

FOTOEMISYJNE BADANIA GADOLINU OSADZONEGO NA CZYSTEJ POWIERZCHNI PbGdTe

M.A. Pietrzyk¹, B.A. Orlowski¹, B.J. Kowalski¹, P. Dziawa¹,
V. Osinniy¹, B. Taliashvili¹ i R.L. Johnson²

¹Institut Fizyki, PAN, Al. Lotników 32/46, PL-02 668 Warszawa, Polska

²Institut Fizyki Eksperymentalnej, Uniwersytet w Hamburgu, Luruper Chaussee 149, D-22761 Hamburg, Niemcy

Streszczenie: W pracy zaprezentowano eksperymentalne wyniki fotoemisyjnych badań struktury elektronowej PbGdTe dla czystej powierzchni i powierzchni z osadzonym gadolinem. Przedstawiono także metodę eksperymentalną: rezonansową spektroskopię fotoemisyjną. Bardzo cienkie warstwy gadolinu (0.4 i 1 nm) były nanoszone na powierzchnię PbGdTe metodą MBE, a następnie próbka była wygrzewana aby spowodować dyfuzję gadolinu do wnętrza kryształu. Po każdym procesie (czyszczenie powierzchni, naporowywanie gadolinu i wygrzewanie) wykonywano pomiary fotoemisji z użyciem promieniowania synchrotronowego w zakresie energii 130-152 eV, obejmującym rezonans Ga 4*d*-4*f*. Rejestrowane krzywe rozkładu energetycznego fotoelektronów obejmowały pasmo walencyjne jak również wyższe poziomy rdzeniowe. Głównym celem pracy było porównanie struktur elektronowych PbGdTe i Gd/PbGdTe, a w szczególności zlokalizowanie stanów Gd 5*d*, Gd 4*f* i Gd 5*p*.

Photoemission studies of gadolinium deposited on pure PbGdTe surface.

Abstract: The paper presents the experimental results of the electronic band structure study of the clean PbGdTe surface and this surface additionally doped by gadolinium atoms. Gadolinium thin films, approximately 0.4 and 1 nm thick, have been grown epitaxially on the PbGdTe substrate. After the second evaporation the sample was annealed. Heating of the sample surface covered by metal atoms led to the diffusion of the gadolinium atoms into the sample. After each stage of the sample treatment (surface cleaning, Gd evaporation and annealing) resonant photoemission spectra were acquired with use of synchrotron radiation. The spectra were measured as photoelectron energy distribution curves for the valence band and the shallow Pb and Te core level. The experiments were carried out in the photon energy range of 130-152 eV, corresponding to the Fano-type Gd 4*d*-4*f* resonance. The main purpose of this work is the comparison of the electronic structures of PbGdTe and Gd/PbGdTe, in particular revealing of Gd 5*d*, Gd 4*f* and Gd 5*p* states in these compounds.

1. Wstęp

1.1 Metoda badań

Spektroskopia fotoelektronów jest jedną z podstawowych metod badania struktury elektronowej ciał stałych. Metoda ta polega na rejestrowaniu elektronów wyemitowanych z próbki pod wpływem oświetlenia jej fotonami. Liczba wyemitowanych elektronów jest analizowana w funkcji ich energii kinetycznej. Oświetlenie próbki prowadzi do emisji elektronów z powierzchni próbki jak również z jej warstwy przypowierzchniowej. Kształt widma zależy od prawdopodobieństw przejść optycznych oraz rozkładu gęstości stanów elektronowych biorących w nich udział. W latach 60. XX wieku dostępne stały się źródła promieniowania synchrotronowego [1], które spowodowały gwałtowny rozwój spektroskopii fotoemisyjnej jako głównego narzędzia badawczego struktury elektronowej. Dotychczasowe źródła laboratoryjne promieniowania wysokoenergetycznego (lampy UV, lampy rentgenowskie) mają charakter liniowy. Promieniowanie synchrotronowe natomiast ma widmo ciągłe, rozciągające się od

podczerwieni do twardego promieniowania rentgenowskiego. Pozwala to wykonywać pomiary przy dowolnej energii promieniowania, np. dostrojonej do wybranych wzbudzeń całego kryształu lub jego składników. Jest tak w przypadku rezonansowej spektroskopii fotoemisyjnej. Dzięki synchrotronom otrzymujemy również wiązkę koherentną i spolaryzowaną liniowo. Własności te bywają również przydatne w eksperymentach fotoemisyjnych.

Mechanizm emisji fotoelektronów z próbki ściśle zależy od wartości energii padającej wiązki fotonów. Dla energii fotonów z zakresu 3-50 eV zachodzi fotojonizacja elektronów pasma walencyjnego połączona z emisją fotoelektronów z obszaru przypowierzchniowego. Technika ta nosi nazwę nadfioletowej spektroskopii fotoelektronowej (z ang. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* – UPS). Dzięki synchrotronom możliwe jest użycie fotonów ze znacznie szerszego zakresu energii fotonów, aż do kilkuset keV. Możemy więc otrzymać widmo fotoemisji zarówno elektronów pasma walencyjnego jak i z głębokich poziomów

energetycznych atomów półprzewodnika. Technika ta nosi nazwę synchrotronowa spektroskopia fotoelektronowa (z ang. *Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy* - SRPES). W przypadku zastosowania lamp rentgenowskich, które wytwarzają promieniowanie o energii rzędu 10 keV, również jesteśmy w stanie zarejestrować widmo energetyczne fotoelektronów z głębokich poziomów energetycznych oraz widmo pasma walencyjnego półprzewodnika (technika ta nosi nazwę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (z ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS), jednakże tylko dla wybranych wartości energii fotonów, odpowiadających promieniowaniu charakterystycznemu materiałów anod lamp rentgenowskich. Metoda XPS stosowana jest z reguły do badania emisji z głębokich stanów rdzeniowych zaś pasmo walencyjne bada się najczęściej przy pomocy spektroskopii fotoelektronowej w obszarze nadfioletu.

Jedną z odmian spektroskopii fotoemisyjnej jest spektroskopia rezonansowa. Metoda ta stosowana jest do badania układów zawierających atomy o częściowo obsadzonych powłokach, np. metali przejściowych lub pierwiastków ziem rzadkich. Polega ona na dopasowaniu energii promieniowania wzbudzającego do energii przejścia elektronu z powłoki rdzeniowej na powłokę częściowo obsadzoną, dla metali przejściowych interesuje nas zwykle przejście $3p-3d$, a w atomach ziem rzadkich $4d-4f$. W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko Fano [2] czyli kwantowej interferencji dwu procesów:

(1) bezpośredniej fotoemisji z kontinuum stanów końcowych – n.p. $Gd4d^{10}4f^7 + h\nu \rightarrow Gd4d^{10}4f^6 + e^-$

(2) wewnątrzjonowego wzbudzenia o widmie dyskretnym – n.p. $Gd4d^{10}4f^7 \rightarrow Gd4d^94f^8$

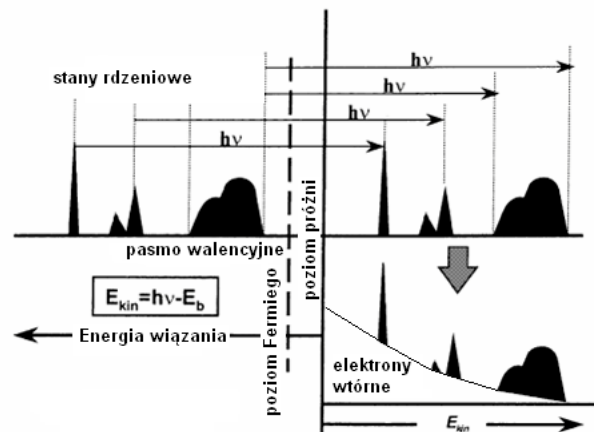
Interferencja między tymi dwoma procesami prowadzi do modulacji przekroju czynnego na fotoemisję dla energii fotonów bliskiej energii przejścia wewnątrzatomowego. Maksimum krzywej Fano odpowiada energii bliskiej energii rezonansu, odpowiada ono maksymalnej emisji z powłoki d lub f . Bezpośrednio przed nim występuje minimum tzw. antyrezonansu, w którym emisja z częściowo obsadzonej powłoki jest zminimalizowana.

Badania fotoemisyjne można wykonywać w trzech modach:

1. Emisja ze stałego stanu początkowego- CIS – (z ang. *Constant Initial State*). Technika ta polega na wyborze dowolnego początkowego stanu energetycznego i utrzymywaniu go stałym przy zmiennej energii fotonów wzbudzających fotoemisję (energia detekcji fotoelektronów zmienia się w eksperymencie tak samo jak energia fotonów). Zmiana energii fotonów pozwala otrzymać widmo struktury pasm nieobsadzonych lub zależność emisji z wybranego stanu od energii promieniowania wzbudzającego. W naszych badaniach technikę tę wykorzystujemy aby otrzymać krzywą Fano, a więc stwierdzić istnienie bądź nieistnienie rezonansu przy fotoemisji z wybranego stanu początkowego.
2. Emisja z ustalonym stanem końcowym - CFS – (z ang. *Constant Final State*). W technice tej wybieramy dowolny energetyczny stan końcowy i utrzymujemy go stałym przy zmiennym $h\nu$. Pozwala to skanować rozkład

stanów obsadzonych przy ustalonych własnościach (szczególnie symetrii) stanu końcowego.

3. Rozkład energetyczny fotoelektronów - EDC – (z ang. *Energy Distribution Curve*). Powstawanie widm EDC ilustruje Rys. 1. Lewa strona przedstawia gęstość zajętych stanów w uwzględnieniu energii wiązania w kryształ. Niższe energie wiązania opisują pierwsze zajęte stany znajdujące się poniżej poziomu próżni przy krawędzi pasma walencyjnego. Poziomy rdzeniowe są zlokalizowane poniżej pasma walencyjnego. Monochromatyczne promieniowanie o energii $h\nu$ powoduje „przeniesienie” struktury zajętych stanów o energię fotonów, powyżej poziomu próżni. Maksyma rozkładu emitowanych fotoelektronów pojawiają się na tle elektronów wtórnych, które, analizując widma, odejmujemy metodą Shirleya [3]. W modzie tym zostały wykonane wszystkie pomiary prezentowane w tej pracy.



Rys.1. Schemat tworzenia się widm EDC.

1.2. Materiał

Półprzewodniki półmagnetyczne na bazie związków IV-VI stały się atrakcyjne dla zastosowań spintronicznych dzięki odkryciu zmiany własności magnetycznych PbSnMnTe, między para- i ferromagnetycznymi, przez zmianę koncentracji nośników ładunku [4]. Nośniki ładunku są generowane przez rodzime defekty a kontrolować ich ilość można przez wygrzewanie kryształu w odpowiedniej atmosferze. Mechanizm tego zjawiska opiera się na oddziaływaniu wymiennym $sp-d$.

Badany przez nas PbTe należy do grupy półprzewodników wąskoprzemyślowych, ma strukturę soli kamiennej ze stałą sieci 6.462 Å. Wykazuje on bardzo małą oporność właściwą w niskiej temperaturze ($\approx 10^{-5} \Omega\text{cm}$). Prócz ciekawych własności fizycznych tego materiału interesująca jest również możliwość jego zastosowania do urządzeń termoelektrycznych, detektorów podczerwieni i laserów o zakresie długości fali 3-30 μm [5]. Poprzez domieszkowanie gadolinem, zastąpienie pewnej części kationów przez jony magnetyczne, PbTe staje się półprzewodnikiem półmagnetycznym. Ważna dla zrozumienia własności takich układów jest zatem znajomość rozkładu stanów f i d oraz ich położenie w skali energii.

W tym artykule prezentujemy wyniki pomiarów struktury elektronowej Gd/PbGdTe, wykonanych metodą rezonansowej spektroskopii fotoemisyjnej. Z powodu małej zawartości gadolinu w próbce (1.8%) wszystkie stany gadolinowe są bardzo słabo widoczne. Aby móc je zidentyfikować na tle całego pasma walencyjnego badanego półprzewodnika, na powierzchni czystego PbGdTe osadzono warstwę gadolinu a następnie układ wygrzano aby uzyskać dyfuzję atomów Gd do wnętrza próbki. Spowodowało to wbudowanie się atomów gadolinu do struktury PbGdTe. Dzięki wzmocnieniu emisji związanej z jonami Gd możliwe stało się zlokalizowanie stanów 4*f*, które w ziemiach rzadkich odpowiadają za właściwości magnetyczne.

2. Warunki eksperymentu

Warstwa PbGdTe wytworzona została metodą MBE na monokryształe BaF₂(111) w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Wzrost warstwy odbywał się w temperaturze 500°C. Do wzrostu użyto źródeł PbTe, Te₂ i Gd.

Czystą powierzchnię PbGdTe, potrzebną do eksperymentu fotoemisyjnego, otrzymano w wyniku trawienia jej jonami Ar⁺ przez 40 minut i wygrzewania przez 6 godzin w temperaturze 325°C. Gadolin był naparowywany na przygotowaną warstwę PbGdTe *in situ*, z komórki efuzyjnej. Grubość naparowanych warstw gadolinu wynosiła 0.4 i 1 nm. Po drugim naparowaniu układ PbGdTe/Gd był wygrzewany w temperaturze 320°C przez 3.5 godziny, aby istotnie przyspieszyć dyfuzję atomów gadolinu do wnętrza próbki. Rezonansowe eksperymenty fotoemisyjne wykonywane były w modzie pomiaru rozkładu energetycznego fotoelektronów po każdym procesie czyszczenia, naparowywania i wygrzewania.

Opisywane eksperymenty zrealizowano na układzie FLIPPER II w laboratorium synchrotronowym HASYLAB w Hamburgu. W skład układu wchodzi dwie komory: preparacyjna, do przygotowywania próbek przez bombardowanie jonami argonu, wygrzewania oraz do osadzania warstw wybranych materiałów, a także pomiarowa, gdzie odbywa się zasadniczy pomiar [6]. Komora pomiarowa jest wyposażona w analizator energii typu CMA (*cylindrical-mirror analyzer*) PHI 25-260. Zakres energii fotonów promieniowania synchrotronowego używanych w eksperymencie wynosił od 130 do 152 eV. Uzyskano je przy pomocy monochromatora pracującego w zakresie energii fotonów 15-160 eV. Całkowita rozdzielczość energetyczna układu wynosiła 250 meV. Zero na osi energii wiązania odpowiada poziomowi Fermiego, który został określony na metalicznej próbce wzorcowej.

3. Wyniki i dyskusja

Widma fotoemisyjne zmierzono dla czystej powierzchni PbGdTe i po późniejszym osadzeniu gadolinu, przy grubości warstw 0.4 i 1 nm. Widmo czystego PbGdTe składa się z trzech obszarów: pasma walencyjnego (0-13 eV), poziomów rdzeniowych Pb 5*d* oraz Te 4*d* (zob. Rys. 2).

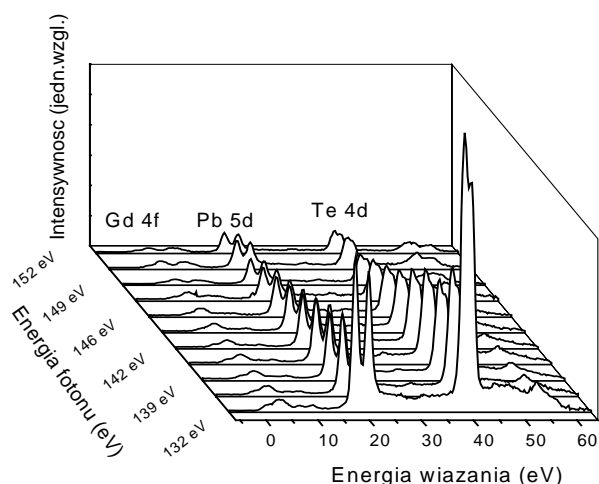
W paśmie walencyjnym widzimy główne maksimum przy energii wiązania 3.8 eV i dwa mniejsze maksima przy 8.7 i 10.9 eV. Z dotychczasowych wyników pomiarów czystego PbTe [7] i teoretycznych obliczeń [8] wynika, że maksima przy 3.8 i 10.9 eV odpowiadają emisji z powłok

odpowiednio Pb 6*s* i Te 5*s*. Intensywność pików przy energii wiązania 8.7 eV (Rys. 2) wyraźnie zależy od energii fotonów i jest największa dla 150 eV. Ta wartość energii fotonu odpowiada energii, przy której zachodzi rezonans Gd 4*d*-4*f*. Wnioskujemy więc, że mamy tutaj do czynienia z rezonansem Gd 4*f*. Małe natężenie struktur związanych z gadolinem spowodowane jest jego niską zawartością w próbce (ok. 1.8 %).

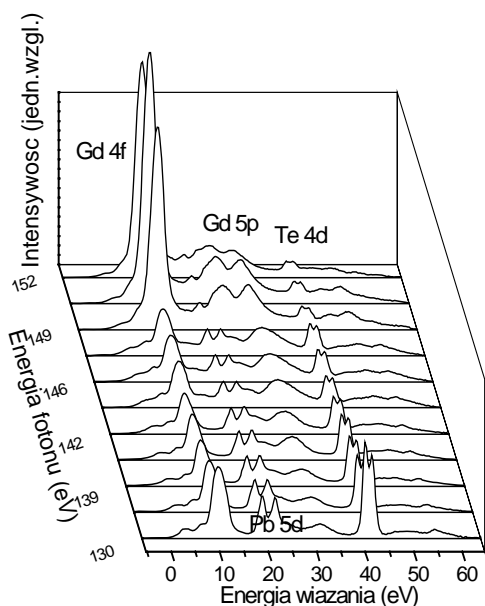
Struktury pojawiające się przy energiach wiązania 18.7 i 21.4 eV odpowiadają rozszczepionej spin-orbitalnie powłoce ołowiu: Pb 5*d*_{5/2} i Pb 5*d*_{3/2}. Podobnie, maksima pojawiające się przy energii wiązania 39.7 i 41 eV odpowiadają Te 4*d*_{5/2} i Te 4*d*_{3/2}. Towarzyszy im struktura satelitarna przy ok. 55 eV. Pozycje maksimów Pb5*d* i Te 4*d* pokrywają się z położeniami odpowiednich struktur obserwowanych dla kryształu objętościowego PbGdTe [9].

Otrzymane po naparowaniu 0.4 nm gadolinu krzywe EDC pokazują Rys. 3. Główna różnica w porównaniu z widmami PbGdTe to pojawienie się mocnego maksimum przy energii wiązania 11 eV i zbiór struktur przy 20-35 eV (z maksimami przy 25 i 31 eV). Pierwsze maksimum jest przypisywane Gd 4*f* a następne - Gd 5*p*_{3/2} i Gd 5*p*_{1/2} [10,11]. Dodatkowa struktura jest także widoczna przy krawędzi Fermiego. Wysokość maksimów Pb 5*d* i Te 4*d* jest mniejsza po osadzeniu gadolinu ale ich energia wiązania nie uległa zmianie.

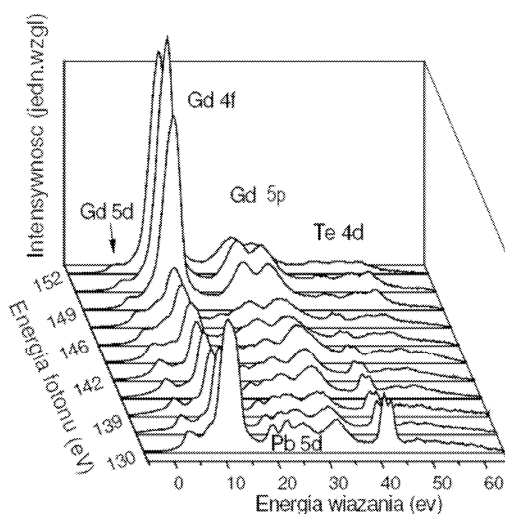
Cechy, jakie ujawniły się po osadzeniu gadolinu, należy rozpatrywać w zależności od energii fotonu. W szczególności struktura Gd 4*f* ma maksimum przy energii fotonu 150 eV co odpowiada rezonansowi Gd 4*d*-4*f*. Bardzo podobnie zachowuje się struktura Gd 5*p* (ma rezonans przy tej samej energii fotonów co Gd 4*f*), gdyż występuje sprzężenie między stanami elektronowymi Gd 4*f* a Gd 5*p* [12].



Rys. 2. Widma rezonansowej spektroskopii fotoemisyjnej dla czystej warstwy PbGdTe po bombardowaniu argonem i wygrzewaniu.



Rys. 3. Zestaw widm fotoemisyjnych powierzchni PbGdTe pokrytej warstwą 0.4 nm Gd. Pomiar wykonano dla energii bliskich wzbudzeniu Gd 4d → Gd 4f.



Rys. 4. Widma rezonansowej spektroskopii fotoemisyjnej dla warstwy PbGdTe pokrytej 1 nm Gd. Pomiar wykonano dla energii bliskich wzbudzeniu Gd 4d → Gd 4f.

Oprócz cech łatwo dostrzegalnych dla powierzchni z nałożoną warstwą 0.4 nm gadolinu dostrzec można także niewielkie maksimum pojawiające się przy energii wiązania 3.3 eV. Prawdopodobnie jest to emisja z powłoki Gd 5d.

Na Rysunku 4 przedstawiono zestaw krzywych rozkładu energetycznego fotoelektronów dla powierzchni PbGdTe pokrytej warstwą gadolinu o grubości 1 nm. Wzrost grubości gadolinu prowadzi do dalszych zmian na powierzchni

próbki. Przede wszystkim rosną wszystkie struktury związane z gadolinem a maleją struktury tellurowe i ołowiowe.

Zauważyć można dwie składowe struktury Gd 4f (11 i 12.3 eV). Struktury te mają rezonans przy energiach, odpowiednio, 145 i 150 eV. Pojawienie się dwóch maksimów Gd 4f po drugim osadzeniu Gd wskazuje na istnienie dwu stanów gadolinu: pierwszy (przy mniejszej energii wiązania), który związany jest z atomami bezpośrednio reagującymi z powierzchnią próbki, drugi (przy większej energii wiązania) odpowiada atomom w warstwie gadolinu.

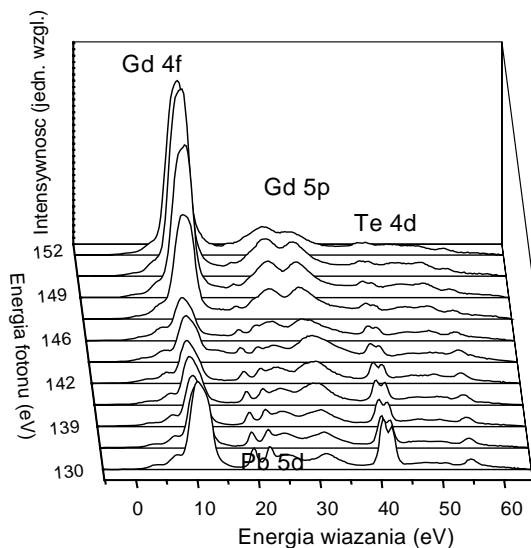
Rys. 5 pokazuje zbiór widm fotoemisyjnych zarejestrowanych po wygrzewaniu (w temperaturze 320°C przez 3.5 godziny) układu Gd(1 nm)/PbGdTe. Zmiany w kształcie widma uzasadniają stwierdzenie, że gadolin, który pokrywał powierzchnię próbki dyfunduje do wnętrza kryształu pod wpływem wygrzewania. Tak więc ilość gadolinu na powierzchni maleje podczas gdy we wnętrzu próbki ilość atomów gadolinu wzrasta. Konsekwencją tego jest wzrost intensywności maksimów Pb 5d i Te 4d. Dwa składniki Gd 4f są wciąż widoczne (10.3 i 11.7 eV). Przesunięcie o ok. 0.6 eV całego widma w stosunku do wartości przed wygrzewaniem jest spowodowane zmianami pracy wyjścia elektronów z układu. Przypuszczamy, że oddziaływanie osadzonych atomów z powierzchnią warstwy PbGdTe przeciwdziała utworzeniu się warstwy metalicznego gadolinu. Potwierdza to fakt, że czysty gadolin ma istotnie niższą energię wiązania (8.6 eV) [13] niż obserwowana w naszym przypadku. Także gadolin osadzony na Cu [12], W [14] i GdCu [15] ma mniejszą energię wiązania niż otrzymujemy w naszym eksperymencie.

Bardzo ciekawe informacje otrzymujemy obserwując i analizując krawędź pasma walencyjnego (Rys. 6). Na krawędzi tej (3.3 eV), po pierwszym naparowaniu gadolinu, widzimy bowiem niewielką strukturę, którą identyfikujemy jako Gd 5d (krzywa b). Po kolejnym naparowaniu gadolinu intensywność tej struktury wzrasta (krzywa c). Wygrzewanie powoduje zanik intensywności tej struktury i jest on mniejszy niż po pierwszym naparowaniu (krzywa d). Wygrzewanie próbki powoduje, że w paśmie walencyjnym dominuje tylko Gd 4f. Zmiana intensywności Gd 5d może być spowodowana jonizacją tego poziomu w atomach wbudowanych w kryształ PbGdTe. Zjawisko to należy potwierdzić innymi technikami eksperymentalnymi.

4. Podsumowanie

W pracy badaliśmy fotoemisję rezonansową przy energii wzbudzenia Gd 4d-4f z warstwy PbGdTe wytworzonej metodą MBE i pokrytą *in situ* dodatkową warstwą gadolinu. Wykonano pomiary dla czystej powierzchni próbki PbGdTe oraz po każdym etapie naparowania gadolinu (0.4 i 1 nm) i wygrzewania tak przygotowanej struktury (320°C przez 3.5 godziny). Analizowane widma fotoemisyjne dają możliwość zaobserwowania dwóch stanów Gd 4f: jeden z nich ujawnił się z powodu emisji elektronów gadolinu z objętości próbki, natomiast drugi z gadolinu, który znajduje się na powierzchni. Wygrzewanie powoduje dyfuzję atomów gadolinu do wnętrza próbki chociaż pewna jego część prawdopodobnie desorbuje z powierzchni. Widoczny jest

także prawdopodobnie poziom Gd 5d, który ujawnia się przy krawędzi pasma walencyjnego po naporowaniu i zanika pod wpływem wygrzewania, gdy rośnie ilość atomów Gd wprowadzonych do półprzewodnika.



Rys. 5. Widma rezonansowej spektroskopii fotoemisyjnej dla warstwy PbGdTe pokrytej 1 nm Gd i wygrzewanej w temperaturze 320°C przez 3.5 h.

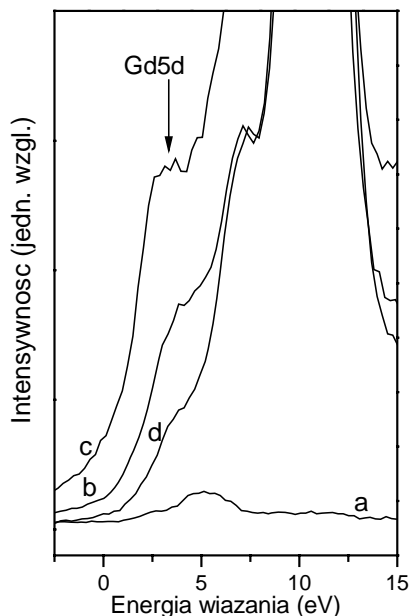


Fig. 6. Pasma walencyjne uzyskane w modzie EDC dla układu Gd/PbGdTe mierzone dla energii fotonu 150 eV, (a) po bombardowaniu i wygrzewaniu, (b) po pierwszym napyleniu gadolinu (c) po drugim napyleniu gadolinu, (d) po wygrzewaniu.

Podziękowanie: Praca została częściowo sfinansowana przez MNiSW w ramach projektów 1 P03 B053 26, N 202 101 31/0749 i 72/E-67/SPB/DESY/P-03/DWM68/2004-2006 jak również przez projekt KE RII3-CT-2004-506008.

Literatura:

- [1] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, (Oxford University Press, New York 1988).
- [2] U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts", *Phys. Rev.* **124** (1961) 1866-1878.
- [3] D.A. Shirley, "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", *Phys. Rev. B.* **5** (1972) 4709-4714.
- [4] T. Story, R.R. Gałazka, R.B. Frankel, P.A. Wolff, "Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe", *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 777-780.
- [5] S.S. Sahay, S. Guruswamy, "Epitaxial growth of PbTe film on Si substrate", *J. Matter. Sci. Lett.* **17** (1998) 1145-1147.
- [6] R.L. Johnson, J. Reichardt, "FLIPPER II: a new photoemission system in HASYLAB", *Nucl. Instrum. Meth.* **208** (1983) 791-796.
- [7] V. Hinkel, H. Haak, C. Mariani, L. Sorba, K. Horn, N.E. Christensen, "Investigation of the bulk band structure of IV-VI compound semiconductors: PbSe and PbTe", *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5549-5556.
- [8] E.A. Albanesi, C.M.I. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Peltzer y Blanca, A.G. Petukhov, "Electronic structure, structural properties, and dielectric functions of IV-VI semiconductors: PbSe and PbTe", *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16589-16595.
- [9] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, E. Guzewicz, K. Szamota-Sadowska, N. Barrett, C. Guillot, R.L. Johnson, J. Ghijsen, "Clean and doped surface electronic structure in angle-resolved and resonant photoemission study", *Prog. Surf. Sci.* **67** (2001) 323-339.
- [10] J. Sticht, J. Kubler, "Electronic structure of ferromagnetic gadolinium", *Solid State Commun.* **53** (1985) 529-532.
- [11] J.O. Dimmock, A.J. Freeman, "Band structure and magnetism of gadolinium metal", *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 750-752.
- [12] P.A. Dowben, D. Lagraffe, M. Onellion, "Final-state symmetry effects in photoemission of thin Gd overlayers", *J. Phys.: Condens. Matt.* **1** (1989) 6571-6587.
- [13] O.P. Sairanen, S. Aksela, "Resonance Auger and autoionization processes in solid gadolinium and europium following 4d to 4f resonant excitations with synchrotron radiation", *J. Phys.: Condens. Matt.* **4** (1992) 3337-3347.
- [14] N.P. Tucker, R.I.R. Blyth, R.G. White, M.H. Lee, A.W. Robinson, S.D. Barrett, "Utilization of photoemission cross-section effects for monitoring thin-film growth in UHV", *J. Synchrotr. Radiat.* **2** (1995) 252-255.
- [15] J. Szade, I. Karla, D. Gravel, M. Neumann, "Photoemission investigation of Gd-Cu compounds", *J. Alloys Compds* **286** (1999) 153-157.