



Felületi reakciók pásztázó tűszondás mikroszkópai és elektronspektroszkópai vizsgálata

Majzik Zsolt

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Témavezetők: Dr. Berkó András, egyetemi magántanár
Dr. Vladimír Cháb, kutatócsoport vezető

Kémiai Doktori Iskola

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem
Szeged
2012

RÖVIDÍTÉSEK

AES	Auger Electron Spectroscopy (Auger-elektron spektroszkópia)
AFM	Atomic Force Microscopy (Atomi erőmikroszkópia)
DFT	Density Functional Theory (Sűrűségfunkcionál elmélet)
PES	PhotoElectron Spectroscopy (Fotoelektron spektroszkópia)
SPM	Scanning Probe Microscopy (Pásztázó tűszondás mikroszkópia)
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Pásztázó alagútmikroszkópia)
SMSI	Strong Metal-Support Interaction (Erős hordozó-fém kölcsönhatás)
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy (Termikus deszorpciós spektroszkópia)
UHV	Ultra-High Vacuum (Ultranagy vákuum)

BEVEZETÉS

A felülettudomány önálló tudományterületté válásában meghatározó szerepet játszott a heterogén katalízis rendkívül gyors és sokrétű fejlődése és elterjedése az iparban [1]. Fejlődését újabb és újabb mérési módszerek és technológiák kifejlesztése kísérte. Ezen lenyűgöző módszerek segítségével a felület atomi illetve molekuláris összetétele valamint szerkezete meghatározható. Külön kiemelendő a pásztázó tűszondás mikroszkópiai (SPM) technikák rohamos elterjedése, amelyekkel a felületek atomi léptékű leképzése és az egyes felületi atomok és molekulák kémiai azonosítása is valóra válhatott [2, 3].

Sok esetben a felületvizsgálati módszerek csak ultranagy vákuumban (UHV) képesek megfelelően üzemelni, mely akár kevesebb mint 10^{-8} Pa nyomást is jelenthet a gyakorlatban. Az SPM technológiák UHV körülmények közötti üzemeltetése megteremtette a lehetőségét az atomi tisztaságú felületek tanulmányozásának továbbá a felületen lezajló izolált folyamatok - fázis átalakulás, molekuláris adszorpció, nanorészecskék nukleációja és növekedése - pontos megfigyelésének. Felületi átalakulások pontos megismerése iránti érdeklődés magával hozta az ún. kétdimenziós (2D) modellrendszerek elterjedését. Ezen modellrendszerek nem csak a katalízis szempontjából fontosak, hanem többek között a nanoelektronika további, ütemes fejlődésének a fenntartása érdekében is.

A jelen disszertáció a technológiai szempontból fontos fémek és molekulák oxid hordozókon és félvezetőkön lezajló adszorpciós folyamatainak a vizsgálatára irányul. A számos lehetséges oxid hordozó közül a $\text{TiO}_2(110)$ felületet tanulmányozzuk részletesen. Ezen felület önmagában is, de különösen a fém/ TiO_2 rendszerek kitüntetett szerepet játszanak a nagyhatékonyságú katalizátorok fejlesztésében, továbbá napelemek és üzemanyagcellák kialakításában [4].

A kálium $\text{TiO}_2(110)$ felületre történő párologtatásával és az így kezelt minta hőkezelésével tanulmányoztuk annak hatását a felület morfológiai tulajdonságaira. Ezen vizsgálataink hátterét az adja, hogy alkáli vegyületeket igen kiterjedten alkalmaznak adalékanyagként a heterogén katalízisben. Az atomi léptékű pásztázó alagútmikroszkópiai (STM) megfigyeléseink alapján érdekes eredmények kerülnek bemutatásra a $\text{TiO}_2(110)$ -on hordozott Rh nanorészecskéken megfigyelt dekorációs/kapszulációs rétegekkel kapcsolatban. Ezen téma hosszú ideje kiemelkedő figyelmet kap, mivel a redukálható oxidokon hordozott nemesfémek felületén keletkező ultravékony oxidrétegek kialakulásának mechanizmusát és a rétegek pontos szerkezetét tekintve még sok a nyitott kérdés. [4, 5].

A szilícium-karbid számos fontos technológiai alkalmazása ismeretes, mind a mikro és nanoelektronikában, mind a heterogén katalitikus rendszerekben [6, 7]. Az etilént előszeretettel alkalmazzák szénforrásként a SiC előállításánál. Ebből kifolyólag bemutatásra kerül egy részletes vizsgálat, több módszer párhuzamos alkalmazásával, mely az etilén Si(111)-7×7 felületén történő adszorpcióját követte nyomon. Eredményeink jól illusztrálják az SPM módszerek rendkívüli hasznosságát az adszorpció mechanizmus pontos felállítására.

Az adszorpció folyamatok vizsgálata során rendkívül fontos az alkalmazott módszerek helyes működéséről meggyőződni. Manapság a piezoelektromos atomi erőmikroszkóp (AFM) szenzorok egyszerűségük következtében egyre szélesebb körben alkalmazzák. Továbbá, AFM és STM felvételek párhuzamos felvételét teszik lehetővé mély-, szoba- vagy akár magas hőmérsékleteken. Sajnálatos módon, az alagútáramot és a rezgő konzol mozgását vivő jelcsatorna közötti elektronikus áthallás komoly kísérleti problémához vezethet. Munkámban áramkör szimulációkkal illusztrálva részletesen elemzem az áthallás eredetét és néhány javaslatot teszünk ezen hiba elkerülésére. A Si(111)-7×7 felületén elvégzett kísérletekkel bizonyítom, hogy a javaslataim alapján módosított készülék mentes az áthallástól.

ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A kísérleti munkát két UHV berendezésben végeztük el, amelyekben külön-külön is több felületvizsgálati módszer alkalmazására volt lehetőség. A fotoelektron spektroszkópiai mérések az olaszországi Triesztben található Elettra szinkrotron egyik mérőhelyén (Materials Science Beamline) készültek.

A pásztázó alagútmikroszkópiát (STM) főként a morfológiai vizsgálatok során alkalmaztuk, de néhány esetben az STM leképezést atomi erőmikroszkópos (AFM) módszerrel is kombináltuk. Ezáltal további információkat kaptunk a felületi adszorbeátum kémiai tulajdonságairól (molekuláris felismerés). Mindezt az un. qPlus technológia segítségével hajtottuk végre mely lehetővé teszi az STM és AFM felvételek párhuzamos készítését. Amely a pásztázó tűszondás mikroszkópiai (SPM) felületvizsgálatok információ tartalmát eddig ismeretlen szintre képes mélyíteni [8]. Annak ellenére, hogy az SPM módszerek kulcsfontosságú információkat szolgáltatnak a felület atomi szerkezetével kapcsolatban, csak korlátozott információt képesek adni a felület és adszorbeátum kémiai összetételéről. Annak érdekében, hogy ezt a hiányosságot csökkentsük, elektron- és tömegspektroszkópiát szintén alkalmaztunk. Megemlítjük, hogy a felvett STM képek helyes értelmezése sok esetben rendkívül nehéz, ezért kiegészítésül DFT számításokkal kapott képeket is felhasználtam a kísérleti eredményeim értelmezéséhez.

Kálium adszorpció $\text{TiO}_2(1\ 1\ 0)$ felületen

Alkálifém-vegyületeket széles körben alkalmaznak promotor adalékként katalizátorok és páratartalom érzékelők előállításánál [9, 10]. Az előző évtizedekben a legtöbb alapkutatói vizsgálat az alkálifémek fém és félvezető felületeken történő adszorpciójának a felderítésére irányult [11]. Érdekes módon sokkal kevesebb figyelmet kapott az alkálifémek és az oxidhordozók közötti kölcsönhatás pontos megismerése, annak ellenére, hogy az ilyen típusú kísérleti és elméleti vizsgálatok fontos információt adhatnak egyes katalitikus rendszerek finomhangolásához. Kétdimenziós (2D) fém-oxid modellrendszerek alkalmazásával lehetőség nyílik az alkáli adalékok komplex hatásainak a vizsgálatára [4].

Pásztázó alagútmikroszkópiával (STM) vizsgáltam a kálium felületi koncentrációjának és a hőkezelés mértékének az adalékolt felületre gyakorolt morfológiai hatását. Ezt kiegészítően termikus deszorpció (TDS) és Auger-elektron spektroszkópiát (AES) is alkalmaztam.

Tézisek:

- 1.1. Megfigyeltem, hogy a kálium adagolásával sötét bemélyedések keletkeznek a betöltetlen állapotsűrűséget megjelenítő STM képeken. Ez a jelenség a hordozó irányába történő elektronátmenettel magyarázható. A termikus deszorpció (TDS) és Auger-elektron spektroszkópiai mérések azt mutatták, hogy a K-deszorpció aktiválási energiája csökken a felületi borítottsággal.
- 1.2. Kimutattam, hogy a káliummal borított felület 900 K-re történő felfűtés hatására a kindulási K koncentráció függvényében rekonstruálódik a redukáltabb 1×2 szerkezetű vagy akár kiterjedt bemélyedések keletkeznek a hordozó terasz szerkezetében. Ezen utóbbi megfigyelés erősen azt sugallja, hogy a kálium nem csak K-O_x hanem $\text{K-Ti}_x\text{O}_y$ formában is elhagyhatja a felületet.

- 1.3. Megállapítottam, hogy a K-mal dotált $\text{TiO}_2(110)$ felület 1100 K hőmérsékletre történő hevítés hatására visszaalakul a kiindulási 1×1 tömbi szerkezetűvé, habár a felületen kissé megnövekedett számban fordulnak elő hibahelyek. A felület ily módon történő oxidációja a tömbi oxigén felületi szegregációjával magyarázható.

Hordozott Rh kristallitok felületének jellemzése

Az un. erős fém-hordozó kölcsönhatást (SMSI: strong metal-support interaction) először redukálható oxidokon hordozott katalizátorok redukáló atmoszférában történő hőkezelését követően figyelték meg [12]. Az SMSI jelenséget szintén észlelték vákuumban végzett hőkezelés hatására is. Összefüggést mutattak ki a jelenség kialakulása és a tömbi hibahelyek száma között [13–15]. A közelmúltban Fu és Wagner adott egy átfogó magyarázatot, mely kiváló összhangban van az eddigi kísérleti megfigyelésekkel. Ebben a modellben a részecske/hordozó között kialakuló potenciálgát (Schottky-gát) szerepére hívják fel a figyelmet a dekorációs rétegek kialakulásában [5]. Az SMSI állapotban lévő katalizátorok CO kemiszorpciós képessége drasztikusan lecsökken [13, 14], amit azzal lehet magyarázni, hogy a kialakuló dekorációs réteg csökkenti a lehetséges adszorpciós helyek számát [16].

Tanulmányoztam a $\text{TiO}_2(110)$ felületen hordozott Rh nanorészecskék felületén kialakuló rendezett és kvázi-rendezett TiO_x rétegek kialakulását pásztázó alagútmikroszkópiával (STM) és Auger-elektron spektroszkópiával (AES). Továbbá Ar^+ ion bombázással eltávolítottam a magas hőmérsékleten kialakult dekorációs réteget és lassú felfűtéssel követtem annak visszaalakulását.

Tézisek:

- 2.1. Elsőként mutattam ki a rendezett TiO_x réteg jelenlétét hordozott Rh nanorészecskéken, mindezt a Rh-mal borított felület 1050 K-re történt felfűtés hatására. Ez a felismerés alátámasztja, hogy a rendezett 2D oxid filmek megjelenése általánosnak mondható a redukálható oxidokon hordozott nemfémek felületén.
- 2.2. A nagy felbontású STM leképezésnek köszönhetően azonosítani lehetett a telítési dekorációs réteg szerkezetét: az un. „kocsikerék (wagon-wheel)” szerkezet $\sim 1.5 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm}$ hexagonális elemi cellából épül fel és a „kerekeket” három háromszög építi fel melyek mindegyike 5 atomot tartalmaz

egymástól 0.31 nm távolságra. Ezen komplex „kocsikerék” szerkezet Moiré típusúnak tekinthető mely két, különböző atomi rács illeszkedési hibájából adódik.

Megfigyeltük a nem telített rétegek szerkezetét is amelyek, un. „féreg-szerűek (worm-like)” voltak, melyek 1D nanoszerkezeteknek tekinthetők és a szorosan pakolt Rh(111) rácsára illeszkednek. Hosszuk általában 2–3 nm és mindössze 0.5 nm szélesek. Ezt a részlegesen telített réteget a "kocsikerék" szerkezet prekursor állapotának tekinthetjük.

2.3. Kis energiájú és intenzitású Ar^+ bombázással (0.5 keV, $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) sikerült szelektíven eltávolítanom a magas hőmérsékleten kialakult dekorációs réteget és megfigyelnem a dekorációs réteg kialakulását 1000 K-re történő fokozatos felfűtéssel. 600 - 700 K hőmérsékleten a Rh nanorészecskék felülete kisímul, de a TiO_x réteg még nem jelenik meg. A rendezett dekorációs réteg kialakulását 800 – 850 K hőmérsékleten tapasztaltam.

Etilén megkötődése Si(111)– 7×7 felületen

Az etilén modell anyagként kiválóan alkalmazható a telítetlen, nem aromás molekulák adszorpciójának fém és félvezető felületeken történő tanulmányozására. Az egyik legelső vizsgálatot az etilén Si(111)– 7×7 felületén történő adszorpcióját illetően Klimesch és munkatársai hajtották végre [17]. Azt kapták, hogy az etilén valószínűleg dehidrogénezés nélkül adszorbeálódik és a dehidrogénezés a fémekhez viszonyítva csak nagyon magas hőmérsékleten következik be. Ebből egy erős és stabil kemisorpció mechanizmust feltételeztek. Piancastelli és kollégái által felvett STM képek azt mutatták, hogy az adszorpció hatására a felületi atomok látszólag eltűnnek a felületről, melyet a Fermi-szint közeli állapotsűrűségben bekövetkezett változással lehet magyarázni [18]. Vizsgálataik alapján egy olyan adszorpció pozíciót javasoltak melyben a molekula az un. „adatomb-rest” atomok között képez hidat miközben telítődik a két felületi atom szabad elektronjaival. Rochet és munkatársai viszont egy alternatív adszorpció mechanizmust feltételeztek amely magába foglalja a 7×7 -es rekonstrukció megbomblását is [19]. Később Kim és társai munkássága szintén hasonló következtetéssel végződött [20].

A helyes adszorpció mechanizmus feltárásának érdekében egy átfogó vizsgálatot végeztünk (STM, AFM, PES, DFT). Ebben a munkában STM, AFM és a PES mérések végrehajtásával vettem részt.

Tézisek:

- 3.1. Megállapítottam, hogy a felületen található Si adatomok száma látszólagosan csökken az etilén és a Si(111)-7×7 hordozó közötti reakció hatására. Továbbá az STM felvételek egyértelműen megmutatták, hogy az adatomok melletti alacsonyabb rétegben elhelyezkedő atomok (restatom) is résztvesznek a reakcióban. A kísérleti eredményeket kitűnően alátámasztják a szimulált STM képek (DFT) is.
- 3.2. Megmutattam, hogy az AFM és az STM kombinációjának révén könnyen meg lehet különböztetni az adatom hibahelyeket az adszorbeátumhoz kötődő adatomoktól. Tovább erősítve a javasolt mechanizmus érvényességét, az atomifelbontású AFM képeken jól láthatóan a molekula a javasolt „adatomb-restatom” adszorpciós pozícióban helyezkedik el.
- 3.3. PES mérések során megfigyeltem, hogy a reakció hatására csökken az „ad” és „rest” atomokhoz rendelhető csúcsok intenzitása a vegyérték (valencia) sávban. Sikertelenül egyértelműen kimutatnom a kilépő elektronok szögeloszlásából, hogy az S_1 felületi állapot, ami a centrális helyzetű adatomokhoz rendelhető, sokkal gyorsabb intenzitás csökkenést mutat a reakció előrehaladtával, mint a S'_1 állapot (külső, „corner” adatomok), főként alacsony borítottságoknál. Annak ellenére, hogy az adszorpciós helyek között nincs energetikai különbség, a centrális adatomok preferáltan reagálnak az adszorpció során mivel a rájuk vonatkozó adszorpciós helyek száma kétszer akkora mint a külső adatomok esetében. Végezetül, STM mérések segítségével megállapítottam, hogy a Fermi-szint közelében detektálható maradék intenzitás az el nem reagált adatomokból ered.
- 3.4. Kimutattam, hogy a Si 2p héj PES spektrumában jól kivehető az Si–C kötés megjelenése és jó egyezést találtam az előzőleg kimutatott C–H veszteségi csúcs helyét illetően a C 1s sáv vizsgálata során. A spektrumok elemzésével rámutattam az esetleges magasabb harmonikus rezgések megjelenésének a lehetőségére is.

Párhuzamos AFM/STM leképezés és az áthallás

A frekvencia modulált atomi erőmikroszkópiai módszernél (FM-AFM) a hajló konzol (kantilever) állandó amplitudójú rezgésben van tartva. A konzolt f_0 rezonancia frekvenciával, k erőállandóval és m^* effektív tömeggel (ebbe már a tűt is beleértjük) lehet jellemezni. A minta és a tű közötti távolság csökkentésével $k_{ts} = -\partial F_{ts}/\partial z$ gradiens erő jelenik meg a két test között. A kölcsönható erő(k) hatására a konzol rezonancia frekvenciája f_0 -ról megváltozik Δf értékkel.

Kezdetben főként szilícium alapú kantilevereket készítettek, amelyet viszonylag nagy amplitudójú rezgésben kellett tartani (néhányszor 10 nm) ahhoz, hogy az oszcilláció stabil maradjon a mérés során [21–23]. Azonban a kis amplitudó számos előnyt hordoz magában, főként, ha a cél az atomi erő és az alagútáram párhuzamos detektálása, ugyanis ily módon egy rezgési ciklus során során a tű hosszabb ideig tartózkodik az alagutazásra alkalmas tartományban. Jelenleg a szilícium konzol kvarc kristály-oszcillátorral („tuning fork”) történő helyettesítése tűnik a legcélravezetőbb megoldásnak. Ezek a kristályok használatosak pl. a karórákban frekvenciaetalonként, tehát tömeggyártásban és olcsón elérhetőek. A kvarc másik igen hasznos tulajdonsága az, hogy piezoelektromos, tehát a rezgése során elektromos áramot gerjeszt, ebből következően nincs szükség bonyolult optikára a rezgés nyomonkövetésére. Azt a konfigurációt amiben a kvarcvilla egyik ága egy (általában) kerámia felületre van erősítve és a villa szabadon maradt ága hajló konzol működik, qPlus konfigurációnak nevezzük [8]. Az egyik legnagyobb előnye a qPlus módszernek, hogy az alkalmazott kvarc konzol ideális erőállandóval rendelkezik a kis amplitudójú (néhány Å vagy akár kisebb mint egy Å) mérések elvégzéséhez, mindezt úgy hogy az érzékenysége az így kialakított szenzornak kellően magas marad (\sim pN) [24]. Ezen eljárás már a kezdetektől fogva tökéletesnek bizonyult atomi felbontású AFM leképezésre [25].

Mint minden technológiai eljárásnak így a qPlus technológiának is megvan a maga hátránya. A piezo kristály által keltett elektromos áramot egy igen nagy érzékenységű áram/feszültség konverter segítségével lehet mérhető jellé alakítani. Az alagútáram esetében is hasonló nagy érzékenységre van szükség. Ebből következőleg, az elektromos áthallás a két csatorna között könnyen igen jelentős lehet.

Áramkörszimulációkkal és kísérletileg is részletekbe menően vizsgáltam az alagútáramot és a konzol elhajlását vívő csatornák közötti áthallás okát. Annak érdekében, hogy ezen áthallási jelenségnek elhanyagolhatóságáról megbizonyosodjak, párhuzamos AFM/STM méréseket végeztem a Si(1 1 1)- 7×7 felületen.

Eredményeimet összevettem a már ismert atomi erő, alagútáram és disszipációs spektrumokkal [26], valamint az elméleti számításokkal [27].

Tézisek:

- 4.1. Megmutattam, hogy az áthallás mértékét főként az STM áram/feszültség konverterének kimeneti feszültség-ugrási sebessége („slew rate”) és a mikroszkóp belső vezetői közötti szórt kapacitás határozza meg.
- 4.2. Bemutattam egy lehetséges eljárást annak érdekében, hogy az Omicron qP-lus mikroszkópban az áthallás mértéke a minimálisra csökkenjen. Ebben az elgondolásban, az alagútáram erősítője egy nagyon vékony arany vezetővel van közvetlenül a tűhöz kötve. Továbbá, az eredetileg alkalmazott kerámia hordozót is fémre kellett cserélni a kapacitív csatolás további csökkentése érdekében
- 4.3. A Si(111)-7×7 felületen végzett helyspecifikus atomi erő/alagútáram spektroszkópiával kitűnő egyezést találtam a már publikált spektrumokkal, amelyek még optikai elhajlás mérésével nyertek, tehát az áthallás eredendően zérus. Továbbá jól reprodukálható volt az alagútáram ugrásszerű csökkenése, amit a kovalens kötés kialakulása okoz a tű és a minta között.
- 4.4. A disszipációs jel elemzéséből egyértelműen megállapítottam, hogy még a 100 nA nagyságú alagútáram sem vezet disszipációhoz. A disszipáció jelenlétének két okát találtam. Egyik ilyen ok instrumentális szerkezeti tényezőkre vezethető vissza, nagy tű-minta távolságoknál is észlelhető, de a mérési eredményekből utólagosan kiszűrhető. A második ok csak akkor jelenik meg, ha a tű-minta távolság már olyan rövid, hogy a kialakuló kémiai kötések által keltett kémiai erő maximumot ér el és a további távolság csökkenés hatására már a Pauli-taszítás kezd dominálni. Ezt a jelenséget erő-hiszterézissel lehet magyarázni.

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények:

- i. Z. Majzik, N. Balázs, and A. Berkó. Ordered SMSI decoration layer on Rh nanoparticles grown on $\text{TiO}_2(110)$ surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:9535–9544, 2011, IF: 4.805.
- ii. Z. Majzik, N. Balázs, and A. Berkó. Thermally activated reconstruction of $\text{TiO}_2(110)$ - 1×1 surface in the presence of potassium: an STM study. *Catalysis Today*, 181:89–94, 2012, IF:3.407.
- iii. Z. Majzik, W. Kamiński, A. J. Weymouth, M. Vondráček, V. Zobač, M. Švec, A. Berkó, A. B. McLean, K. C. Prince, P. Jelinek, and V. Cháb. An investigation of ethylene attachment to $\text{Si}(111)$ - 7×7 in the restatom-atom bridging geometry: electronic and vibrational properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:21791–21799, 2011, IF:4.805.
- iv. Z. Majzik, M. Setvín, A. Bettac, A. Feltz, V. Cháb, and P. Jelinek. Simultaneous current, force and dissipation measurements on the $\text{Si}(111)$ - 7×7 surface with an optimized qPlus AFM/STM technique. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3:249–259, 2012, IF:0.789.

Egyéb közlemények:

- i. J. Berger, M. Švec, M. Muller, M. Ledinský, A. Fejfar, P. Jelínek, and Z. Majzik. Characterization of the mechanical properties of qPlus sensor using different methods. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2012, IF:0.789 (Submitted).
- ii. A. Berkó, Z. Majzik, and A. Kiss. Low temperature CO oxidation on differently prepared $\text{TiO}_2(110)$ supported Au catalysts. *Journal of Physics: Conference Series*, 61:110, 2007, IF: Not rated.
- iii. Z. Majzik, N. Balázs, L. Robin, M. Petukhov, B. Domenichini, S. Bourgeois, and A. Berkó. Tunneling induced decomposition of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ onto $\text{TiO}_2(110)$ surface. *Vacuum*, 86:623–626, 2012, IF:1.317.

- iv. Z. Majzik, P. Jelínek, K. Wojciech, B. Drevniok, and A. B. McLean. Using combined STM/NC-AFM to study the atom-resolved surface chemistry of Si(111)-7×7. *To be published*.
- v. P. Mutombo, N. Balázs, Z. Majzik, A. Berkó, and V. Cháb. Theoretical study of the adsorption of rhodium on a TiO₂(110)-1×1 surface. *Applied Surface Science*, 258:4478–4482, 2012, IF:2.103.
- vi. L. Óvári, A. Berkó, N. Balázs, Z. Majzik, and J. Kiss. Formation of Au-Rh core-shell nanoparticles on TiO₂(110) surface studied by STM and LEIS. *Langmuir*, 26:2167–2175, 2010, IF:4.268.
- vii. L. Ovari, L. Bugyi, Z. Majzik, A. Berkó, and J. Kiss. Surface Structure and Composition of Au-Rh Bimetallic Nanoclusters on TiO₂(110): A LEIS and STM Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:18011–18016, 2008, IF:3.396.
- viii. M. Setvín, J. Javorský, Z. Majzik, P. Sobotík, P. Kocán, and I. Ošťádal. Competition between thermally activated and tip-induced hopping of indium atoms on Si(100). *Physical Review B*, 85:081403, 2012, IF:3.691.
- ix. M. Setvin, P. Mutombo, M. Ondracek, Z. Majzik, M. Švec, V. Cháb, I. Ost’adal, P. Sobotik, and P. Jelinek. Chemical identification of single atoms in heterogeneous III-IV chains on Si(100) surface by means of NC-AFM and DFT calculations. *ACS Nano*, 6:6969–6976, 2012, IF:10.774.

$$\sum \text{IF} = 40.144$$

Azokban az esetekben, amelyekben a közlemény megjelenési éve egybeesik a disszertáció beadásának az évével az előző éves hatás faktor (impact factor, IF) van feltüntetve.

ELŐADÁSOK NEMZETKÖZI KONFERENCIÁKON

1. Z. Majzik, A. J. Weymouth, M. Vondráček, M. Švec, K. C. Prince, A. B. McLean and V. Cháb: The thermal conversion of ethylene/Si(1 1 1)-7×7 → SiC studied with photoemission and STM. **ECOSS 26**, Parma, Italy – 2009, *Oral*
2. M. Setvín, Z. Majzik, V. Cháb, P. Jelínek: Simultaneous STM and NC-AFM measurements on silicon surfaces. **NC-AFM 13**, Kanazawa, Japan – 2010, *Poster*
3. Z. Majzik, N. Balázs and A. Berkó: Atomically resolved STM detection and tunneling current spectroscopy of wagon-wheel-like decoration layer on Rh nanocrystallites supported on TiO₂(1 1 0). **IVC 18, ICN+T**, Beijing, China – 2010, *Poster*
4. Z. Majzik, W. Kaminski, M. Vondráček, M. Švec, A. Berkó, V. Cháb, P. Jelínek: Discrimination of single ethylene molecules adsorbed on the Si(1 1 1)-7×7 surface by means of Atomic Force Microscopy. **ECOSS 28**, Wrocław, Poland – 2011, *Oral*
5. Z. Majzik, W. Kaminski, M. Vondráček, V. Cháb, P. Jelínek: Experimental and theoretical investigation of the adsorption of ethylene on Si(1 1 1)-7×7 surface. **AAFMT**, Karlsruhe, Germany – 2011, *Poster*
6. Z. Majzik, W. Kaminski, M. Vondráček, V. Cháb, P. Jelínek: Experimental and theoretical investigation of the adsorption of ethylene on Si(1 1 1)-7×7 surface. **ICFSI 13**, Prague, Czech Republic – 2011, *Oral*
7. Z. Majzik, W. Kaminski, B. Drevniok, A.B. McLean, V. Cháb, P. Jelínek: Molecular recognition of single molecules adsorbed on the Si(1 1 1)-7×7 surface by means of NC-AFM. **NC-AFM 14**, Lindau, Germany – 2011, *Oral*
8. M. R. Tchalala, M. Švec, Z. Majzik, H. Enriquez, A. Kara, A. Mayne, G. Dujardin, P. Jelínek, H. Oughaddou: Simultaneous AFM/STM measure-

- ments of silicene grown on metal surfaces. **NC-AFM 15**, Český Krumlov, Czech Republic – 2012, *Poster*
9. Z. Majzik, M. Ondráček, J. Berger and P. Jelínek: Relation between the apparent height barrier, the chemical force and the local contact potential difference in atomic scale. **NC-AFM 15**, Český Krumlov, Czech Republic – 2012, *Oral*
 10. Z. Majzik, O. Krejci, W. Kaminski, B. Drevniok, M. Setvín, A.B. McLean, V. Cháb, P. Jelínek: Molecular identification of surface adsorbates using NC-AFM. **ICN+T**, Paris, France – 2012, *Oral*
 11. Z. Majzik, M. Ondráček, J. Berger and P. Jelínek: Understanding the influence of the tunneling current and the chemical force on the contrast formation in KP-AFM. **AVS 59**, Tampa, FL, USA – 2012, *Oral*

IRODALOM

1. G. A. SOMORJAI and Y. LI, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, 2, 2010.
2. Y. SUGIMOTO, P. POU, M. ABE, P. JELINEK, R. PEREZ, S. MORITA, and O. CUSTANCE, *Nature* **446**, 64 (2007).
3. L. GROSS, F. MOHN, N. MOLL, G. MEYER, R. EBEL, W. M. ABDEL-MAGEED, and M. JASPARS, *Nature Chemistry* **2**, 821 (2010).
4. U. DIEBOLD, *Surface Science Reports* **48**, 53 (2003).
5. Q. FU and T. WAGNER, *Surface Science Reports* **62**, 431 (2007).
6. M. B. WIJESUNDARA and R. AZEVEDO, *Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments*, Springer-Verlag New York, 1 edition, 2011.
7. R. M. FEENSTRA and C. E. C. WOOD, *Porous Silicon Carbide and Gallium Nitride: Epitaxy, Catalysis, and Biotechnology Applications*, Wiley, 1 edition, 2008.
8. F. GIESSIBL, *Appl Phys Lett* **74**, 4070 (1999).
9. H. FREUND and M. ROBERTS, *Surface Science Reports* **25**, 225 (1996).
10. G. GUSMANO, A. BIANCO, G. MONTESPERELLI, and E. TRAVERSA, *Electrochimica acta* **41**, 1359 (1996).
11. F. BECHSTEDT and M. SCHEFFLER, *Surface Science Reports* **18**, 145 (1993).
12. S. F. S. C. TAUSTER, *Journal of Catalysis* **55**, 29 (1978).
13. A. BERKÓ, I. ULRYCH, and K. C. PRINCE, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 3379 (1998).
14. M. S. P. B. R. P. N. BOWKER, *Surface Science* **497**, 155 (2002).

15. F. PESTY, H. STEINRÜCK, and T. MADEY, *Surface Science* **339**, 83 (1995).
16. K. WILLIAMS, M. SALMERON, A. BELL, and G. SOMORJAI, *Surface Science* **204**, L745 (1988).
17. P. KLIMESCH, G. MEYER, and M. HENZLER, *Surface Science* **137**, 79 (1984).
18. M. PIANCASTELLI, N. MOTTA, A. SGARLATA, A. BALZAROTTI, and M. CRESCENZI, *Physical review. B* **48**, 17892 (1993).
19. F. ROCHET, F. JOLLY, F. BOURNEL, G. DUFOUR, F. SIROTTI, and J. CANTIN, *Physical Review B* **58**, 11029 (1998).
20. J. KIM, T. KAMPEN, K. HORN, and M. JUNG, *Surface Science* **601**, 694 (2007).
21. F. GIESSIBL, H. BIELEFELDT, S. HEMBACHER, and J. MANNHART, *Appl Surf Sci* **140**, 352 (1999).
22. R. GARCIA and R. PEREZ, *Surf Sci Rep* **47**, 197 (2002).
23. F. GIESSIBL, S. HEMBACHER, M. HERZ, C. SCHILLER, and J. MANNHART, *Nanotechnology* **15**, S79 (2004).
24. F. GIESSIBL, F. PIELMEIER, T. EGUCHI, T. AN, and Y. HASEGAWA, *Physical Review B* **84**, 125409 (2011).
25. F. GIESSIBL, *Appl Phys Lett* **76**, 1470 (2000).
26. D. SAWADA, Y. SUGIMOTO, K.-I. MORITA, M. ABE, and S. MORITA, *Appl Phys Lett* **94**, 173117 (2009).
27. P. JELINEK, M. ONDRÁČEK, and F. FLORES, *J. Cond. Matt. Phys.* (accepted).

TÁRSSZERZŐI LEMONDÓ NYILATKOZAT

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó téziseit (1.1.-2.3.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozatszerzés megszerzéséhez nem használtam fel, és tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.



Balázs Nándor