vede k vytváření zlatých částic s větší disperzí na povrchu než za 250°C, což je potvrzeno výsledky XPS, viz obr 6.4.6. Proto lépe dispergované zlaté částice připravené za pokojové teploty více redukují CeO_2 nežli větší ostrůvky s menší plošnou hustotou připravené za 250°C. To se pak projeví nižší intenzitou signálu $Au 4f$ a vyšší $Cu 3p$ získané pro vzorek se zlatem deponovaným při 250°C ve srovnání s depozicí za pokojové teploty, jež má za následek růst ostrůvků o menší velikosti.

7. Závěr

System $Ce(O_x)$ -Pd(111)

Studium modelových systémů $Ce/Pd(111)$ a $CeO_x/Pd(111)$ bylo zaměřeno na experimentální výzkum vlastností elektronové struktury tenkých vrstev ceru na paládiovém substrátu připravených za různých podmínek. Výzkum vzájemné interakce $Pd-Ce$ probíhal především metodami fotoelektronové spektroskopie RPES ($Ce\ 4d-4f$) a XPS. Bylo zjištěno, že cer deponovaný na $Pd(111)$ vytváří povrchové slitiny již za pokojové teploty, kdy se formuje slitina $Ce-Pd$ bohatá na cer. Po ohřevu vzorku na $700^\circ C$ vzniká zřejmě vlivem difúze atomů Ce do Pd substrátu slitina $Ce-Pd$ bohatá naopak na Pd . Další modifikaci chemického stavu ceru v systému lze pozorovat po vystavení vzorku působení kyslíku o expozici 10 L. Vrstvy oxidu ceru deponované na $Pd(111)$ mají charakter CeO_2 (Ce^{4+}) s povrchovými kyslíkovými vakancemi Ce^{3+} , což je zřejmé ze spekter RPES valenčního pásu a XPS $Ce\ 3d$. Ohřev vzorku na $600^\circ C$ naopak způsobí částečnou redukci vrstvy oxidu ceru $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$. Pozorovaný významný posuv píku stavu $Pd\ 4d$ může být vysvětlen vytvořením silně hybridizovaného stavu $Ce\ 4f - Pd\ 4d$.

Změna chemického stavu systému byla vždy doprovázena dobře patrnou změnou charakteru především spekter RPES. Ve spektrech RPES byly pozorovány a popsány důležité rezonanční píky odpovídající Ce^{4+} , Ce^{3+} a Ce^0 pro různé chemické stavy systému $Pd-Ce(CeO_x)$.

Systém Sn-CeO₂/Cu(111)

Systém *Sn-CeO₂(111)/Cu(111)* byl připraven depozicí tenké vrstvy cínu o množství ekvivalentním 0.8 nm na povrch *CeO₂(111)/Cu(111)* za teploty 250°C. Studium systému metodami XPS, UPS a především RPES ukázalo na silnou interakci cínu s oxidem ceru vedoucí k vytvoření homogenní objemové sloučeniny Ce-Sn-O, jejíž stechiometrie je v práci diskutována. Vznik směšného oxidu je doprovázen částečnou redukcí $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ podložky, pozorovanou jako velmi výrazné rezonační zesílení Ce^{3+} stavů 4f. Vystavením kyslíkovému plazmatu za teploty 250 °C je systém zpětně oxidován, na což ukazuje významný pokles intenzity složky charakteristické pro Ce^{3+} .

Studie ukázala, že vysoká katalytická aktivita katalyzátorů založených na směšném oxidu *SnO_x/CeO_x* může být vysvětlena silnou interakcí zúčastněných kovů. Tato silná interakce *Sn-Ce* je doprovázena přenosem náboje z hladin *Sn* do komplexu *Ce-O* a v povrchu oxidu ceru vede k vytváření katalyticky aktivních míst tvořených kyslíkovými vakancemi.

Systém Au-CeO₂/Cu(111)

Interakce zlatých ostrůvků s povrchem *CeO₂* byla studována za použití metod XPS, UPS a RPES. Zkoumaný systém byl připraven vakuovou depozicí zlata na povrch *CeO₂(111)/Cu(111)* v různých množstvích v po sobě jdoucích krocích za dvou různých depozičních teplot - RT a 250 °C. Částečná redukce $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ povrchu *CeO₂* indukovaná přítomností zlatých klastrů na povrchu byla pozorována především pomocí metody RPES jako rezonační zesílení Ce^{3+} stavů 4f. Efekt redukce je silnější pro případ depozice *Au* za pokojové teploty než za 250°C

Toto pozorování je ve shodě s již publikovanými výsledky výpočtů DFT ukazujících na oslabení vazby mezi atomem kyslíku a ceru v oxidu ceru vlivem přítomnosti atomu zlata.

Summary

The doctoral thesis contains the results of the investigation of metal-metal and metal-oxide interactions in model catalytic systems $Ce(O_x)-Pd(111)$, $Sn-CeO_2(111)$ and $Au-CeO_2(111)$. The electronic states are investigated by means of photoelectron spectroscopy method (PES), first of all resonant photoemission (RPES). The conclusions are following:

Ce(O_x)-Pd(111)

The $Ce\ 4f$ electronic states in the $Ce/Pd(111)$ and $Ce\text{-oxide}/Pd(111)$ systems were investigated using resonant photoemission ($Ce\ 4d \rightarrow 4f$ transitions), and XPS to understand $Pd\text{-}Ce$ interactions in ultra thin layers of cerium and ceria deposited on Pd(111). Cerium deposited on Pd(111) at room temperature forms surface $Ce\text{-}Pd$ alloys with Ce rich character, while a Pd rich $Ce\text{-}Pd$ alloy is formed by heating to 700°C. A modification of the chemical state of cerium can also be seen after oxygen exposure. RPES provides evidence that $Ce\text{-oxide}$ layers deposited on $Pd(111)$ have a CeO_2 (Ce^{4+}) character, however a net contribution of the Ce^{3+} states is also revealed. The Ce^{3+} states have surface character and are accompanied by oxygen vacancies. Heating to 600°C causes cerium oxide reduction. A significant shift of $Pd\ 4d$ -derived states, induced by $Pd\ 4d$ and $Ce\ 4f$ hybridization, was observed. The resonant features in the valence band corresponding to Ce^{4+} , Ce^{3+} and Ce^0 states have been investigated for various $Pd\text{-}Ce(CeO_x)$ coverages.

Sn-CeO₂(111)

A tin layer 0.8 nm thick was deposited onto the *CeO₂(111)* surface by molecular beam deposition at a temperature of 520 K. The interaction of tin with cerium oxide was investigated by XPS, UPS and RPES. The strong tin – ceria interaction led to formation of a homogenous bulk *Ce-Sn-O* mixed oxide system. The bulk compound formation was accompanied by partial $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ reduction, observed as a giant *4f* resonance enhancement of the Ce^{3+} species. *CeO₂* and *SnO₂* oxides were formed after oxygen treatment at 520 K.

The study proved the existence of strong *Ce-Sn* interaction and charge transfer from *Sn* to the *Ce-O* complex that lead to a weakening of the cerium – oxygen bond and consequently to the formation of oxygen deficient active sites on the ceria surface. This behavior can be a key for understanding the higher catalytic activity of the *SnO_x/CeO_x* mixed oxide catalysts as compared with the individual pure oxides.

Au-CeO₂(111)

The interaction of low dimensional gold with *CeO₂(111)* surface, was investigated with XPS, UPS and RPES. Gold was deposited by molecular beam deposition in steps onto a 1.5 nm thick *CeO₂(111)* layer, epitaxially grown on a *Cu(111)* substrate. The RPES showed a partial $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ reduction, observed as a resonant enhancement of the *4f* level of the Ce^{3+} species.

The observed effects are stronger for *Au* deposition at room temperature than 250 °C. The obtained results are in agreement with already published DFT calculations reporting weakening of bond between the oxygen and cerium atoms in ceria caused by the presence of gold.

Literatura

- [1] Freund H.-J. *Surf. Sci.* 500 (2002) 271.
- [2] Rodriguez J.A. *Surf. Sci. Rep.* 24 (1996) 223.
- [3] Rodriguez J.; Goodman D.W. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4196.
- [4] Skála T.: *Disertační práce*, KEVF MFF UK, Praha (2005).
- [5] Garcia M.F., Arias A.M., Salamanca L.N., Coronado J.M., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J. *Jour. of Catal.* 187 (1999) 474.
- [6] Šmíd B., Škoda M., Matolínová I., Sedláček L. and Matolín V., *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part III*, editorka Šafránková J., Matfyzpress, Praha (2005) 574.
- [7] Witkowski N., Bertran F., Gourieux T., Kirren, Malterre D. *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 12054.
- [8] Fabris S., de Gironcoli S., Baroni S., Vicario G., Balducci G. *Phys. Rev. B* 71 (2005) 041102 (R).
- [9] Taylor K.C. *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1993) 457.
- [10] Trovarelli A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1996) 439.
- [11] Berner U., Schierbaum K. D. *Phys. Rev. B* 65 (2002), 235404.
- [12] Eck S., Castellarin-Cudia C., Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P. *Surf. Sci.* 520 (2002) 173.
- [13] Xiao W., Guo Q., Wang E.G. *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003) 527.
- [14] Boffa A., Lin C., Bell A.T., Somorjai G.A. *J. Catal.* 149 (1994) 149.
- [15] Schierbaum, K.D. *Surf. Sci.* 399 (1998), 29.

- [16] Fernández-García M., Martínez-Arias A., Salamanca L.N., Coronado J.M., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J. I. *J. Catal.* 187 (1999), 474.
- [17] Hashimoto Y., Uemichi Y., Ayame A. *Appl. Catal. A* 287 (2005) 89.
- [18] Wang X., Gorte R.J. *Appl. Catal. A* 224 (2002) 209.
- [19] Thevenin P.O., Alcalde A., Pettersson L.J., Järås S.G., Fierro J.L.G. *J. Catal.* 7215 (2003) 78.
- [20] Maciel A.P., Lisboa-Filho P.N., Leite E.R., Paiva-Santos C.O., Schreiner W.H., Maniette Y., Longo E. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 707.
- [21] Nguyen T.B., Deloume J.P., Perrichon V. *Appl. Catal. A: Gen.* 249 (2003) 273.
- [22] Weber I.T., Valentini A., Probst L.F.D., Longo E., Leite E.R., *Sens. Actuators B* 97 (2004) 31.
- [23] Sasikala R., Gupta N.M., Kulshreshtha S.K. *Catal. Lett.* 71 (2001) 69.
- [24] Mihaiu S., Postole G., Carata M., Caldararu M., Crisan D., Dragan N., Zaharescu M. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004), 963.
- [25] Haruta M., Daté M. *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427.
- [26] Guzman J., Carrettin S., Corma A. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2003) 3286.
- [27] Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. *Science* 301 (2003) 935.
- [28] Fu Q., Kudriavtseva S., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. *Chem. Eng. Jour.* 93 (2003) 41.
- [29] Rodriguez J.A., Wang X., Liu P., Wen W., Hanson J.C., Hrbek J., Perez M., Evans J., *Top. Catal.* 44 (2007) 73.
- [30] Fu L., Wu N.Q., Yang J.H., Qu F., Johnson D.L., Kung M.C., Kung H.H., Dravid V.P. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3704.
- [31] Shapovalov V., Metiu H. *Jour. of Catal.* 245 (2007) 205.
- [32] Chen Y., Hu P., Lee M.-H., Wang H., *Surf. Sci.* 602 (2008) 1736.

- [33] Akita T., Okumura M., Tanaka K., Kohyama M., Haruta M. *Catal. Today* 117 (2006) 62.
- [34] Akita T., Tanaka K., Kohyama M., Haruta M. *Catal. Today* 122 (2007) 233.
- [35] Škoda M.: *Diplomová práce*, KEVF MFF UK, Praha (2006).
- [36] Hüfner S., *Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications*, third ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2003).
- [37] Hüfner S., Schmidt S., Reinert F. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* 547 (2005) 8-23.
- [38] Eckertová L.: *Metody analýzy povrchů. Elektronová spektroskopie*, Academia, Praha (1990).
- [39] Briggs D., Seah M. P. (editoři): *Practical Surface Analysis*, John Willey & sons, New York (1990).
- [40] Yeh J.J.: *Photoionization Cross-Sections and Asymetry Parameters*, Gordon and Breach, Langhorne (1993).
- [41] Fano U. *Phys. Rev.* 124 (1961) 1866.
- [42] Matsumoto M., Soda K., Ichikawa K., Tanaka S., Taguchi Y., Jouda K., Aita O., Tezuka Y., Shin S. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 11340.
- [43] Eckertová L., Frank L. (editoři): *Metody analýzy povrchů: Elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia, Praha (1996).
- [44] Mohai M. *Surf. Interface Anal.* 38 (2004) 640.
- [45] Witkowski N., Bertran F., Malterre D. *Physica B.* 259 (1997) 1102.
- [46] Gunnarson O., Schönhammer K. *Phys. Rev. B* 28 (1983) 4315.
- [47] Berg C., Raaen S., *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 8021.
- [48] Massalski T.B. (Ed. in Chief): *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., ASM International, Materials Park, OH (1990).
- [49] Witkowski N., Bertran F., Panaccione G., Taleb A. Malterre D., *J. El. Spectr. Rel. Phen.* 799 (1999) 101.
- [50] Kotani A., Toyozawa Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* 46 (1979) 488.
- [51] Hüfner S. *J. Phys. F: Met. Phys.* 16 (1986) L31.

- [52] Libra J., Matolín V. *Surf. Sci.* 600 (2006) 2317.
- [53] Fujimori A. *Phys. Rev. B* 28 (1983) 2281.
- [54] Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. *Surf. Sci.* 409 (1998) 307-319.
- [55] Pfau A., Schierbaum K.D *Surf. Sci.* 321 (1994) 71.
- [56] Henderson M.A., Perkins C.L., Engelhard M.H., S. Thevuthasan, C.H.F. Peden *Surf. Sci.* 526 (2003) 1.
- [57] Šutara F., Cabala M., Sedláček L., Skála T., Škoda M., Matolín V., Prince K.C., Cháb V. *Thin. Sol. Films* 516 (2008) 6120.
- [58] Overbury S.H., Mullins D.R., Huntley D.R., Kundakovic Lj. *J. Catal.* 186 (1999) 296.
- [59] Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. *Surf. Interf. Anal.* 21 (1993) 165.
- [60] Holgado J.P, Alvarez R., Munuera G. *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 301.
- [61] Holgado J.P., Munuera G., Espinos J.P., Gonzalez-Elipse A.R. *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 164.
- [62] Matolín V., Cabala M., Cháb V., Matolínová I., Prince K.C., Škoda M., Šutara F., Skála T., Veltruská K. *Surf. Interf. Anal.* 40 (2008) 225.
- [63] Engelhard M., Azard S., Peden C.H.F., Thevuthasan S. *Surf. Sci. Spectra* 11 (2004) 73.
- [64] Heimann P., van der Veen J.F., Eastman D.E. *Solid State Commun.* 38 (1981) 595.
- [65] Citrin P.H, Wertheim G.K., Baer Y. *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 1425.
- [66] Škoda M., Cabala M., Cháb V., Prince K.C., Sedláček L., Skála T., Šutara F., Matolín V. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4375.
- [67] Skála T., Šutara F., Cabala M., Škoda M., Prince K.C., Matolín V. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6860.