

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Filip Dvořák

Studium tenkých vrstev oxidu ceru metodami rastrovací tunelové mikroskopie (STM) a spektroskopie (STS)

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Josef Mysliveček, Ph.D.

Konzultant: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Studijní program: Fyzika

2010

Poděkování: Na prvním místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce, Mgr. Josefu Myslivečkovi, Ph.D, za jeho pedagogický přístup a obrovskou trpělivost při vedení mé práce. Dále bych rád poděkoval vedoucímu pracoviště, Prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc., za pomoc s organizací mého studia a diplomové práce. Poděkování také patří všem kolegům, kteří mi pomáhali v průběhu mého studia a stejně tak Grantové Agentuře UK za podporu prostřednictvím grantu č. 92209. Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině za jejich podporu.

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

V Praze dne

Bc. Filip Dvořák

Obsah

1 Úvod	5
1.1 Oxid ceru, jeho vlastnosti a využití v aplikacích.....	6
1.2 Modelový systém pro měření v STM.....	7
1.3 Základy teorie růstu tenkých vrstev	9
2 Rastrovací tunelová mikroskopie	12
2.1 Princip Rastrovacího tunelového mikroskopu	12
2.2 Konstrukce STM	14
2.3 Rozlišení v STM a jeho meze.....	15
3 Experimentální vybavení	16
3.1 Aparatura STM.....	16
3.1.1 Nízkoteplotní STM	18
3.1.2 Držák vzorku.....	19
3.2 Zpracování dat.....	20
4 Experimentální procedury	21
4.1 Příprava vzorku.....	21
4.2 Kalibrace STM.....	22
4.2.1 Atomární schody Cu(111).....	23
4.2.2 Stojaté elektronové vlny na povrchu Cu(111).....	24
5 Růstový mód a morfologie systému CeO₂/Cu(111)	26
5.1 Nízká teplota – 250 °C a 150 °C (vzorek typu A).....	26
5.2 Vysoká teplota – 480 °C (vzorek typu B).....	29
5.3 Teplotní gradient (vzorek typu C).....	31
5.4 Růst vrstev CeO ₂ (100) při vyšší teplotě.....	34
5.5 Vzorek typu A _{150°C} po žíhání na teplotu 650 °C.....	36
5.6 Výška schodů ve vrstvě CeO ₂	37
5.7 Shrnutí - Vliv teploty na výslednou morfologii systému.....	38
6 Vysoce rozlišená měření struktury systému CeO₂/Cu(111)	40
6.1 Přizpůsobení mřížových parametrů v systému CeO ₂ /Cu(111).....	40
6.2 Atomární rozlišení.....	43
7 Závěr	45

Název práce: Studium tenkých vrstev oxidu ceru metodami rastrovací tunelové mikroskopie (STM) a spektroskopie (STS)

Autor: Filip Dvořák

Katedra: Katedra fyziky povrchu a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Josef Mysliveček, Ph.D.

e-mail vedoucího: josef.myslivecek@mff.cuni.cz

Abstrakt: Náplní práce je studium modelového systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ pomocí metody STM. Práce se zaměřuje na identifikaci růstového módu systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$, studium závislosti morfologie povrchu systému na teplotě substrátu při přípravě vzorku a na určení atomární struktury připravených vrstev. Z hlediska vývoje teploty substrátu $\text{Cu}(111)$ v průběhu depozice CeO_2 byly vzorky připravovány třemi různými postupy – konstantní teplota, proměnná teplota a žihání vzorku po depozici. Z měření morfologie vzorků byl určen rovnovážný růstový mód $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ jako 3D růst. Pomocí různé teploty substrátu při přípravě vzorku byly připraveny definované vzorky s různou morfologií. Čím nižší byla teplota v průběhu přípravy vzorku, tím více byl připravený systém neuspořádaný a rostla hustota defektů na jeho povrchu (dislokace, schody). Nejlepší epitaxe systému bylo dosaženo přípravou při proměnné teplotě substrátu. U vzorků připravených při teplotě vyšší než $400\text{ }^\circ\text{C}$ byla na několika procentech povrchu pozorována vrstva $\text{CeO}_2(100)$. Vysoce rozlišené studium struktury $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ bylo provedeno na vzorcích s nízkým pokrytím připravených při konstantní teplotě. V prvních třech monovrstvách CeO_2 byla na topografických měřeních patrná moirè struktura, která vznikla kvůli nesouladu mřížkových konstant CeO_2 a $\text{Cu}(111)$. Atomárního rozlišení se podařilo dosáhnout jen v první a druhé monovrstvě CeO_2 . Absence defektů v uspořádání atomů v druhé vrstvě ukázala na rychlé přizpůsobení vrstvy CeO_2 rozhraní CeO_2 s $\text{Cu}(111)$, což potvrdilo předpoklady pro dobrou epitaxi systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$.

Klíčová slova: CeO_2 , STM, tenká vrstva, modelový systém, $\text{Cu}(111)$

Title: Investigation of thin CeO_2 layers by scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy (STS)

Author: Filip Dvořák

Department: Department of Surface and Plasma Physics

Supervisor: RNDr. Josef Mysliveček, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: josef.myslivecek@mff.cuni.cz

Abstract: The contents of this study is the investigation of model catalyst $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ by STM. The aim of the work is identifying the growth mode of $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$, studying the surface morphology dependence on substrate temperature during the sample preparation and determination of the atomic structure of the prepared layers. In terms of evolution of substrate temperature during the deposition samples has been prepared by three different methods – a constant temperature, variable temperature, and annealing the sample after deposition. The growth mode of the layers CeO_2 has been determined as 3D growth. Samples with different morphology have been prepared by varying temperature of substrate during the preparation. With decreasing sample preparation temperature the roughness and defect density on surface have been increasing. The best epitaxy has been achieved by temperature gradient preparation. Samples which have been prepared with temperature above 400°C have been partially covered by layer $\text{CeO}_2(100)$. Measurements with high resolution have been performed on the samples with low coverage. The first three monolayers of CeO_2 have shown a moirè pattern which has been caused by mismatch in lattice parameters. Atomic resolution has been achieved only in the first and the second monolayer CeO_2 . The absence of defects in the arrangement of atoms in the second layer has showed a rapid adaptation of prepared layers to $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ interface. Rapid adaptation has confirmed the prerequisites of system $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ for good epitaxy.

Key words: CeO_2 , STM, thin layer, model system, $\text{Cu}(111)$

Kapitola 1

Úvod

Diplomová práce se zabývá studiem tenkých vrstev oxidu ceru připravených na monokrystalu Cu(111). Použitou výzkumnou technikou je rastrovací tunelová mikroskopie (STM - *Scanning tunneling microscopy*). Diplomová práce je součástí komplexního výzkumu modelových katalyzátorů na bázi oxidu ceru ve skupině Fyziky povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu (KFPP). Povrch oxidu ceru je zajímavý pro použití v aplikacích díky své schopnosti snadno vázat, přenášet nebo uvolňovat kyslík (*Oxygen Storage Capacity* - OSC). OSC se podle potřeby uplatňuje v reakcích probíhajících na povrchu oxidu jakožto katalyzátoru daných reakcí. Reaktivita oxidu ceru úzce souvisí s povrchovými kyslíkovými vakancemi, které hrají roli aktivních adsorpčních center [1].

Rastrovací tunelový mikroskop (*Scanning tunneling microscope* - STM) je zařízení pracující na principu kvantověmechanického tunelového jevu, které umožňuje zobrazit povrch v reálném prostoru s atomárním rozlišením. V kombinaci s integrálními metodami studia fyziky povrchů (fotoelektronová spektroskopie – XPS, termodesorpční spektroskopie – TDS, difrakce pomalých elektronů – LEED, difrakce rychlých elektronů na odraz - RHEED) lze pomocí STM studovat souvislosti mezi morfologií, chemickým stavem a aktivitou povrchu. Vedle informace o podobě povrchu vzorku může STM v jednom z pracovních módů poskytnout i informaci o elektronických vlastnostech jednotlivých objektů na povrchu, mluvíme o Rastrovací tunelové spektroskopii (*Scanning tunneling spectroscopy* - STM). Pomocí STM je možné, vzhledem k principu metody, studovat pouze vzorky s dostatečnou povrchovou elektrickou vodivostí [2]. V případě téměř nevodivých oxidů lze připravit vzorek vhodný pro měření STM v podobě tzv. modelového systému. Jedná se o tenkou vrstvu oxidu nanesenou na kovovém substrátu, která má dostatečnou elektrickou vodivost nutnou pro měření vzorků metodou STM. Modelový systém se svými povrchovými vlastnostmi v ideálním případě blíží k vlastnostem monokrystalu daného oxidu. Práce se zaměřuje na studium modelového systému CeO₂/Cu(111), který podle již publikovaných výsledků z našeho pracoviště je vhodným systémem pro růst orientovaných a stechiometrických tenkých vrstev CeO₂. Příprava modelového systému se provádí metodou vakuového napařování ceru v kyslíkové atmosféře na monokrystal Cu(111). Významný vliv na výslednou morfologii tenké

vrstvy CeO₂ (např. na hustotu schodů na povrchu) mají parametry přípravy: teplota substrátu a depoziční rychlost [3].

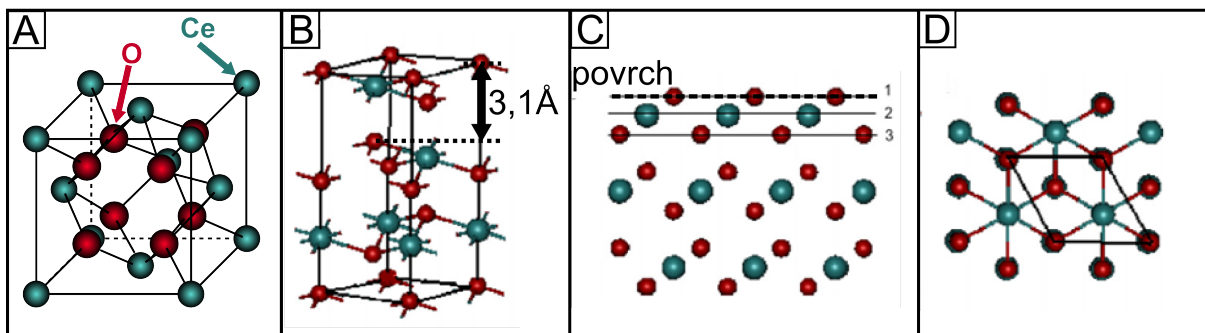
Cílem diplomové práce je:

- identifikovat růstový mód tenkých vrstev CeO₂/Cu(111);
- studovat vliv teploty substrátu v průběhu přípravy vzorku na výslednou morfologii povrchu modelového systému;
- určit podmínky (postup přípravy vzorku) pro reprodukovatelnou přípravu epitaxních tenkých vrstev CeO₂/Cu(111) s definovanou morfologií (spojité/nespojité, hladké/hrubé, definovaná hustota schodů);
- zobrazit objekty na povrchu systému (ostrůvky, atomární schody, defekty, atomy, ...) s co nejvyšším rozlišením a provést jejich charakterizaci pomocí STM a STS.

1.1 Oxid ceru, jeho vlastnosti a využití v aplikacích

Oxid ceru nachází uplatnění v mnoha technologických aplikacích. Jednou z nejvýznamnějších oblastí využití oxidu ceru je heterogenní katalýza, kde se využívá jeho schopnosti katalyzovat reakce, při kterých dochází k přeměně toxických plynů (CO, NO, uhlovodíky) na netoxické (CO₂, N₂, H₂O). V praxi se jedná např. o využití při trojcestné katalýze výfukových plynů u spalovacích motorů. Další uplatnění nachází oxid ceru v detektorech plynů. V současnosti se zkoumají možnosti jeho použitelnosti v konstrukci elektrod u palivových článků a možnosti využití jako katalyzátoru k produkci vodíku v tzv. „water gas shift“ reakci ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) [1, 4, 5].

Cer je prvním prvkem v periodické tabulce prvků s částečně obsazeným f orbitalem. S jeho zvláštní elektronovou strukturou jsou spojeny jeho specifické vlastnosti. V podobě oxidu se cer vyskytuje ve dvou fázích, v plně oxidované Ce⁴⁺ (CeO₂) a redukované Ce³⁺ (Ce₂O₃) fázi. Z hlediska krystalografie má CeO₂ fluoritovou strukturu, viz Obr. 1. Elementární buňku Ce₂O₃ lze vytvořit z osmi elementárních buněk CeO₂ zvětšením jejich objemu o 3% a odebráním 25% atomů kyslíku. Diplomová práce se zabývá studiem plně oxidovaného CeO₂(111), jeho struktura je na . Dle teoretických výpočtů je monokrystal CeO₂(111) uspořádán v opakujících se trojvrstvách kyslík-cer-kyslík. Energeticky výhodnější je pro monokrystal zakončení povrchu vrstvou kyslíku. Periodicita opakování trojvrstev je přibližně 3,1 Å [6, 7].



Obr. 1: A) Fluoritová struktura CeO_2 . B) Povrchová buňka monokrystalu $\text{CeO}_2(111)$. C) Sled atomárních rovin pod povrchem $\text{CeO}_2(111)$. D) Pohled shora na povrchovou vrstvu $\text{CeO}_2(111)$. B – D převzato z [7].

V aplikacích oxidu ceru se využívá jeho neobvyklé vlastnosti snadno vázat, přenášet nebo uvolňovat kyslíkové ionty (*Oxygen Storage Capacity* - OSC), což souvisí s přechodem mezi Ce^{4+} a Ce^{3+} a vznikem kyslíkových vakancí na povrchu [8]. Vznik kyslíkových vakancí v CeO_2 je umožněn přenosem elektronů z O^{2-} do neobsazených orbitalů 4f dvou sousedních atomů Ce. Při opuštění mřížkové pozice za sebou atom kyslíku zanechá dva elektrony, které se pevně lokalizují na dva sousední atomy ceru. Dojde tak ke změně Ce^{4+} na Ce^{3+} [6]. Povrchové defekty (atomární schody, kyslíkové vakance na povrchu) ovlivňují reaktivitu povrchu ceru, může zde například docházet k vazbě, disociaci nebo oxidaci adsorbátů. Defekty (kyslíkové vakance) na povrchu ceru mají dvojí povahu vzniku. Jednak se jedná o intrinsické (vlastní) defekty, které vznikají např. žháním oxidu ceru ve vakuu, nebo redukcí povrchu při interakci s methanolem. V druhém případě se jedná o extrinsické defekty (indukované), které vznikají např. při dopování oxidu ceru jiným kovem (Sn, Pt, ...) [1]. Znalost koncentrace a struktury povrchových defektů (atomárních schodů a kyslíkových vakancí) může být použita jako vstupní parametr pro měření reaktivity povrchu oxidu ceru. Povrchové defekty lze velmi dobře experimentálně studovat pomocí metody rastrovací tunelové mikroskopie (STM) [9].

1.2 Modelový systém pro měření v STM

Z principu metody STM vyplývá, že ji lze stejně jako většinu integrálních spektroskopických (XPS) a difrakčních metod (LEED, RHEED) studia fyziky povrchů použít jen pro studium vzorků s dostatečnou objemovou elektrickou vodivostí. Ve většině případů měření na oxidech včetně oxidu ceru je jejich elektrická vodivost pro úspěšná měření pomocí STM za pokojové teploty nedostatečná. Jedním z možných řešení týkajících se CeO_2 je provést měření na vzorku za vyšší teploty (300 °C – 400 °C) [9]. Dalším z možných řešení, které se běžně

používá i pro vzorky studované pomocí integrálních metod studia fyziky povrchů, je příprava tzv. modelového systému. Jedná se o tenkou vrstvu CeO_2 nanesenou na kovovém substrátu, která se svými vlastnostmi blíží k povrchu monokrystalu a v experimentech tak může dobře napodobit jeho funkci [10].

Na základě předchozích výsledků z našeho pracoviště se jako kovový substrát v modelovém systému používá monokrystal $\text{Cu}(111)$. U modelového systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ se vzhledem k výhodnému poměru mřížkových konstant $\text{CeO}_2(111)$ a $\text{Cu}(111)$ (1,50) předpokládá růst stechiometrického a uspořádaného systému bez vnitřního pnutí [3].

Na jiných pracovištích byly již pomocí STM studovány modelové systémy CeO_2 na $\text{Pt}(111)$ [11, 12], $\text{Re}(0001)$ [13], $\text{Ru}(0001)$ [14, 15] a na $\text{Au}(111)$ [5, 16]. Z hlediska růstu tenkých epitaxních vrstev CeO_2 se z těchto modelových systémů nejlepších výsledků dosahuje pro substrát $\text{Ru}(0001)$.

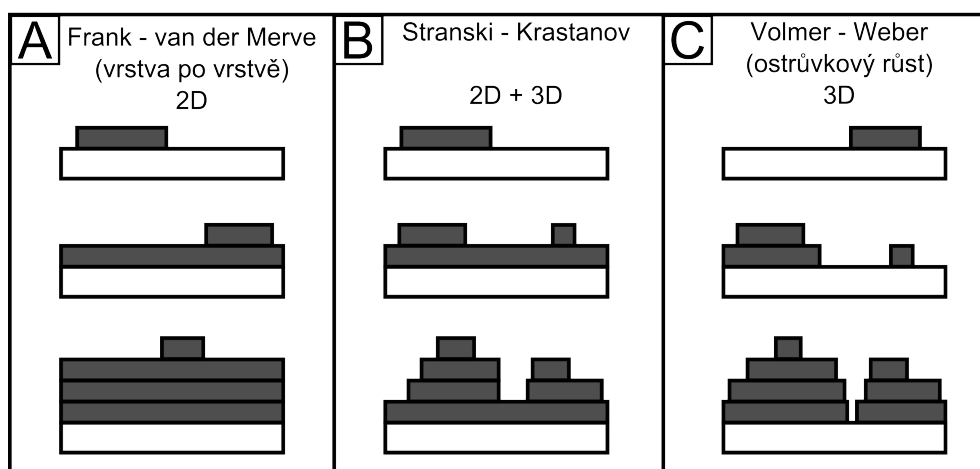
Studiu modelového systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ pomocí STM se doposud věnovalo včetně naší laboratoře jen několik pracovišť. Na našem pracovišti byla navržena metoda přípravy systému, která vedla k růstu epitaxních vrstev oxidu ceru. Orientace a stechiometrie připravených vrstev byla ověřena metodami LEED a XPS [3]. Mimo naši skupinu byl pomocí STM studován systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ na pracovištích na univerzitě v Magdeburgu a v Erlangenu. Skupina v Magdeburgu ve svém studiu nedosáhla epitaxního růstu systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ [17]. Skupina v Erlangenu ve spolupráci s našim pracovištěm připravila epitaxní vrstvy $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ a provedla jejich charakterizaci pomocí STM. Skupina modifikovala způsob přípravy vzorků vyvinutý na KFPP a podařilo se jí tak docílit růstu uspořádanějších vrstev [18]. Vedle studií zaměřených na přípravu epitaxních tenkých vrstev $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ se v poslední době objevila studie, která se zaměřuje na studium chemické aktivity systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ s nízkým pokrytím pod jednu monovrstvu, tzv. inverzního modelového katalyzátoru (oxid/kov) [19]. Tato diplomová práce navazuje na experimenty [3, 18]. Práce se zaměřuje na identifikaci módu růstu systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$, studium závislosti morfologie povrchu systému na teplotě substrátu při přípravě vzorku a na zobrazení struktury povrchu s atomárním rozlišením.

1.3 Základy teorie růstu tenkých vrstev

Růst epitaxních tenkých vrstev na monokrystalické podložce je ovlivněn vzájemnou interakcí atomů depozitu a podložky, rozdílem mřížkových parametrů nebo teplotou podložky. Teorie zabývající se rovnovážným růstem tenkých vrstev rozlišuje tři základní rovnovážné módy růstu tenkých vrstev (viz Obr. 2): Frank - van der Merve (FM), Volmer – Weber (VW) a Stranski – Krastanov (SK). Na základě termodynamických úvah se tyto tři růstové módy dají popsat pomocí chemického potenciálu rostoucí vrstvy. Rovnovážným růstem systému jsou myšleny podmínky, při kterých mají atomy depozitu dostatek času dostat se difúzí po povrchu do energeticky nejvýhodnějších pozic na povrchu vzorku. Takové podmínky lze zajistit velmi nízkou rychlostí depozice, ohřevem vzorku nebo dostatečnou dobou mezi depozicí a pozorováním.

Růstový mód FM se jinak nazývá tzv. růstem vrstva po vrstvě (layer by layer) nebo 2D růstem. Při tomto růstu se chemický potenciál vrstvy s její velikostí (počtem připojených adatomů) zvětšuje, proto je růst vrstvy pro systém nevýhodný. Atomy depozitu jsou silněji vázány k podložce než k sobě navzájem. Na povrchu dochází k postupnému zaplňování adsorpčních pozic na substrátu a vytvoření souvislé první monovrstvy. Na této vrstvě potom podobným způsobem rostou další vyšší vrstvy. Síla vazby mezi vrstvami směrem k vyšším vrstvám postupně slábne až k síle vazby v objemu krystalu depozitu, růst pak dále pokračuje vrstva po vrstvě.

Růstový mód VW se jinak nazývá tzv. ostrůvkovým růstem nebo 3D růstem. V tomto případě se chemický potenciál vrstvy s její rostoucí velikostí snižuje. Síla vzájemné vazby atomů depozitu mezi sebou je větší než síla jejich vazby na podložku. Na povrchu se tak adatomy



Obr. 2: Rovnovážné růstové módy tenkých vrstev. A) Frank – van der Merve, B) Stranski – Krastanov, C) Volmer – Weber.

preferenčně připojují k vrstvě depozitu, dochází k nukleaci dalších vyšších vrstev aniž by byla vytvořena souvislá první monovrstva.

SK růst je přechodovým módem mezi FM a VW růstem. Počáteční fáze růstu probíhá podle FM módu. S přibývajícimi monovrstvami depozitu se zvyšuje pnutí v systému. Pro určitou kritickou tloušťku vrstvy dojde vlivem pnutí k změně růstového módu ve VW růst. Na povrchu se tak vytvoří 2D mezivrstva, na které už dále rostou 3D ostrůvky.

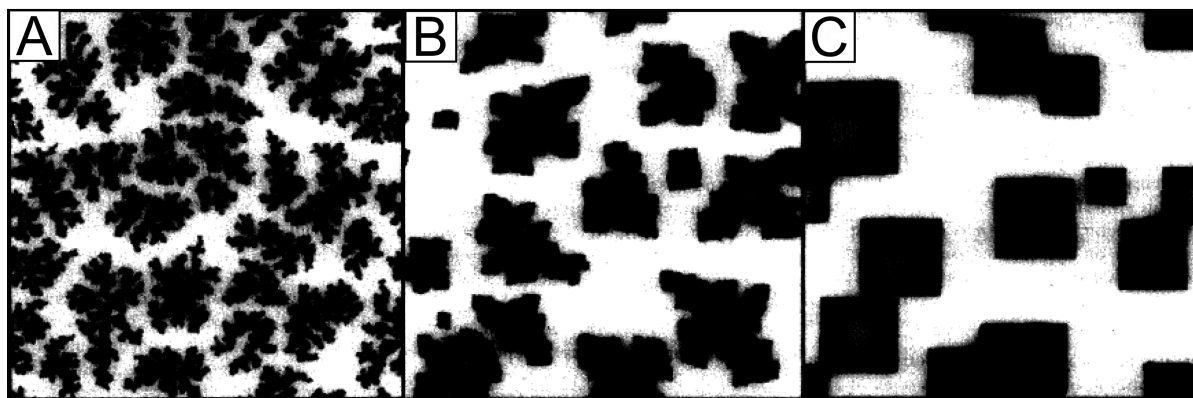
Morfologie tenkých vrstev je určena i nerovnovážnými procesy na povrchu, při kterých se migrující adatom kvůli omezené povrchové difúzi nedostane do energeticky nejvýhodnějších pozic. Povrchová difúze adatomů je exponenciálně závislá na teplotě povrchu. Díky tomu lze pomocí teploty vzorku přímo ovlivňovat průběh růstu tenkých vrstev.

Povrchová difúze adatomů v rámci jedné vrstvy (intralayer transport) a depoziční rychlost určují střední volnou dráhu, kterou adatom urazí po povrchu, než se setká s jiným adatomem a dojde k nukleaci. To souvisí s rovnovážnou koncentrací ostrůvků na povrchu n , kterou lze pomocí difúzního koeficientu D a depoziční rychlosti R vyjádřit podle vztahu:

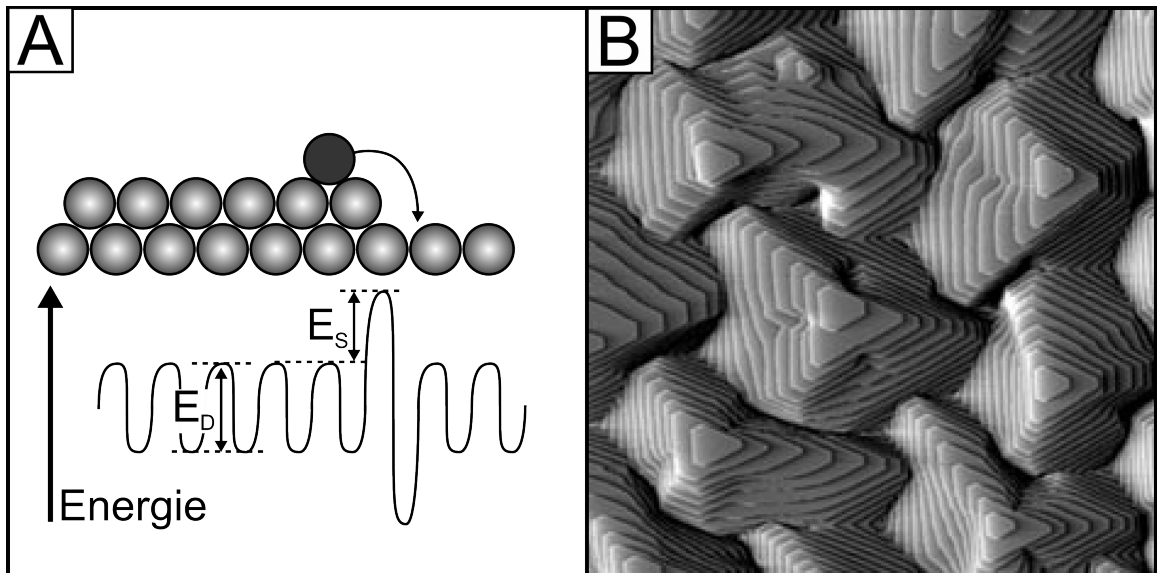
$$n \propto \left(\frac{R}{D}\right)^{\chi} \quad (1),$$

kde $\chi < 1$ [20, 21].

Okrajová difúze podél schodu, která umožňuje připojenému adatomu nalézt energeticky výhodnou pozici v rámci jednoho ostrůvku, má rozhodující vliv na tvar okraje ostrůvku, viz Obr. 3. V případě nízké difúze atomů podél schodů vznikají ostrůvky dendritového tvaru a se zvyšující se difúzí atomů podél schodů je tvar okrajů více pravidelný [22, 23].



Obr. 3: Kinetická Monte Carlo simulace růstu ostrůvků při třech různých teplotách. A) $T = E_D / 16$; B) $T = E_D / 14$; C) $T = E_D / 10$, kde E_D je difúzní bariéra pro migraci adatomů podél schodů. Obrázek převzat z [22]



Obr. 4: A) Znárodnění Ehrlich-Schwoebel bariéry na okraji schodů, E_S energie nutná k překonání E-S bariéry, E_D energie potřebná pro přeskok atomu na sousední pozici (difúzní bariéra). B) Topografie homoepitaxe Pt/Pt(111), 3D růst vlivem E-S bariéry [24].

Migrace adatomů mezi vrstvami (interlayer transport) je ve vybraných systémech ovlivněna potenciálovou bariérou na okraji schodů, tzv. Ehrlich-Schwoebel (E-S) bariérou, viz Obr. 4 – A . V závislosti na teplotě substrátu je migrace adatomů mezi vrstvami buď jen omezená nebo úplně zakázaná. U 2D růstu vede přítomnost E-S bariéry na okraji schodu k růstu vrstev ve struktuře podobné pyramidě (2D růst přejde v 3D růst) [24].

Kapitola 2

Rastrovací tunelová mikroskopie

Rastrovací tunelová mikroskopie (STM) je poměrně mladá metoda studia vlastností povrchů látek, která umožňuje zobrazit povrch vodivého vzorku v reálném prostoru s atomárním rozlišením. Od jejího vzniku v r. 1982 se díky své schopnosti dosáhnout atomárního rozlišení velice rychle rozšířila. V dnešní době spolu s příbuznými rastrovacími mikroskopickými technikami (*mikroskopie atomárních sil* – AFM, *optická rastrovací mikroskopie v blízkém poli* - NSOM) tvoří STM silnou skupinu výzkumných metod fyziky povrchů nazývajících se – *Řádkovací mikroskopie v blízkém poli* [25].

2.1 Princip Rastrovacího tunelového mikroskopu

Rastrovací tunelový mikroskop (STM) je založen na principu tunelového jevu. Pro zobrazování povrchu používá proud tunelujících elektronů mezi kovovým hrotem a vodivým vzorkem. K tunelování elektronů mezi hrotem a vzorkem dochází, pokud je vzájemně přiblížíme do bezprostřední blízkosti a přiložíme-li mezi ně napětí. Velikost tunelového proudu lze vyjádřit vztahem:

$$I = V A(V) \exp \left[-2s \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \right] \quad (2),$$

kde s je vzdálenost elektrod, Φ je střední výška potenciálové bariéry, m hmotnost elektronu, V napětí mezi elektrodami, $\hbar = h/2\pi$, kde h je Planckova konstanta. $A(V)$ vyjadřuje závislost tunelového proudu na napětí, která je dána elektronovou strukturou vzorku [25]. V závislosti na polaritě tunelového napětí vzorku vůči hrotu se mluví buď o měření v obsazených stavech pro záporné napětí (elektrony tunelují z obsazených elektronových stavů vzorku do prázdných el. stavů hrotu), nebo o měření v neobsazených stavech pro kladné napětí (elektrony tunelují z obsazených el. stavů hrotu do prázdných el. stavů vzorku). Pro vzdálenost s mezi hrotem a vzorkem 0,5–1,0 nm a napětí $U = 1–2$ V (kladné nebo záporné) se velikost proudu typicky pohybuje v řádu desetin až jednotek nA.

Obraz povrchu lze získat ze závislosti tunelového proudu na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem. V principu existují dva způsoby zobrazování povrchu pomocí STM. Obvykle se měří v tzv. módu konstantního proudu (*constant current mode* – CCM), kdy se pomocí zpětné vazby reguluje vzájemná vzdálenost hrotu a vzorku v průběhu rastrování tak, aby byl tunelový proud konstantní. Vertikální poloha hrotu se potom přenáší na obraz. Získaný obraz povrchu vzorku lze v prvním přiblížení interpretovat jako obraz topografie vzorku, v přesnějším přiblížení obraz odpovídá prostorovému rozložení vlnové funkce elektronů v oblasti pod hrotem. Nevýhodou módu CCM je pomalé rastrování, která je zpoždováno zpětnou vazbou. Druhým málo používaným způsobem měření je tzv. mód konstantní výšky (*constant height mode* – CHM). V tomto módu hrot rastruje nad povrchem vzorku v jedné rovině (rovnoběžně s povrchem) a změny tunelového proudu v závislosti na poloze hrotu se používají k zobrazení povrchu. V praxi není mód konstantní výšky často využíván, protože vzhledem k nulové kontrole vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem v průběhu rastrování hrozí na nerovném povrchu vzájemná kolize hrotu a vzorku nebo naopak ztráta tunelového kontaktu. [25].

Přesnější vztah pro velikost tunelového proudu, který uvažuje elektronovou strukturu vzorku a hrotu, je dán předpisem:

$$I(V) \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} T(V) \rho_t(E) \rho_s(E + eV) dE \quad (3),$$

kde e je elementární náboj, $T(V)$ je pravděpodobnost průchodu elektronu bariérou, V je tunelové napětí, E_F je Fermiho energie vzorku, $\rho_t(E)$ je lokální hustota elektronových stavů (*local density of states* - LDOS) hrotu, $\rho_s(E)$ je LDOS vzorku. Ve vztahu (3) se integruje přes energii elektronových stavů E , které přispívají k tunelovému proudu. Tyto stavy leží mezi Fermiho energií vzorku E_F a Fermiho energií hrotu $E_F - eV$. Za předpokladu, že hrot nemá složitou elektronovou strukturu ($\rho_t(E) = konst.$) a s využitím závislosti $T(V) \propto I/V$ dostáváme z (3) vztah pro lokální hustotu elektronových stavů vzorku ρ_s [25]:

$$\frac{dI/dV}{I/V}(eV) \propto \rho_s(E_F - eV) \quad (4).$$

Vztah (3) je základem pro tzv. metodu Rastrovací tunelové spektroskopie (STS). Pro získání informace o lokální elektronové struktuře vzorku je třeba pomocí hrotu změřit voltampérovou (VA) charakteristiku tunelového kontaktu a její první derivaci v daném místě. První derivaci

VA charakteristiky tunelového kontaktu lze získat numerickou derivací naměřené VA charakteristiky nebo v reálném čase pomocí LOCK-IN techniky. Při měření LOCK-IN technikou se k tunelovému napětí přičítá malý harmonický signál. První derivace VA charakteristiky se odečítá jako amplituda harmonického signálu v tunelovém proudu. Hlavní výhoda techniky LOCK-IN je potlačení šumu v měřené první derivaci tunelového kontaktu, více o jejím principu a využití lze nalézt např. v [26]. Pomocí STS lze mapovat obsazené i neobsazené elektronové stavy do vzdálenosti asi 5 eV od Fermiho meze [25].

2.2 Konstrukce STM

Konstrukce STM vyžaduje definovaný pohyb hrotem nad povrchem vzorku s krokem menším než 0,1 Å a s šumem na úrovni menší než 0,1 Å. Definovaný pohyb hrotu je realizován pomocí piezokeramických měničů, které se kontrolovaně deformují v závislosti na napětí, jež je na ně přiloženo. Rozšířené jsou trubkové měniče z polykrystalických materiálů, jako je [Pb(Ti,Zr)O₃] - PZT či bárium titanát [25]. Hroty do STM se vyrábějí z wolframových drátků, které se elektrochemicky leptají v NaOH. Poloměr křivosti používaných hrotů je menší než 100nm [27]. Vedle wolframových hrotů je možné použít i hroty ze slitiny platiny a iridia [2].

Zařízení STM je velmi citlivé na okolní mechanické rušení. Tlumení mechanických otřesů se řeší zavěšením mikroskopu do pružinových závěsů s rezonanční frekvencí v řádu jednotek Hz. Vlastní mikroskop (soustava hrot a vzorek) odpovídá v ideálním případě oscilátoru s rezonanční frekvencí $\omega_1 \approx 1$ kHz. Při sériovém zařazení těchto dvou oscilátorů odpovídá úroveň tlumení vnějších mechanických otřesů $(\omega_1/\omega_0)^2 \approx 10^6$ [2].

Tunelový proud se mezi hrotem a vzorkem objevuje až při jejich vzájemné vzdálenosti několik nm. Z toho důvodu musí být v každém STM mechanický systém, který před začátkem měření k sobě bez kolize přiblíží hrot a vzorek ze vzdálenosti několika mm na vzdálenost několika nm. Hrubé přiblížení může být realizováno různými způsoby, např. pomocí mikrometrických šroubů nebo lineárních piezokeramických motorů (*Inchworm*[®] [28]), ve většině případů je však realizováno pomocí inerciálního posuvu, například v podobě tzv. *Beetle STM* [29].

Zařízení STM je nejen citlivé na elektromechanické rušení, ale i na teplotní nerovnováhu systému hrot – vzorek. V důsledku teplotní nerovnováhy se objevuje teplotní drift vzorku vůči hrotu, který se v STM pracujícím při pokojové teplotě typicky pohybuje okolo 1nm/min. K minimalizaci teplotního driftu se používá dvou metod. První z nich je řízení STM na bázi digitálního signálního procesoru, který sleduje teplotní drift a průběžně na něj provádí

korekci. Druhou metodou je nízkoteplotní STM, které je chlazeno průtokovými či lázněovými kryostaty na dusíkovou teplotu (77 K) nebo heliovou teplotu (5 K). V chlazeném izolovaném systému se mikroskop nachází v blízkosti teplotní rovnováhy a teplotní drift se stává zanedbatelným. STM může pracovat v širokém rozmezí pracovních teplot (5 K – 1300 K) a tlaků (od ultravysokého vakua až k atmosférickému tlaku). Mimo plynné prostředí může STM pracovat i v kapalném prostředí [25]. V naší laboratoři se STM provozuje v ultravysokém vakuu (UHV), což zajišťuje definovanost povrchu vzorku po celou dobu měření.

2.3 Rozlišení v STM a jeho meze

Kvalita a rozsah získané informace pomocí STM jsou ovlivněny řadou faktorů. Vertikální rozlišení STM může vzhledem k exponenciální závislosti tunelového proudu na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem dosáhnout hodnoty až 0,01 Å. Mezní hodnota vertikálního rozlišení je dána mechanickou stabilitou systému hrot – vzorek, úrovní šumu řídicího napětí na piezoelementech a kvalitou hrotu. Laterální rozlišení je dáno tvarem hrotu. Atomárního rozlišení lze dosáhnout s hrotem, jehož poloměr křivosti odpovídá několika desítkám nanometrů. V případě nedokonalých hrotů (vícenásobné hroty, nesymetrické hroty) vzniká zkreslený obraz topografie vzorku. V modu CCM má na kvalitu obrazu vliv rychlost a stabilita zpětnovazební smyčky. Nastavení zpětnovazební smyčky rozhoduje o tom, jak věrně hrot dokáže kopírovat povrch vzorku při dané rychlosti skenování. Na deformacích obrazu se podílejí i negativní vlastnosti piezokeramických elementů jako jsou tečení (creep), nelinearita a přeslechy mezi řídicími elektrodami X, Y a Z [25].

Kapitola 3

Experimentální vybavení

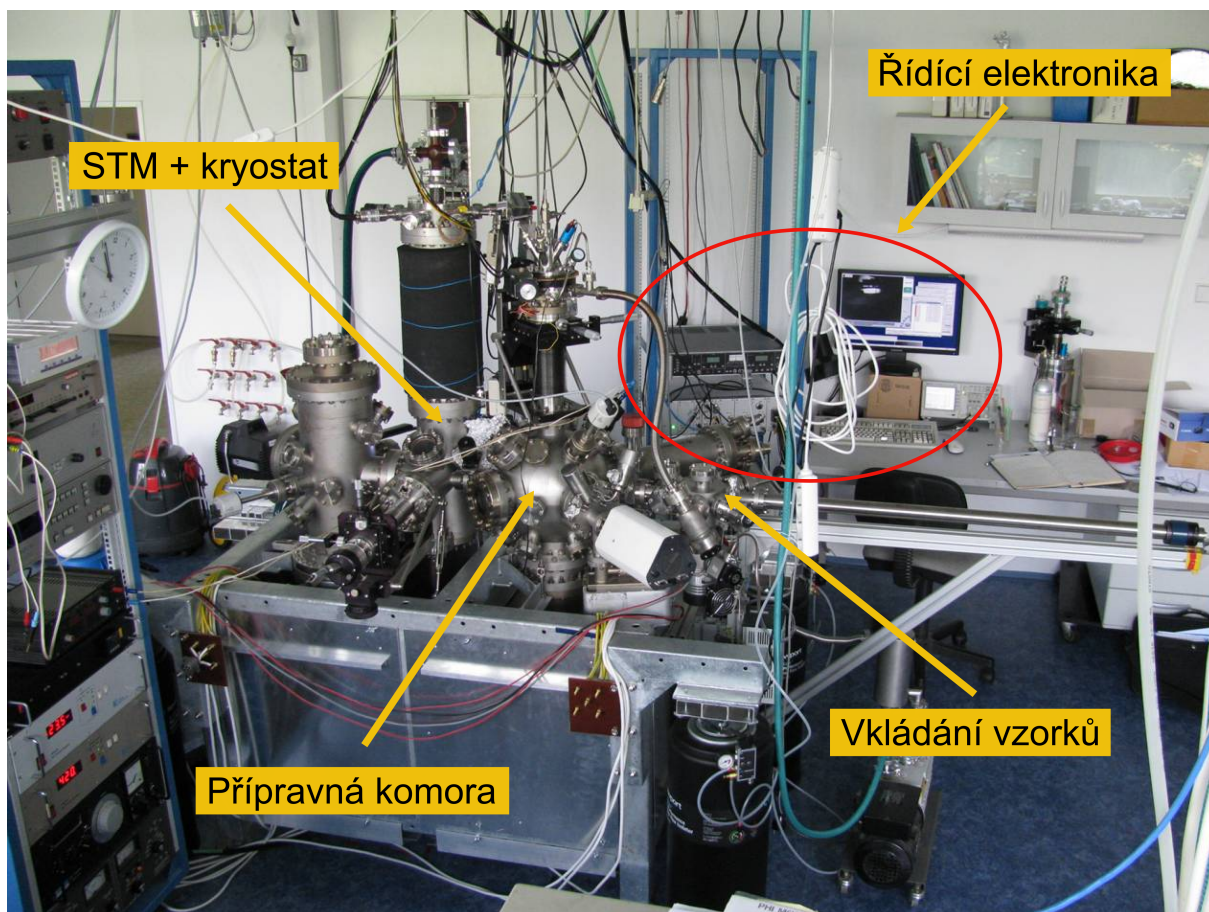
Studium modelového systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ bylo provedeno v laboratoři skupiny fyziky povrchů na pracovišti KFPP. Měření probíhalo na nově zkonstruované ultravakuové aparatuře nízkoteplotního STM. Aparatura byla uvedena do provozu v průběhu diplomové práce, velká část přípravných prací byla provedena v rámci předchozí bakalářské práce [30]. Studovaný systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ byl prvním studovaným systémem v této aparatuře.

3.1 Aparatura STM

Nízkoteplotní STM je instalováno v UHV aparatuře s mezním tlakem 1×10^{-8} Pa. Aparatura má tři hlavní části – vstupní, přípravnou a STM komoru. V zařízení je možná in-situ příprava vzorků a jejich následné studium pomocí metody STM a nově i pomocí termodesorpční spektroskopie (TDS). Do budoucna se plánuje rozšíření výzkumných metod o metodu fotoelektronové spektroskopie (XPS) a o metodu difrakce pomalých elektronů (LEED). Přesun vzorku mezi jednotlivými pracovními oblastmi v aparatuře je realizován pomocí systému manipulátorů, které zároveň umožňují i výměnu hrotů pro STM bez přerušení UHV. Možnost kombinovat integrální a lokální metody studia povrchů umožní získat maximální dostupnou informaci o povrchu systému. Podrobněji lze vidět uspořádání aparatury na Obr. 5.

Vstupní komora slouží jako přechodová komora pro vkládání/vyjímání vzorků nebo hrotů do/z aparatury. Vkládání vzorků (hrotů) do aparatury a jejich přesun mezi komorami je zajištěn pomocí lineárního transferu. Z transferu lze vzorek předat v přípravné komoře manipulátoru pro přípravu vzorku a v STM komoře STM manipulátoru. Vstupní komora je čerpána pomocí turbomolekulární vývěvy, která je předčerpávána rotační olejovou vývěvou. Mezní tlak zde dosahuje hodnoty 1×10^{-5} Pa.

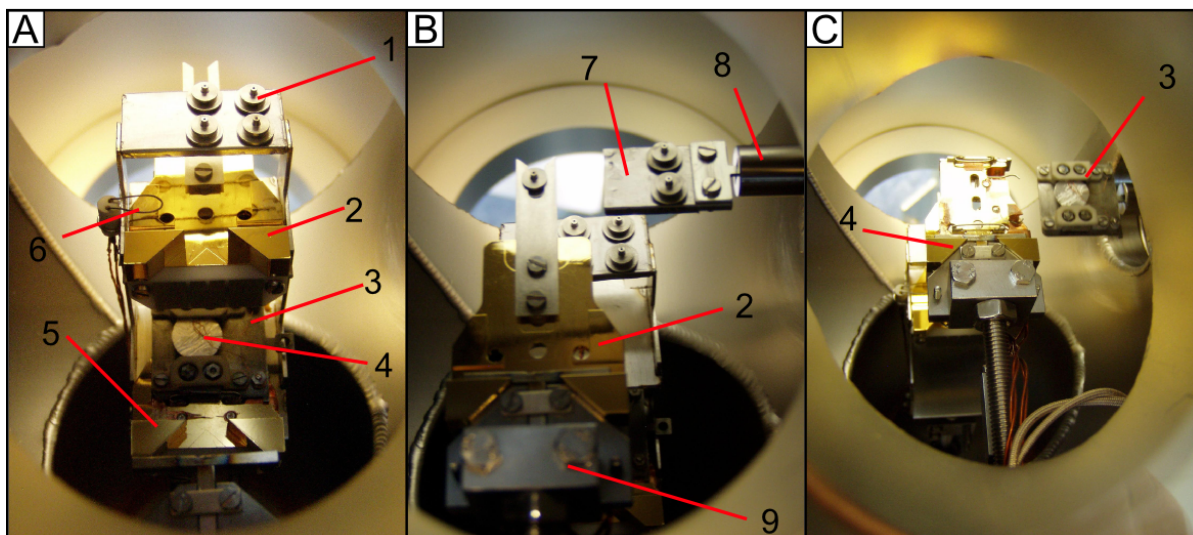
V přípravné komoře jsou umístěny metody určené k přípravě vzorku – iontové dělo (čištění vzorku ionty Ar^+), MEBES (vypařovadlo – *Miniature Electron Bombardment Evaporation Source*) a systém napouštění pracovních plynů. Dále jsou zde umístěny integrální analyzační metody – TDS a Augerova elektronová spektroskopie (AES), která bude v budoucnu nahrazena metodou XPS. Přesun vzorku k jednotlivým metodám je proveden pomocí



Obr. 5: Aparatura STM

manipulátoru pro přípravu vzorku, který umožňuje pohyb ve všech třech osách a rotaci okolo vertikální osy manipulátoru. Manipulátor je vybaven funkcemi umožňujícími ohřev vzorku a sledování parametrů při přípravě vzorku. K sledování teploty je manipulátor vybaven kontakty k termočládku typu K instalovaném na držáku vzorku. Pro kontrolu depoziční rychlosti je na manipulátoru instalován křemenný krystal (*Quartz microbalance* – QCM). Pro definovanou dobu depozice je v přípravné komoře instalována pohyblivá clona vypařovačla. Manipulátor lze pomocí tekutého dusíku chladit až na teplotu 80 K. Přípravná komora je čerpána pomocí iontové sorpční, titanové sublimační vývěvy a nově pomocí turbomolekulární vývěvy, která je předčerpávána scroll vývěvou. Pomocí turbomolekulární vývěvy v přípravné komoře je také realizováno hrubé čerpání celé aparatury od atmosférického tlaku, které bylo dříve prováděno pomocí vstupní komory. Mezní tlak v komoře je 1×10^{-8} Pa.

V komoře STM se nachází nízkoteplotní STM a úložiště pro nástroje potřebné k obsluze STM, které je zobrazeno na Obr. 6 (náhradní hroty, redukce pro založení vzorku do mikroskopu, redukce pro výměnu hrotů – vidlička). Komora je vybavena dvojicí manipulátorů. Jeden manipulátor pohybuje vertikálně s úložištěm nástrojů pro STM a umožňuje tak jeho obsluhu pomocí druhého manipulátoru (STM manipulátoru). STM



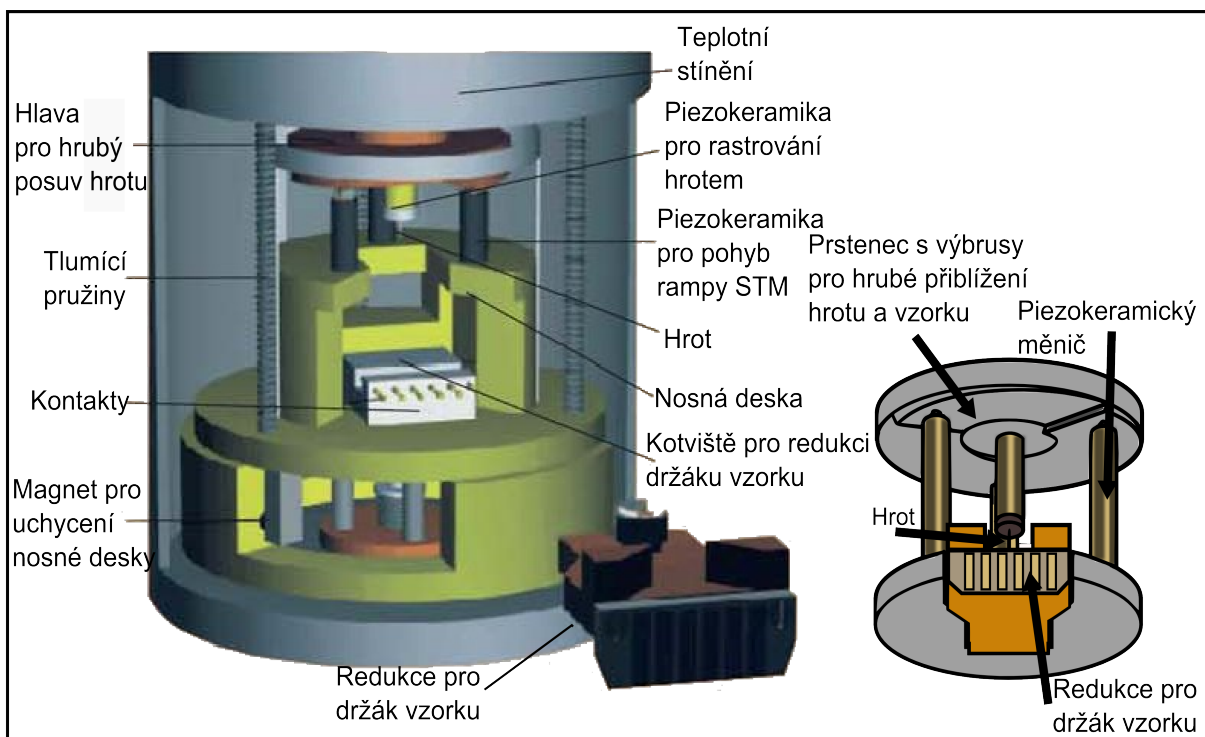
Obr. 6: Obsluha úložiště nástrojů pro STM. A) Úložiště nástrojů. B) Výměna hrotů v úložišti. C) Předání držáku vzorku z transferu do manipulátoru STM.

- | | |
|--|--------------------|
| 1. Náhradní hroty | 8. Transfer |
| 2. Redukce pro manipulaci s hroty (vidlička) | 9. Manipulátor STM |
| 3. Držák vzorku | |
| 4. Vzorek | |
| 5. Redukce pro manipulaci s držákem vzorku | |
| 6. Žihací očko pro čištění hrotů | |
| 7. Držák na hroty | |

manipulátor slouží k obsluze úložiště (přebírání redukce pro vzorek, nebo vidličky na hroty), k přebírání vzorku z transferu, k jeho zakládání do STM (pomocí redukce vzorku) a k výměně hrotu v STM (pomocí vidličky). Komora STM je čerpána pomocí iontové sorpční a titanové sublimační vývěvy, mezní tlak dosahuje hodnoty 1×10^{-8} Pa. V budoucnu se plánuje rozšíření vybavení STM komory o metodu LEED.

3.1.1 Nízkoteplotní STM

V aparatuře je instalováno nízkoteplotní STM typu Beetle [29] s komerční měřící hlavou zakoupenou od firmy SpS Createc, GmbH, SRN [31]. Schematický obrázek nízkoteplotního STM je na Obr. 7. STM je zavěšeno na lázněm kryostatů pro chlazení kapalným dusíkem. Celý mikroskop je pro lepší tepelné stínění umístěn v hliníkovém boxu s několika okénky a pro manipulátor je přístupný skrze zavíratelná dvířka. Mezní dosažitelná teplota při chlazení mikroskopu je 97 K. Pro tlumení vibrací z okolí je mikroskop zavěšen na pružinách a celá aparatura stojí v průběhu měření na pneumatických nohách. Hrot mikroskopu je magneticky upevněn na řídicí piezokeramice a je možné ho pomocí STM manipulátoru a vidličky na hroty vyměnit za nový bez porušení UHV. Čištění nových hrotů se provádí pomocí žihacího očka, které je instalováno na úložišti nástrojů pro STM v STM komoře. Geometrie mikroskopu a

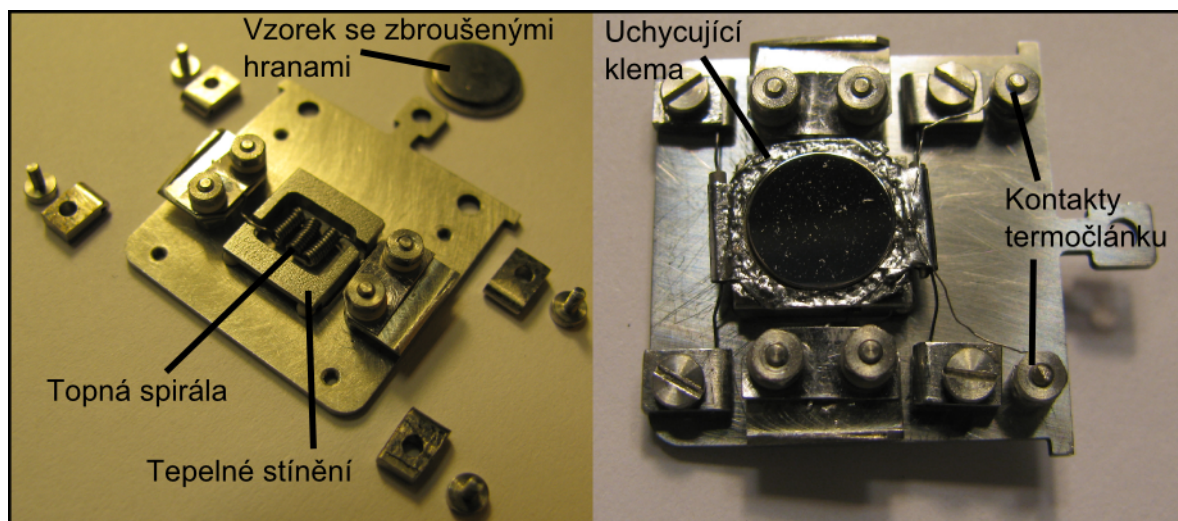


Obr. 7: Schématický náčrt nízkoteplotního STM typu Beetle používaného ve skupině fyziky povrchů na KFPP (převzato od výrobce komerční hlavy mikroskopu SPS - Createc GmbH [31] a upraveno).

jeho umístění v komoře umožňují optickou kontrolu při zakládání vzorku do mikroskopu. Pozice hrotu vůči vzorku je kontrolována pomocí kamery. Funkce mikroskopu jsou řízeny pomocí digitálního signálního procesoru. Řídící elektronika spolu s řídicím softwarem byly vyvinuty na pracovišti KFPP ve skupině fyziky tenkých vrstev Doc. Pavlem Sobotíkem.

3.1.2 Držák vzorku

Pro manipulaci v aparatuře STM je monokrystalický vzorek [Cu(111)] připevněn na speciálním molybdenovém držáku, který lze vidět na Obr. 8. Na držáku vzorku je instalován ohřev vzorku, který je realizován průchodem stejnosměrného proudu tantalovou spirálou pod vzorkem. Pro zvýšení účinnosti ohřevu vzorku je spirála uzavřena v molybdenové stínící krabici, která je otevřena jen ve směru ke vzorku. Stínění spirály snižuje radiační ztráty unikající do prostoru mimo vzorek. Krabice je za účelem nízkého tepelného kontaktu s plochou držáku vzorku položena na třech keramických kuličkách. Ohřev vzorku umožňuje dosáhnout teploty vzorku 650°C při výkonu přibližně 5,5 W. Pro kontrolu teploty vzorku je na držáku instalován termočlánek typu K, který se dotýká hrany vzorku. Uchycení vzorku na držáku je navrženo tak, aby při čištění vzorku iontovým odprašováním nedocházelo ke kontaminaci povrchu vzorku odprašeným materiálem z uchycujících klem. Používá se tzv. „kloboučkového monokrystalu“, který díky zbrošeným hranám umožňuje uchycení vzorku



Obr. 8: Držák vzorku

pod úrovní povrchu. Geometrie držáku vzorku je navržena s ohledem na kompatibilitu s manipulátory v aparatuře, které umožňují přesun vzorku mezi jednotlivými metodami v aparatuře.

3.2 Zpracování dat

Řídící software pro STM umožňuje záznam měřených dat, ale ne jejich zpracování. Výstupním formátem je speciální formát .img, který není podporován žádnými komerčními programy na zpracování STM dat. K zpracování dat pro diplomovou práci byl vybrán volně dostupný software Gwyddion [32]. V rámci diplomové práce byl napsán program konvertující data z výstupního formátu řídicího softwaru .img do formátu .gwy, který je základním formátem v softwaru Gwyddion [program je přiložen na CD]. Software Gwyddion umožňuje snadné zpracování dat, jsou zde přístupné funkce pro korekci a vyhlazení dat, jejich analýzu (FFT, statistická rozdělení parametrů povrchu, fitování funkcí do grafů, ...) nebo jejich prezentaci (export dat do všeobecně podporovaných grafických formátů). Veškerá data prezentovaná v této práci byla zpracována pomocí softwaru Gwyddion.

Kapitola 4

Experimentální procedury

4.1 Příprava vzorku

Příprava vzorku $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ probíhá metodou reaktivního vakuového napařování, kdy se cer vypařuje z vyhřátého molybdenového kalíšku nebo lodičky v kyslíkové atmosféře. Páry ceru jsou z vypařovačla uvolňovány do přípravné komory, kde společně s kyslíkem kondenzují na substrátu $\text{Cu}(111)$ a vytvářejí na něm vrstvu oxidu ceru.

Před depozicí oxidu ceru na monokrystal $\text{Cu}(111)$ je třeba měděný monokrystal zbavit naadsorbovaných nečistot, povrchové vrstvy oxidu mědi nebo materiálu z předchozí depozice. Čištění monokrystalu se provádí metodou iontového odprašování, kdy se povrch monokrystalu pod kolmým úhlem bombarduje ionty Ar^+ o energii 1keV a proudem 1 – 2 μA . Nejprve se po dobu 30 min odprašuje povrch monokrystalu o pokojové teplotě, poté se monokrystal ohřeje na teplotu 450 – 650 °C a odprašování pokračuje dalších 30 min. Po odprašování se monokrystal žihá ve vakuu na teplotě 450 – 650 °C dalších 30 min za účelem vyhojení povrchu po odprašování. Proces čištění lze v případě většího množství nečistot provést ve více cyklech. Teplota vzorku je kontrolována pomocí termočláunku typu K, který je umístěn na držáku vzorku a přiléhá ke hraně monokrystalu.

Pro zjištění vlivu povrchové vrstvy oxidu mědi na průběh růstu systému byla u některých vzorků před depozicí provedena oxidace povrchu $\text{Cu}(111)$. Oxidace povrchu $\text{Cu}(111)$ probíhá následujícím způsobem: nejprve se vzorek při pokojové teplotě po dobu 45 min v kyslíkové atmosféře o tlaku 5×10^{-5} Pa, pak se během 15 min přežihá ve vakuu na teplotu 400 °C a nakonec se v průběhu dalších 30 min dooxiduje při teplotě 250 °C v kyslíkové atmosféře 5×10^{-5} Pa. Po oxidaci je povrch $\text{Cu}(111)$ pokryt spojitou vrstvou oxidu CuO . Po oxidaci je povrchu substrátu bez ostrůvků [33]. Oxidace vzorku před depozicí má vliv na morfologii vzorků s nízkým pokrytím (< 1 ML), u vzorků s vyšším pokrytím (5 ML) se oxidování povrchu neprojevílo.

Pro depozici je cer umístěn v podobě prášku v kalíšku, který se pomocí elektronového svazku ohřívá na teploty okolo 850 °C. Využívá se zde jevu termoemise, katoda je ohřívána

průchodem stejnosměrného proudu a emituje elektrony. Kalíšek je oproti katodě na vysokém kladném potenciálu 1kV, z katody emitované elektrony jsou tak vlivem vnějšího elektrického pole urychlovány ke kalíšku. Vlivem dopadajících elektronů se kalíšek ohřívá a v něm umístěný cer se vypařuje. Množství vypařovaného materiálu lze ovlivnit nastavením emisního proudu elektronů, což přímo ovlivní teplotu kalíšku [34].

Pro danou hodnotu emisního proudu lze depoziční rychlost určit pomocí metody kmitajícího křemenného krystalu. V metodě se využívá piezoelektrických vlastností křemenného krystalu, který je umístěn v blízkosti vzorku. Krystal se vlivem přivedeného vnějšího střídavého elektrického napětí chová jako buzený oscilátor, jehož rezonanční frekvence závisí na rozměrech krystalu. Při depozici se s rostoucí tloušťkou krystalu snižuje jeho rezonanční frekvence. Měřením změny rezonanční frekvence krystalu v průběhu depozice získáme informaci o množství materiálu deponovaného na povrch křemenného krystalu. Srovnáním pokrytí krystalu s měřením reálného pokrytí vzorku pomocí STM lze zkalibrovat depoziční rychlost vypařovadla pro daný emisní proud. Kromě rozměrů krystalu závisí jeho rezonanční frekvence na teplotě, proto je třeba krystal teplotně izolovat od okolí [35, 36].

V případě experimentů v této práci je katoda při depozici žhavana proudem 2,1 A a při emisním proudu 13 mA je podle kalibrace pomocí krystalového měřiče tloušťky depoziční rychlost rovna 7,5 monovrstvy (ML) za hodinu. Definovaná doba expozice vzorku je zajištěna pomocí ovladatelné clony vzorku umístěné v přípravné komoře.

Postup při přípravě vzorku je převzat ze studií provedených na našem pracovišti. Depozice probíhá v kyslíkové atmosféře o tlaku 5×10^{-5} Pa. Teplota substrátu má vliv na výsledné uspořádání tenké vrstvy. Kvůli uspořádání materiálu na povrchu substrátu je vzorek po depozici žhán v kyslíkové atmosféře. Pro omezení redukce povrchu vzorku při vyšších teplotách se kyslík se z komory odčerpává až po zchlazení vzorku pod 100°C. Přípravují se vzorky s pokrytím od 0,1 do 5 ML [3].

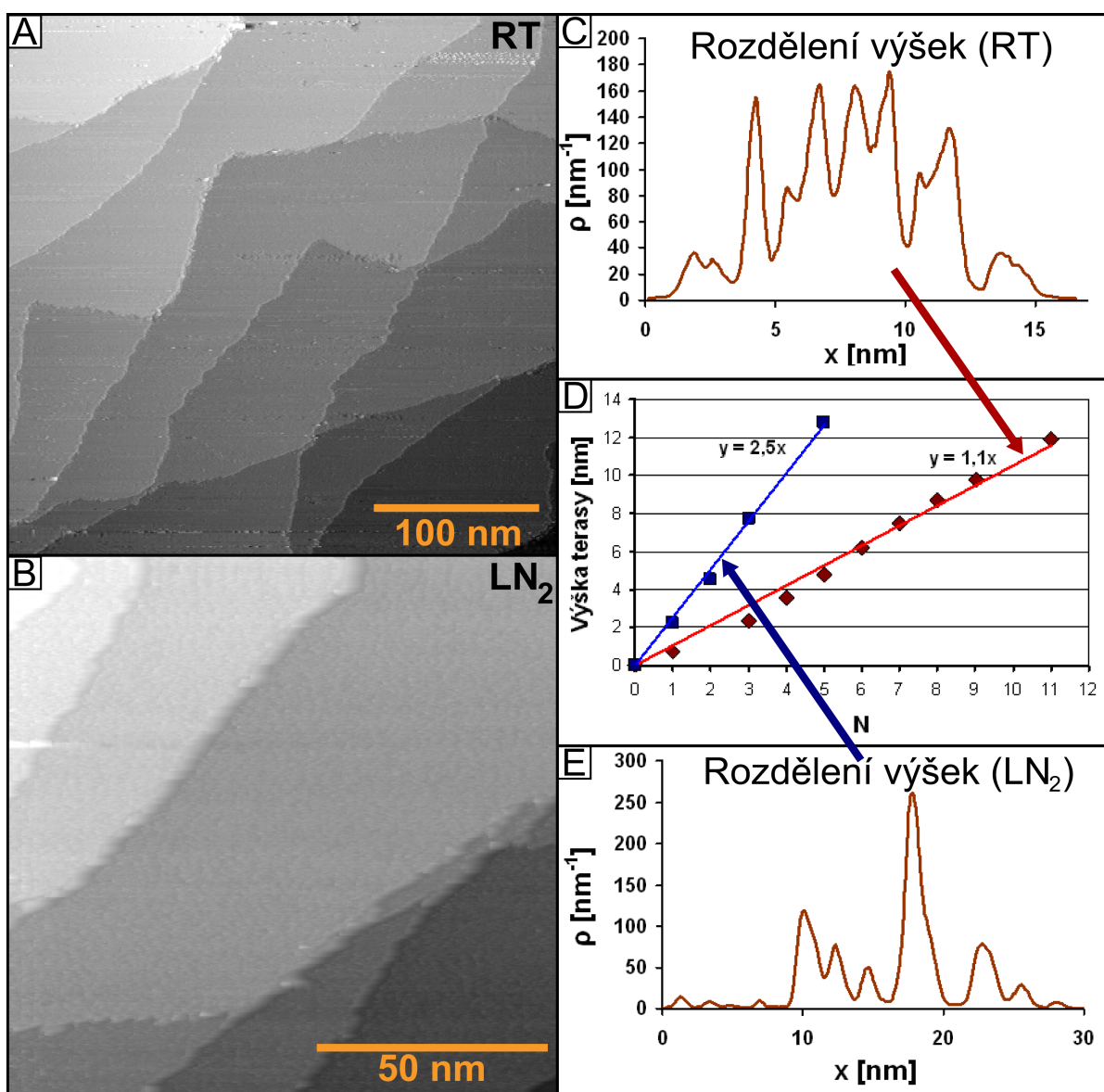
4.2 Kalibrace STM

V diplomové práci byla na nově spuštěné STM aparatuře provedena kalibrace STM skeneru v laterálním i vertikálním směru. Ke kalibraci bylo třeba experimentálně zjistit citlivost použitých piezokeramických měničů, která je dána velikostí jejich deformace v závislosti na přiloženém vnějším napětí. Kalibrace byla provedena pro obě pracovní teploty

nízkoteplotního STM – pro pokojovou teplotu a pro teplotu při chlazení STM kapalným dusíkem (97 K).

4.2.1 Atomární schody Cu(111)

Ke kalibraci STM ve vertikálním směru byl využit monokrystal Cu(111). Pomocí STM byla pro obě pracovní teploty změřena topografie čistého povrchu monokrystalu s viditelnými atomárními terasami viz Obr. 9. Pomocí softwaru Gwyddion bylo z topografických obrázků vypočítáno rozdělení výšek atomárních teras, z kterého byla určena střední výška atomárních schodů na povrchu Cu(111) zobrazovaná STM skenerem. Určená zobrazovaná výška schodů



Obr. 9: Kalibrace vertikálního rozlišení STM skeneru. Měření topografie monokrystalu Cu(111) pomocí STM při A) pokojové teplotě ($U = -2,0$ V; $I = 1,5$ nA) a B) teplotě 97 K ($U = -1,0$ V; $I = 1,0$ nA). C) E) Příslušné rozdělení výšek v topografickém obrázku povrchu pro danou teplotu. D) Vývoj nezkalibrovaných výšek atomárních teras na topografických obrázcích.

byla porovnána s reálnou výškou schodů ($h_{\text{real}} = 2,1 \text{ \AA}$) a podle jejich vzájemného poměru byla překalibrována citlivost piezokeramických měničů ve vertikálním směru. Zjištěná citlivost odpovídala velikosti 34 \AA/V pro pokojovou teplotu a 15 \AA/V při chlazení STM kapalným dusíkem (teplota STM 97 K).

4.2.2 Stojaté elektronové vlny na povrchu Cu(111)

Laterální rozlišení STM bylo zkalibrováno podobně jako vertikální rozlišení při měření na čistém povrchu monokrystalu Cu(111). V měření byla využita vlnová povaha volných elektronů na povrchu mědi.

Na povrchových defektech (bodové poruchy, atomové schody) dochází k rozptylu volných povrchových elektronů. Interferencí rozptýlených a nerozptýlených elektronových vln (EV) vznikají na povrchu v okolí defektů stojaté EV, které lze zobrazit pomocí STM. Velikost vlnového vektoru povrchového elektronového stavu lze teoreticky spočítat podle vztahu:

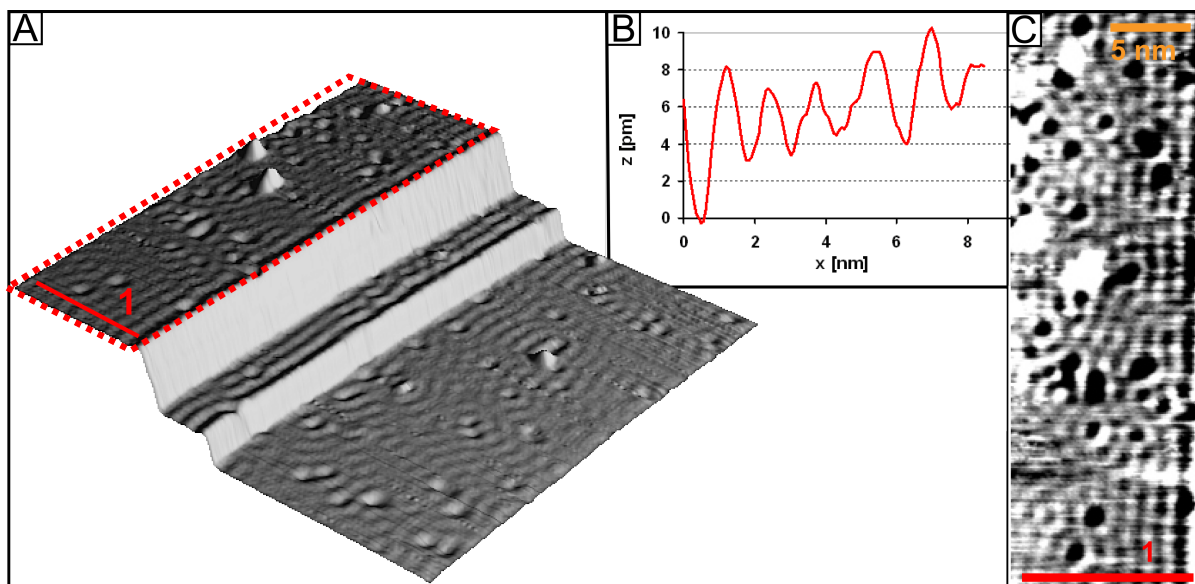
$$k_0 = \sqrt{\frac{2m_e^{\text{eff}}(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (5),$$

kde m_e^{eff} je efektivní hmotnost elektronů v povrchovém stavu, E je energie elektronů vůči E_F , E_0 je energie minima povrchového stavu vůči E_F a \hbar je redukovaná Planckova konstanta [37, 38].

Pomocí STM v módu s pracovní teplotou 97 K byly zobrazeny elektronové stojaté vlny na povrchu mědi, které lze vidět na Obr. 10. Vlnová délka stojatých vln byla určena z výškových profilů z vln rozptýlených na atomárních schodech. Ze vztahu pro intenzitu interferencí vzniklé EV byl z naměřené vlnové délky λ určen vlnový vektor:

$$k = \frac{\pi}{\lambda} \quad (6).$$

Hodnota vlnového vektoru byla srovnána s teoretickou hodnotou určenou ze vztahu (5). Parametry $m_e^{\text{eff}} = 0,38$ a $E_0 = -0,44 \text{ eV}$ byly převzaty z [37]. Stojaté vlny byly změřeny při nízkém napětí $U = 0,05 \text{ eV}$, což dobře odpovídá mapování elektronových stavů na Fermiho mezi, proto byl ve vztahu (5) dosazen parametr $E = 0$. Podle poměru změřené a teoretické hodnoty vlnového vektoru byla překalibrována citlivost piezokeramik v laterálním směru. Při pokojové pracovní teplotě STM se EV na povrchu nepodařilo zobrazit. Kalibrace citlivosti piezokeramik při pokojové teplotě byla odvozena z poměru jejich citlivostí pro nízkou a



Obr. 10: Kalibrace STM v laterálním směru. A) Stojaté elektronové vlny na povrchu monokrystalu Cu(111) zobrazené při teplotě 97 K ($U = 0,05$ V; $I = 1,0$ nA). C) Detail vyznačený v A. B) Výškový profil elektronové vlny vyznačený v A a C. Měřítko v B a C jsou již zkalibrována.

pokojeovou teplotu zjištěného při kalibraci skeneru ve vertikálním směru. Amplituda stojatých vln na povrchu mědi se pohybuje v řádu desetin Ångstrom. Jejich zobrazením byla ověřena dobrá elektromechanická stabilita STM a míra dosažitelného vertikálního rozlišení STM.

Kapitola 5

Růstový mód a morfologie systému

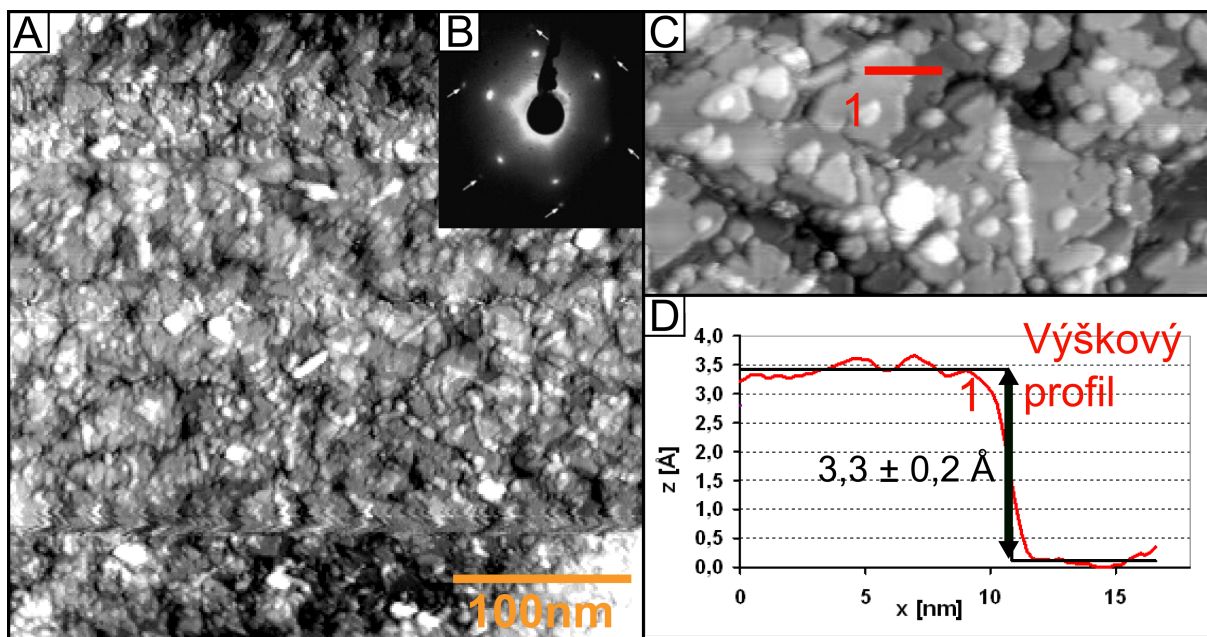
CeO₂/Cu(111)

V práci byl studován růst modelového systému CeO₂/Cu(111). Z parametrů ovlivňujících růst systému byla především sledována teplota vzorku v průběhu depozice. Oxid ceru byl prvním zkoumaným modelovým katalyzátorem na pracovišti KFPP pomocí STM. Podmínkám přípravy vzorku se věnuje kapitola 4.1. Počáteční fáze růstu byly sledovány na vzorcích Cu(111) pokrytých méně jak jednou monovrstvou (ML) CeO₂. Celková morfologie systému byla studována na vzorcích s pokrytím 5 ML. Vlivem nízké vodivosti CeO₂ bylo možné úspěšně měřit vzorky jen pomocí STM při pokojové pracovní teplotě, s STM v nízkoteplotním módu se podařilo získat dobré rozlišení jen na vzorcích s pokrytím pod jednu monovrstvu. Na vzorcích s vyšším pokrytím bylo dobré rozlišení dosaženo jen pro měření s tunelovým napětím vzorku vůči hrotu v rozmezí 2–4 V (tj. v neobsazených stavech).

5.1 Nízká teplota – 250 °C a 150 °C (vzorek typu A)

Prvním studovaným vzorkem byl systém připravený za podmínek převzatých z předchozích studií z pracoviště skupiny fyziky povrchů na KFPP [3]. Podle integrálních metod (LEED a XPS) bylo u těchto podmínek ověřeno, že při nich probíhající příprava vzorku vede k růstu orientované a stechiometrické vrstvy CeO₂/Cu(111). Vzorek byl připraven za teploty 250 °C (dále bude takto připravený vzorek zmiňován pod označením – vzorek typu A_{250°C}). Velikost pokrytí na substrátu Cu(111) odpovídala přibližně 5 monovrstvám (ML) CeO₂.

Obrázek topografie povrchu připraveného vzorku získaný pomocí STM je na Obr. 11 - A. Měření pomocí STM ukazuje, že oxid ceru roste na Cu(111) při teplotě 250 °C v podobě hrubé spojitě vrstvy s hustotou schodů $\rho = (5,8 \pm 0,6) \text{ \AA nm}^{-2}$. Na Obr. 11-B je převzatý difraktogram z dřívějšího studia struktury povrchu vzorku typu A_{250°C} pomocí metody LEED. Difraktogram ukazuje orientovanost připravené vrstvy ve velké ploše [3]. Oproti dobré uspořádanosti a orientovanosti vrstvy předpokládané na základě výsledků LEED se při měření pomocí STM ukázalo, že vrstva oxidu ceru roste převážně módem 3D růstu, což má za

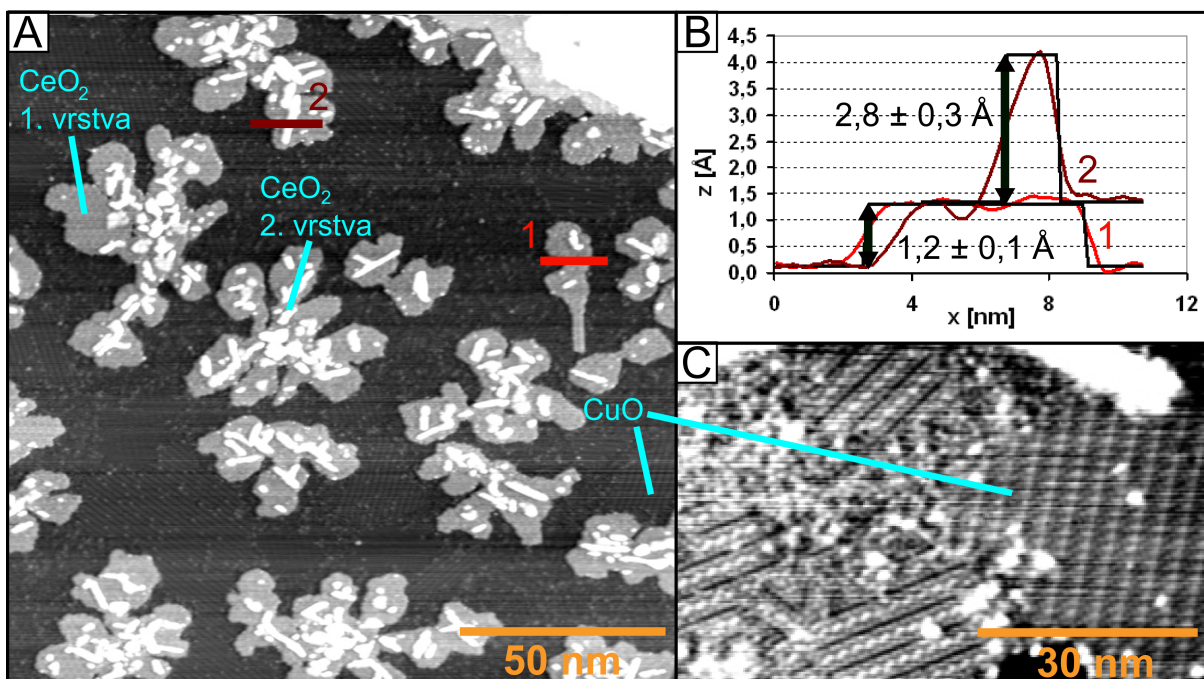


Obr. 11: A) Morfologie povrchu vzorku připraveného při teplotě 250 °C ($U = 2,5$ V; $I = 1,0$ nA). B) Obrázek z difrakce pomalých elektronů (LEED) z jiného vzorku připraveného stejnou procedurou v jiné aparatuře, převzato z předchozích studií provedených na pracovišti skupiny fyziky povrchů. Obrázek ukazuje orientovanost připravené vrstvy (šipky naznačují mizící stopy po difrakci na Cu(111)). C) Detail připravené vrstvy, velikost 120×60 nm² ($U = 3,5$ V; $I = 0,3$ nA). D) Grafické znázornění výškového profilu v C, naznačuje výšku schodů na povrchu vzorku.

následek růst systému v pyramidách a vznik velmi hrubého povrchu. Při detailnějším pohledu na připravenou vrstvu na Obr. 11 – C je vidět několik otevřených monovrstev, které vytváří již zmíněnou strukturu podobnou pyramidě. V nejvyšší monovrstvě jsou vidět téměř bodové ostrůvky nebo lineární útvary viditelné i v Obr. 11 – A. Výškový profil vybraný z Obr. 11 – C ukazuje výšku schodu mezi terasami $H = (3,3 \pm 0,2) \text{ \AA}$, která v rámci chyby odpovídá teoretickému předpokladu $H_{teor} = 3,1 \text{ \AA}$.

Počáteční fáze růstu při teplotě 250 °C byla studována na vzorku s pokrytím 0,3 ML. Vzorek byl připraven standardně metodou vakuového napařování, velikost depoziční rychlosti 2,5 ML/hod byla třikrát nižší než její obvyklá hodnota 7,5 ML/hod. Před depozicí byl povrch Cu(111) předoxidován. Díky tomu se zvýšila hladkost povrchu substrátu Cu(111).

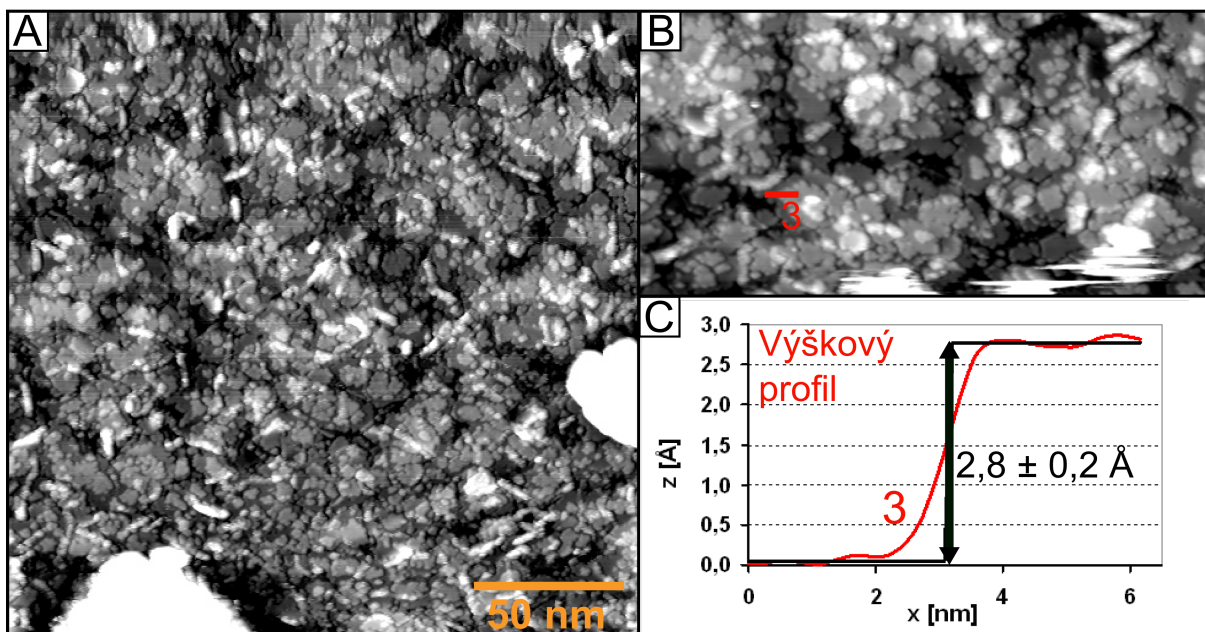
Obrázek topografie povrchu vzorku získaný pomocí STM je na Obr. 12 – A. Na povrchu jsou patrné domény s vrstvou oxidu mědi uspořádané do pruhů (viz Obr. 12 – C), které odpovídají rekonstrukci O/Cu(111) $\sqrt{73} R5,8^\circ \times \sqrt{21} R-10,9^\circ$ [33]. Na vrstvě oxidované mědi se při depoziaci vytvořily ostrůvky oxidu ceru, na kterých lze rozpoznat dvě atomární vrstvy. Výška první vrstvy je dle výškového profilu v Obr. 12 – B rovna $H = (1,2 \pm 0,1) \text{ \AA}$. Ostrůvky první vrstvy jsou částečně vnořeny do vrstvy oxidu mědi na povrchu vzorku, proto je při porovnání



Obr. 12: A) Topografie vzorku s pokrytím 0,3 ML připraveným při teplotě substrátu 250 °C, zobrazeno STM v nízkoteplotním pracovním režimu při teplotě 97 K ($U = 2,0$ V; $I = 1,0$ nA). B) Výškové profily vyznačené v A. C) Vrstva oxidu mědi ($U = 2,0$ V; $I = 0,7$ nA).

s teoretickou hodnotou $3,1 \text{ \AA}$ výška první vrstvy výrazně nižší. V druhé vrstvě už není pozorován růst plošných 2D ostrůvků, objevují se zde lineární a bodové ostrůvky, jejichž výška $H = (2,8 \pm 0,3) \text{ \AA}$ se blíží k teoretické výšce vrstvy oxidu ceru. Z tvaru ostrůvků oxidu ceru v první a druhé vrstvě lze vyčíst informaci o průběhu růstu systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ při teplotě 250 °C. Dvoudimenzionální růst ostrůvků v první vrstvě vypovídá o vysoké pohyblivosti adatomů na mědi. Růst bodových nebo lineárních ostrůvků v druhé vrstvě ukazuje, že pohyblivost adatomů na oxidu ceru je o několik řádů menší než jejich pohyblivost na substrátu. Přechodová první vrstva mezi $\text{Cu}(111)$ a CeO_2 s odlišnými vlastnostmi než další vyšší vrstvy (odlišná velikost vazby k povrchu) se nazývá tzv. smáčivou vrstvou (wetting layer - WL). Při teplotě 250 °C je pohyblivost adatomů na vrstvách CeO_2 nedostatečná k růstu spojitých uspořádaných vrstev.

K doplnění představy o průběhu růstu při nižší teplotě než je 250 °C byl připraven vzorek při teplotě 150 °C (dále vzorek typu $A_{150^\circ\text{C}}$). Pohled na povrch vzorku zobrazený pomocí STM je na Obr. 13. Při teplotě 150 °C stále roste systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ spojitě a orientovaně. Vrstva oxidu ceru je s nižší teplotou více hrubá a hustota schodů na povrchu se s klesající teplotou zvyšuje $\rho = (9,8 \pm 1,0) \text{ \AA nm}^{-2}$. Vyšší neuspořádanost připravené vrstvy je dána nižší pohyblivostí adatomů na povrchu při snížené teplotě. Výška schodů mezi terasami vyznačená na výškovém profilu na Obr. 13 – C $H = (2,8 \pm 0,2) \text{ \AA}$ se blíží k teoretické výšce schodu mezi



Obr. 13: A) Topografie vzorku připraveného při teplotě 150 °C ($U = 3,0$ V; $I = 0,8$ nA). B) Detailnější pohled na připravenou vrstvu, velikost 120×60 nm² ($U = 3,0$ V; $I = 0,5$ nA). C) Grafické znázornění výškového profilu v B.

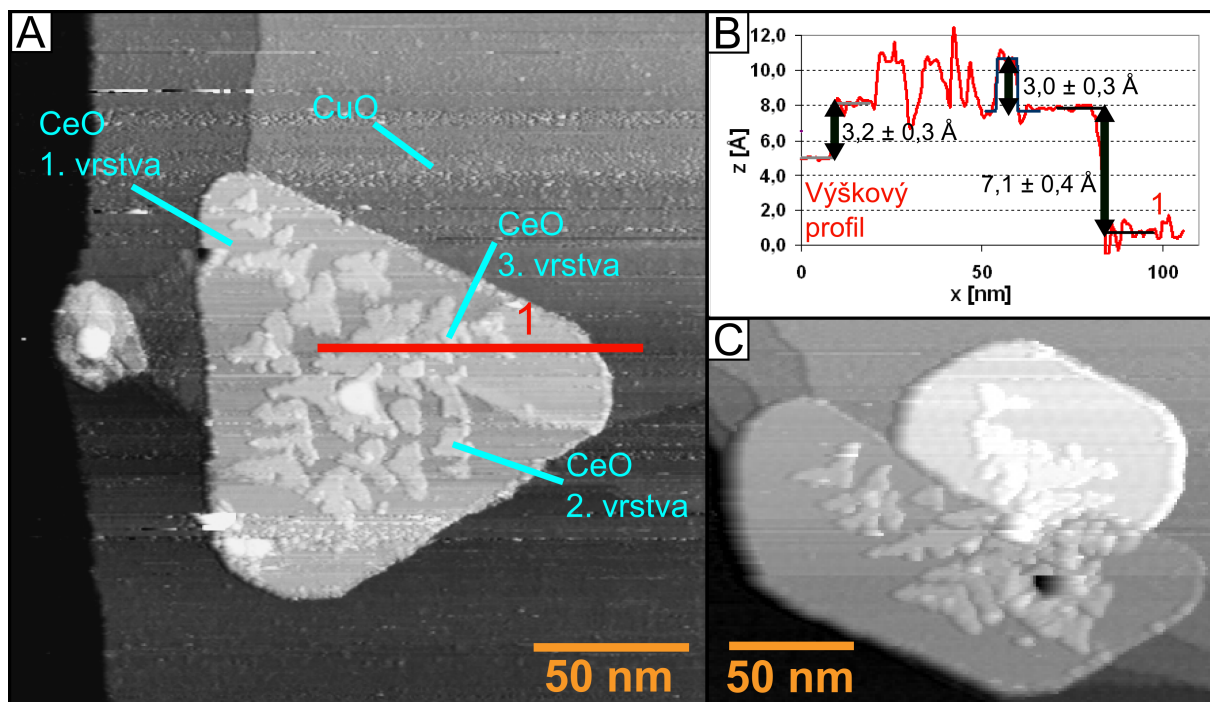
terasami CeO₂ $H_{teor} = 3,1$ Å. Na povrchu jsou ovšem pozorovány i výšky schodů podstatně nižší oproti teoretické výšce schodů. Výška schodů a její rozdělení budou diskutovány v 5.6.

5.2 Vysoká teplota – 480 °C (vzorek typu B)

Z výsledků studie morfologie vzorků typu A vyplynulo, že růst systému je omezen především nízkou pohyblivostí adatomů ve vyšších vrstvách. Pohyblivost adatomů lze stimulovat pomocí zvýšení teploty v průběhu depozice, proto byly v další fázi experimentu připraveny vzorky při vyšší teplotě 450 – 480 °C (dále vzorek typu B). U těchto vzorků byl předpokládán růst uspořádanějších vrstev než v případě vzorků typu A. Ke studiu počáteční fáze růstu byly připraveny vzorky s pokrytím menším než 1 ML. Výsledná morfologie povrchu vzorku byla studována na vzorcích s pokrytím 5 ML.

Topografie povrchu vzorku s pokrytím 0,6 ML připraveného při teplotě 480 °C je na Obr. 14. V souladu s popsanou teorií růstu tenkých vrstev v 1.3 je na připraveném vzorku dobře vidět účinek zvýšené teploty substrátu v průběhu depozice. Na substrátu se vytvořily ostrůvky oxidu ceru ve třech různých vrstvách.

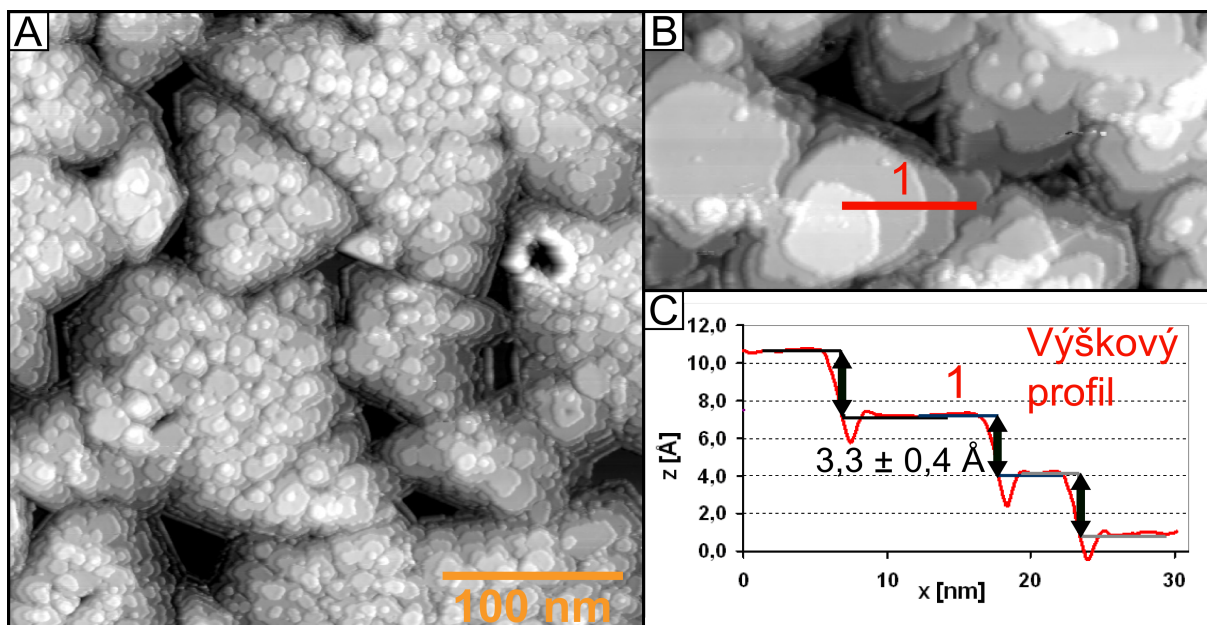
Vlivem zvýšené pohyblivosti adatomů na substrátu velikost ostrůvku první vrstvy několikrát větší než velikost ostrůvků na vzorku typu A_{250°C} (viz. Obr. 12). Projev větší pohyblivosti adatomů lze pozorovat také na trojúhelníkovitém tvaru ostrůvku, který vzniká důsledkem



Obr. 14: A) Topografie povrchu vzorku připraveného při teplotě 480 °C o pokrytí 0,6 ML ($U = 3,0$ V; $I = 0,5$ nA). B) Výškový profil podle A s vyznačenými výškami jednotlivých vrstev. C) Stejný vzorek jako v A, schody substrátu nepronikají za hranici ostrůvku ($U = 3,5$ V; $I = 0,7$ nA).

dostatečné rychlosti migrace adatomů po povrchu do energeticky preferovaných adsorpčních pozic sledujících trojčetnou symetrii substrátu. Dalším pozorovaným rozdílem oproti vzorku typu A_{250°C} je podle rovnice (1) nižší koncentrace ostrůvků (zárodků ostrůvků – nukleačních center) v první vrstvě. Na vzorku typu B je koncentrace ostrůvků řádově nižší než na vzorku typu A (viz Obr. 12).

Ve vyšších vrstvách je pohyblivost adatomů na oxidu ceru dostatečná pro plošný 2D růst ostrůvků. Větší členitost okraje ostrůvků a hustota než u ostrůvku první vrstvy odpovídá nižší pohyblivosti adatomů na oxidu ceru než na substrátu [22]. Při pohledu na topografii první vrstvy na Obr. 14 – C je vidět, že schody patrné na povrchu substrátu Cu(111) nepronikají za okraj první vrstvy CeO₂. To naznačuje, že vlivem vyšší teploty dochází v průběhu depozice k přeskupování mědi na povrchu vzorku. Nukleace vrstvy CeO₂ stabilizuje pohyb pod vrstvou CeO₂ ležící vrstvy mědi. Díky probíhajícímu transportu materiálu se schody v okolí ostrůvku objeví až po nukleaci ostrůvku. Výška první vrstvy je podle výškového profilu z Obr. 14 – B rovna $H = (3,9 \pm 0,7)$ Å. Vezmou-li se v úvahu možné výšky schodů: $H_{CeO/CuO} = (1,2 \pm 0,1)$ Å (viz. Obr. 12), $H_{Cu} = 2,1$ Å [33], $H_{CeO} = 3,1$ Å [7] a $H_{Cu/CuO} = 1,2$ Å [33] není z experimentu jasné jestli je první vrstva tvořena kombinací vrstvy CeO₂ na Cu, nebo dvou vrstev CeO₂ obklopených oxidem mědi. Výška ostrůvků v dalších vrstvách zobrazená na výškovém profilu na Obr. 14 – B odpovídá předpokládané teoretické hodnotě 3,1 Å.



Obr. 15: A) Obrázek topografie povrchu vzorku připraveného při teplotě 480 °C ($U = 4,0$ V; $I = 0,9$ nA). B) Detail topografie povrchu, velikost 120×60 nm² ($U = 4,0$ V; $I = 0,8$ nA). C) Výškový profil vyznačený v B.

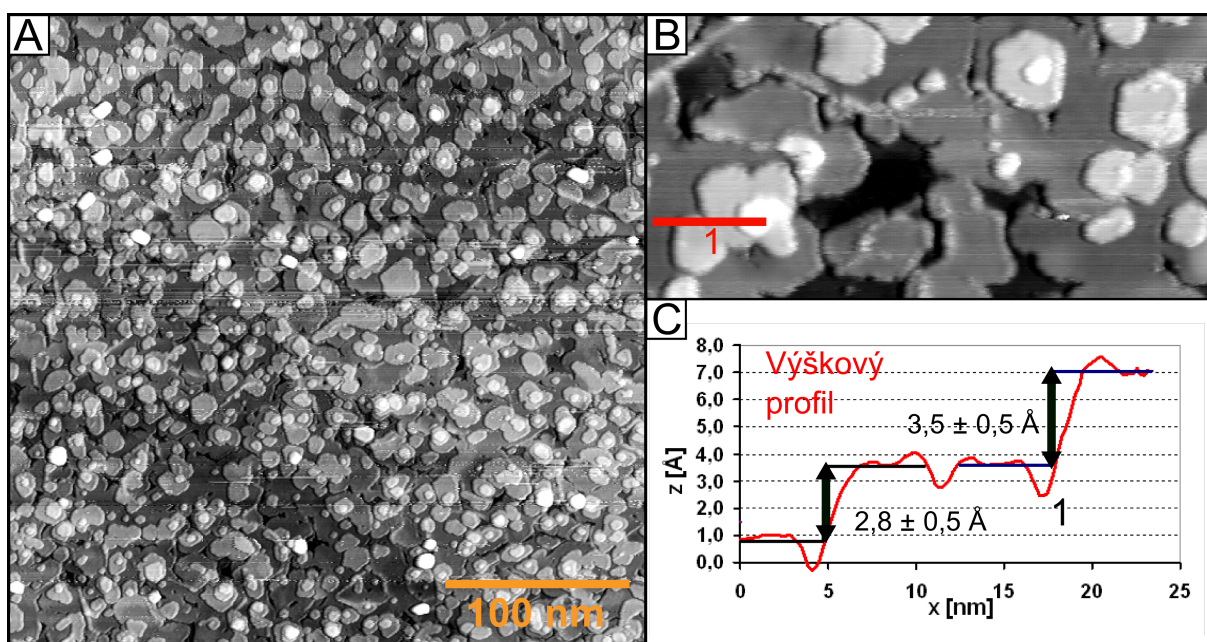
Obraz topografie povrchu vzorku s pokrytím 5 ML připraveného při teplotě 480 °C je na Obr. 15. Připravená vrstva oxidu ceru je uspořádanější než v případě vzorků typu A. Systém roste 3D růstem v pyramidách, což ukazuje na přítomnost E-S bariéry na okraji schodů. Průměr některých ostrůvků v nejvyšších vrstvách přesahuje 10 nm. Vrstva povrch vzorku nepokrývá spojitě. Substrát Cu(111) je viditelný na několika procentech povrchu. Nespojitý růst vrstvy je způsoben nízkou koncentrací nukleačních center na substrátu Cu, která klesá s rostoucí pohyblivostí adatomů na substrátu. Na povrchu vzorku je viditelných sedm až osm monovrstev oxidu ceru. Výšky atomárních schodů mezi terasami určené z výškového profilu na Obr. 15 – C v rámci chyby odpovídají teoretické hodnotě. Na okrajích ostrůvků v Obr. 15 – B je viditelná dekorace schodů způsobená nečistotami, které na povrch vzorku naadsorbovaly ze zbytkové atmosféry v aparatuře.

5.3 Teplotní gradient (vzorek typu C)

Růst systému při teplotě 250 °C a 480 °C nevedl k růstu spojitých a dobře uspořádaných hladkých vrstev CeO₂ na Cu(111). Za nízké teploty narostla tenká vrstva CeO₂ spojitá, ale hrubá. Za vyšší teploty narostla na vzorku uspořádaná vrstva, která ale kvůli nízké koncentraci nukleačních center na substrátu v počáteční fázi růstu byla nespojitá. Pro zvýšení koncentrace nukleačních center první vrstvy na povrchu a následný uspořádaný růst systému byl navržen způsob přípravy vzorku, který vycházel z již publikované úspěšné přípravy

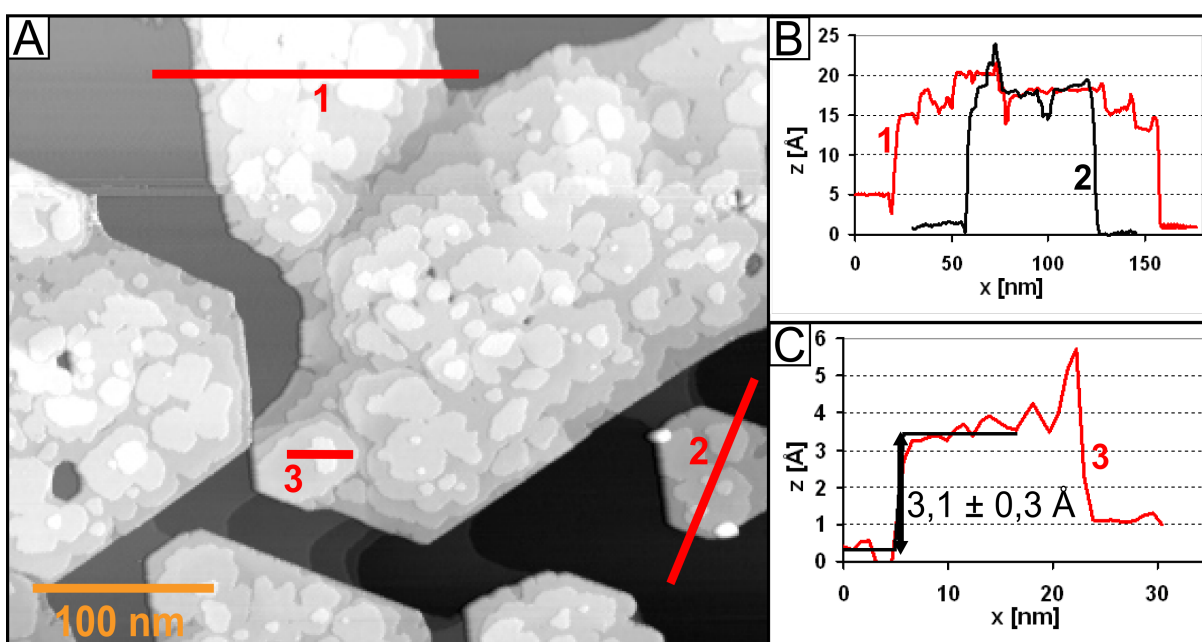
spojitých vrstev CeO₂/Ru(0001) na jiném pracovišti [14]. Změna oproti klasické přípravě vzorku spočívala v tom, že teplota vzorku při depozici nebyla konstantní, ale v průběhu depozice se měnila. Vzorek byl připravován tak, že přibližně 0,75 ML CeO₂ bylo napařeno na substrát o pokojové teplotě. Následně se substrát za stále probíhající depozice ohřál až k teplotě 500 °C. Při ohřívání bylo na vzorek nadeponováno dalších 1 – 1,5 ML CeO₂. Po zbytek depozice byl vzorek držen na konstantní teplotě 500 °C. Celkové množství deponovaného materiálu odpovídalo 5 ML oxidu ceru. Po depozici byl vzorek deset minut žíhán na teplotě 500 °C v kyslíkové atmosféře, která byla odčerpána až po zchladnutí vzorku pod 100 °C.

Výsledky z STM měření na vzorku připraveném pomocí teplotního gradientu k 500 °C (dále vzorek typu C_{500°C}) jsou na Obr. 16. Jak je vidět na Obr. 16 – A, připravená vrstva oxidu ceru na monokrystalu Cu(111) je spojitá, dobře uspořádaná a hladká. V počáteční fázi růstu systému při pokojové teplotě vzorku je koncentrace nukleačních center na substrátu dostatečná pro následné úplné pokrytí substrátu první vrstvou CeO₂. V další fázi růstu systému pak větší teplota umožňuje dobré uspořádání vyšších vznikajících vrstev. Na povrchu vzorku jsou viditelné tři až čtyři otevřené monovrstvy. Ostrůvky v nejvyšších vrstvách, které lze vidět na Obr. 16 – B, dosahují průměru přes 10 nm a mají hexagonální tvar respektující trojčetnou symetrii substrátu. Výška ostrůvků určená na výškovém profilu Obr. 16 – C v rámci chyby odpovídá teoretické hodnotě. Hustota schodů na povrchu vzorku je $\rho = (2,7 \pm 0,3) \text{ \AA nm}^{-2}$.



Obr. 16: A) Topografie povrchu vzorku připraveného pomocí teplotního gradientu od pokojové teploty k 500 °C ($U = 3,0 \text{ V}$; $I = 0,7 \text{ nA}$). B) Detail topografie povrchu, velikost $120 \times 60 \text{ nm}^2$ ($U = 3,0 \text{ V}$; $I = 1,0 \text{ nA}$). C) Výškový profil vyznačený v B.

Kromě vzorku typu $C_{500^{\circ}\text{C}}$ byl připraven další vzorek stejným způsobem s teplotním gradientem k 650°C (vzorek typu $C_{650^{\circ}\text{C}}$). Vysoká teplota substrátu vzorku v průběhu depozice umožnila co nejvíce se přiblížit podmínkám rovnovážného růstu systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$. Vzhledem k vyšší teplotě při depozici bylo předpokládáno lepší uspořádání vrstev CeO_2 než v případě vzorku typu $C_{500^{\circ}\text{C}}$. V experimentu bylo deponováno stejné množství jako v případě vzorku typu $C_{500^{\circ}\text{C}}$ odpovídající 5 ML. Morfologie povrchu připraveného vzorku je na Obr. 17. Oproti očekáváním se na povrchu vzorku vytvořila nespojitá vrstva. Jedním důvodem byla zvýšená zpětná desorpce atomů CeO_2 z povrchu vzorku. Dalším důvodem byla příliš krátká první fáze depozice za pokojové teploty a tím způsobená nízká koncentrace nukleačních center v první vrstvě CeO_2 . Podle morfologie vzniklých ostrůvků (viz Obr. 17 – B) lze usoudit, že systém roste VW rovnovážným růstovým módem (ostrůvkový 3D růst – viz 1.3). Základna ostrůvků je tvořena několika monovrstvami CeO_2 . Na 3D základně ostrůvků jsou pozorovány plošné ostrůvky, jejichž výška odpovídá výšce monovrstvy CeO_2 (viz Obr. 17 – C). Mimo jiné je na povrchu také dobře viditelné přeskupování materiálu $\text{Cu}(111)$ v průběhu depozice (viz Obr. 14). Na povrchu substrátu jsou v okolí ostrůvku schody, které ale nepronikají za hranici ostrůvku.



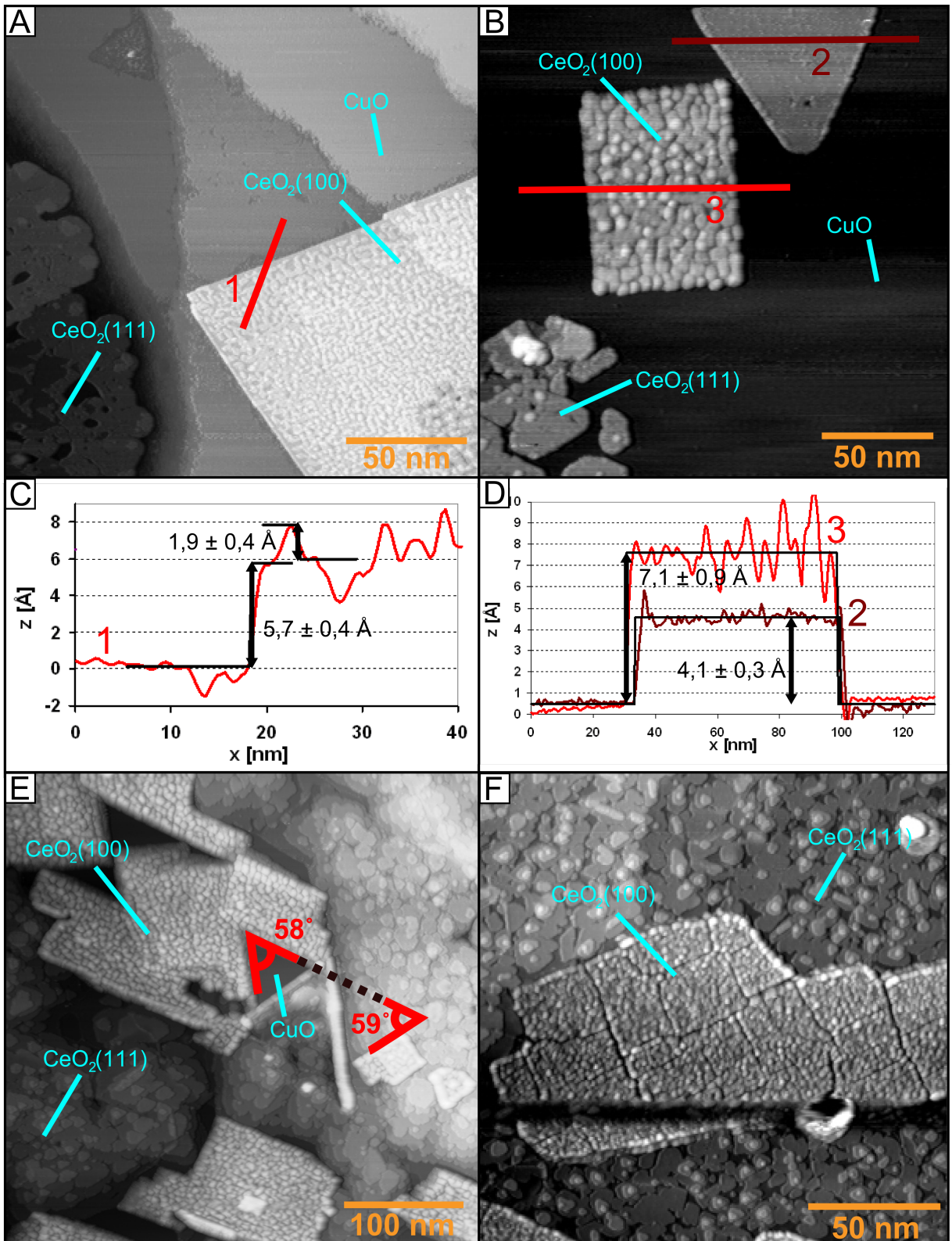
Obr. 17: A) Topografie povrchu vzorku typu $C_{650^{\circ}\text{C}}$ ($U = 3,0\text{ V}$; $I = 0,6\text{ nA}$). B),C) Výškové profily vyznačené v A.

5.4 Růst vrstev CeO₂(100) při vyšší teplotě

Na vzorcích připravených za vyšší teploty (typu B a C) byl pozorován růst vrstev CeO₂ s jinou strukturou, než bylo dosud prezentováno. Obraz topografie pozorovaných vrstev je na Obr. 18.

Oproti klasickým vrstvám CeO₂(111) s trojčetnou symetrií rostou na povrchu substrátu vrstvy s čtyřčetnou symetrií, které označujeme jako vrstvy Cu(100). Na morfologii vzorků s nízkým pokrytím na Obr. 18 – A, B je vidět, že vrstvy CeO₂(100) nukleují přímo na substrátu Cu(111) v bezprostřední blízkosti vrstev CeO₂(111). Při depozici většího množství na povrchu vznikají 3D objekty. Vrstva CeO₂(100) zřejmě roste ostrůvkovým (VW) módem růstu. Výška vzniklých tetragonálních útvarů vrstvy CeO₂(100) je zpravidla větší než výška vrstev CeO₂(111). Z výškových profilů zpracovaných z obrázků s nižším pokrytím vychází výška první vrstvy CeO₂(100) přibližně 4,0 Å. Výška dalších vrstev je nižší než výška vrstev CeO₂(111), pohybuje v rozmezí 1,5–2,4 Å. Vzorek typu B pokrytý vrstvou CeO₂(100) je zobrazen na Obr. 18 – E, vzorek typu C je na Obr. 18 – F. Vrstva CeO₂(100) se na povrchu vzorku objevuje ve třech různých orientacích vzájemně otočených o 60 °, jak lze vidět na Obr. 18 – E. Na vzorku typu B roste vrstva CeO₂(100) díky vyšší teplotě pravidelná. Vrstva je ohraničená a za jejím okrajem je viditelný substrát Cu(111). V případě vzorku typu C je vrstva CeO₂(100) méně pravidelná. Na vrstvě je patrná doménovitá struktura vytvořená pravděpodobně kvůli nerovnováznému růstu při nízké teplotě v počáteční fázi depozice. Oba druhy vrstev na sebe na vzorku typu C bezprostředně navazují.

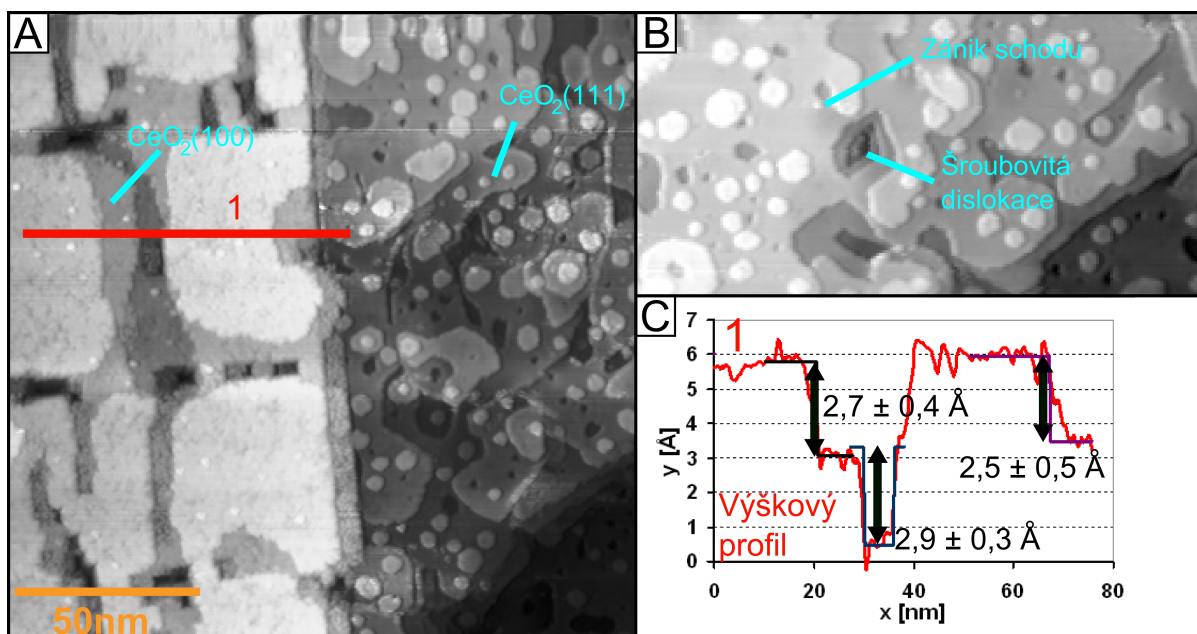
Vzhledem k malé velikosti proměřené plochy vzorku lze z STM měření procentuální pokrytí celého povrchu vzorku vrstvou CeO₂(100) jen velmi hrubě odhadnout. Vrstvy CeO₂(100) se lokálně vyskytují na některých místech vzorku s vysokým pokrytím až 50 %. Při změně rastrované oblasti se však na místa s vysokým pokrytím narazí jen ojediněle. Celkové pokrytí se pravděpodobně pohybuje v řádu několika procent. Orientace a výskyt vrstvy CeO₂(100) je také potvrzen výsledky ze studia systému CeO₂/Cu(111) pomocí metody RHEED (Reflected High Energy Electron Diffraction), které probíhá v rámci jiné diplomové práce ve skupině fyziky povrchů na KFPP. Metoda RHEED patří mezi tzv. integrální metody studia fyziky povrchů, které získávají informaci z celé plochy připraveného vzorku. Měření metodou RHEED ukazuje, že výskyt vrstvy CeO₂(100) není lokální, ale oblasti s vrstvou CeO₂(100) jsou rozprostřeny po celé ploše vzorku. Z měření RHEED je také možné přesně stanovit orientaci pozorovaných vrstev [39].



Obr. 18: Obrázky topografie povrchu vzorků s vrstvou $\text{CeO}_2(100)$. A) Vzorek typu B s pokrytím 1,5 ML ($U = 3,0 \text{ V}$; $I = 0,4 \text{ nA}$). B) Vzorek typu B s pokrytím 1 ML ($U = 3,0 \text{ V}$; $I = 0,6 \text{ nA}$). C), D) Výškové profily vyznačené v A, B. E) Vzorek typu B s pokrytím 5 ML ($U = 3,0 \text{ V}$; $I = 0,8 \text{ nA}$). F) Vzorek typu C s pokrytím 5 ML ($U = 3,5 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$).

5.5 Vzorek typu A_{150°C} po žihání na teplotu 650 °C

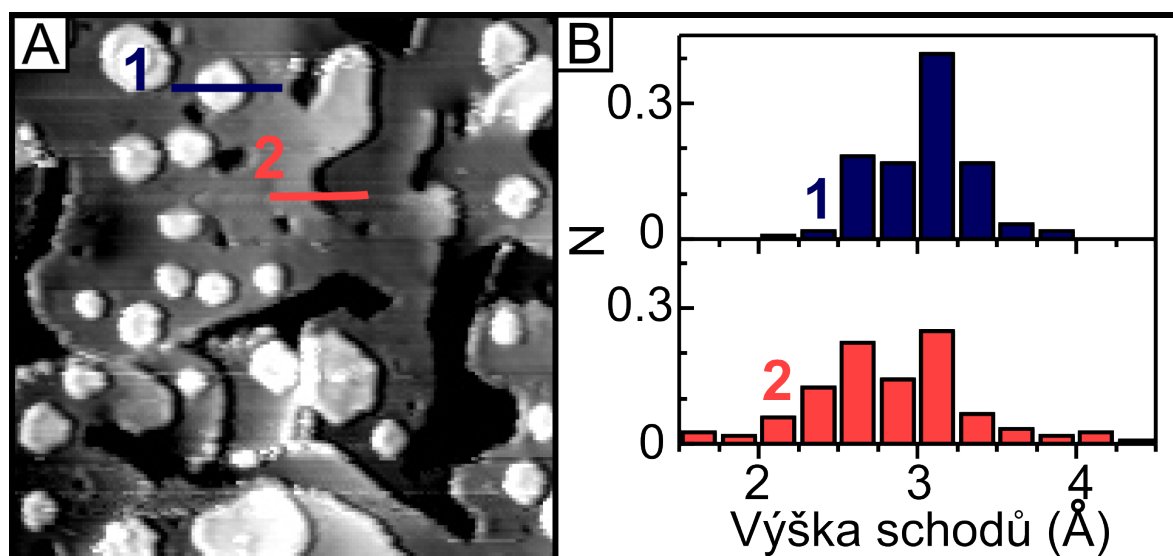
Tenká vrstva CeO₂ na vzorku typu A_{150°C} byla spojitá, hrubá a neuspořádaná s vysokou hustotou schodů na povrchu (viz 5.1). Podle podobných experimentů provedených na jiném pracovišti byl vyzkoušen vliv žihání vzorku po depozici na morfologii tenké vrstvy [18]. Vzorek typu A_{150°C} o pokrytí 5 ML byl 60 min žihán v kyslíkové atmosféře o tlaku 5×10^{-5} Pa. Teplota vzorku byla během 30 min zvýšena ze 150 °C na 650 °C a v průběhu dalších 30 min byla udržována na konstantní hodnotě 650 °C. Výsledná topografie vzorku A_{150°C} po žihání je na Obr. 19. Na povrchu připraveného vzorku je viditelná spojitá a uspořádaná vrstva podobná Obr. 19 – A, B. Vedle vrstvy CeO₂(111) se na povrchu objevuje i vrstva CeO₂(100) (viz 5.4), která vznikla přeuspořádáním vrstvy CeO₂(111) při žihání vzorku. Tenká vrstva CeO₂(100) má při porovnání s dříve pozorovanými podobnými vrstvami hladší povrchovou strukturu s pravidelnými prohlubněmi, které jsou charakteristické pro relaxaci systému s vnitřním pnutím [40]. Vrstva CeO₂(100) není tak pravidelná jako dříve pozorované vrstvy a je v ní vidět větší počet otevřených monovrstev. V tenké vrstvě s trojčetnou symetrií se podobně jako v případě vzorku typu A_{150°C} objevují šroubovitě dislokace. V některých místech na povrchu dochází k zániku schodů, které jsou nahrazeny spojitým přechodem mezi jednotlivými terasami (viz Obr. 19 – B).



Obr. 19: A) Topografie povrchu vzorku typu A_{150°C} po žihání vzorku na 650 °C ($U = 3,0$ V; $I = 0,4$ nA). B) Detail povrchu se šroubovitou dislokací, velikost 120×60 nm² ($U = 3,0$ V; $I = 1,0$ nA). C) Výškový profil vyznačený v A. D) Rozdělení výšek ostrůvků a schodů mezi terasami.

5.6 Výška schodů ve vrstvě CeO₂

Bylo ukázáno, že na povrchu různě připravených vzorků se nacházejí schody s výškou, která odpovídá teoreticky předpokládané hodnotě 3,1 Å. Ovšem stejně tak se na povrchu nacházejí i výšky schodů, které se výrazně liší od teoretické hodnoty. V odborných publikacích ze zahraničních pracovišť, zabývajících se studiem modelových systémů CeO₂/Kov, nebyla otázka interpretace rozdělení výšek schodů na povrchu zcela dořešena [18, 41]. V těchto publikacích byly prezentovány rozdílné výšky schodů CeO₂ mezi 3,1 Å a 2,0 Å. Jejich rozdíl byl vysvětlován chybějící povrchovou vrstvou monovrstvy CeO₂ tvořenou atomy kyslíku. V experimentech provedených v rámci této práce se ukázalo, že rozdělení výšky schodů na povrchu se pohybuje v rozmezí 1,5–4,5 Å. Šířka rozdělení se s rostoucí teplotou při přípravě vzorku mírně snižuje. Pro přesnější představu o rozdělení výšek schodů na povrchu bylo na vzorku A_{150°C}, který byl po depozici žíhán na 650 °C (viz. Obr. 19 a Obr. 20), změřeno 240 výškových profilů (120 profilů výšek atomárních teras a 120 profilů výšek ostrůvků). Z výškových profilů byly sestaveny histogramy výšek teras a ostrůvků na Obr. 20 – B. Rozdělení výšek ostrůvků má výrazné maximum v intervalu 3,0–3,25 Å srovnatelné s teoretickou výškou schodů na povrchu CeO₂. Šířka rozdělení výšek teras je širší než u rozdělení ostrůvků a nabývá dvou maxim pro intervaly 2,5–2,75 Å a 3,0–3,25 Å. Velký rozptyl výšek atomárních teras je způsoben přítomností šroubovitých dislokací a překrývajících se rovin. Ostrůvky rostou bez dislokací, proto se jejich výška více blíží



Obr. 20: A) Topografie povrchu vzorku typu A₁₅₀ žíhaného po depozici na 650 °C (U = 3,0 V; I = 1,0 nA). B) Histogramy znázorňující rozdělení výšek ostrůvku a atomárních teras na povrchu CeO₂.

teoretické hodnotě. Výška ostrůvků se obvykle liší od teoretické hodnoty u ostrůvků narostlých na nerovné oblasti pod nimi ležící vrstvy CeO_2 .

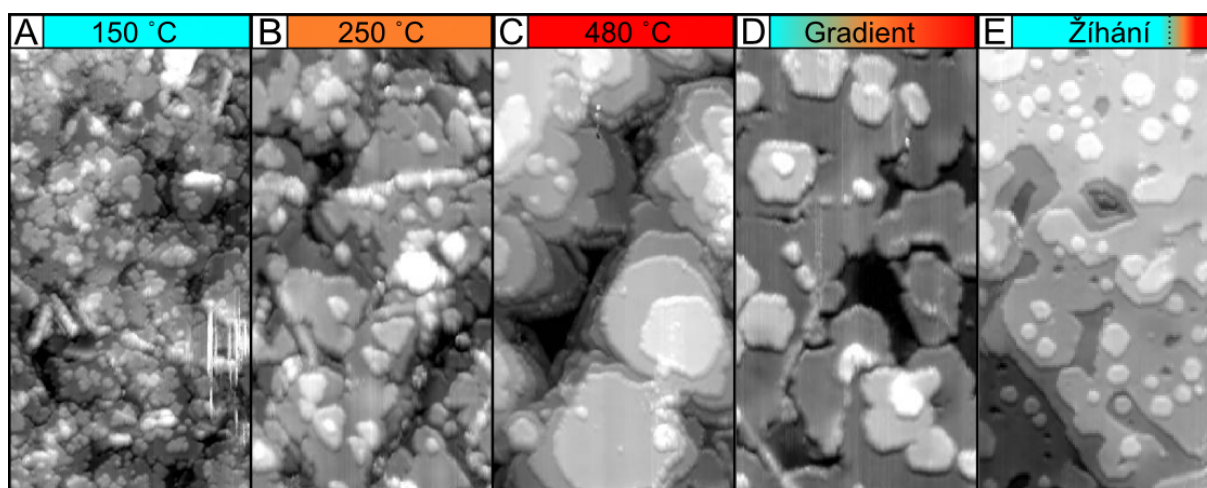
5.7 Shrnutí - Vliv teploty na výslednou morfologii systému

Vrstvy $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ roste ostrůvkovým (VW) módem růstu. Morfologie povrchu jednotlivých vzorků na Obr. 21 získaná pomocí STM se v závislosti na teplotě při přípravě vzorku výrazně liší. Pomocí parametru teploty lze přímo ovlivňovat pohyblivost adatomů na povrchu vzorku, což se ukazuje jako rozhodující činitel, na kterém závisí výsledná morfologie připravených tenkých vrstev.

Při konstantní teplotě roste systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ ve struktuře podobné pyramidě. Pro nízké teploty roste systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ v podobě spojitých hrubých vrstev s vysokou hustotou schodů na povrchu (viz. Obr. 21 - A, B). Orientovanost a stechiometrie těchto vrstev je potvrzena studiem pomocí metod LEED a XPS. Při vysoké teplotě roste na povrchu otevřená nespojitá uspořádaná vrstva (Obr. 21 - C).

K růstu spojitých a dobře uspořádaných vrstev na povrchu substrátu vede metoda přípravy pomocí teplotního gradientu nebo žíhání vzorku na vysoké teploty po depozici (viz. Obr. 21 - D, E). Díky růstu bez přítomnosti šroubovitých dislokací a překrývajících se rovin se lepší epitaxe systému dosahuje metodou teplotního gradientu.

Při teplotě nad $450\text{ }^\circ\text{C}$ na povrchu vzorku začíná růst vrstva $\text{CeO}_2(100)$ (viz. Obr. 18), která se lokálně vyskytuje na povrchu vzorku s pokrytím až 50 %. Koncentrace těchto míst na povrchu



Obr. 21: Závislost topografie vzorku na teplotě při přípravě vzorku, velikost všech zobrazených oblastí je $120 \times 60\text{ nm}^2$. A) Vzorek typu $A_{150^\circ\text{C}}$ ($U = 3,0\text{ V}$; $I = 0,5\text{ nA}$). B) vzorek typu $A_{250^\circ\text{C}}$ ($U = 3,5\text{ V}$; $I = 0,3\text{ nA}$). C) vzorek typu B ($U = 4,0\text{ V}$; $I = 0,8\text{ nA}$). D) vzorek typu C ($U = 3,0\text{ V}$; $I = 1,0\text{ nA}$). E) vzorek typu $A_{150^\circ\text{C}}$ žíháný na teplotu $650\text{ }^\circ\text{C}$ ($U = 3,0\text{ V}$; $I = 1,0\text{ nA}$).

je ale velmi nízká, takže celkové pokrytí vzorku se pohybuje v řádu několika procent. Přesnější charakterizace této vrstvy a parametrů vedoucích k jejímu růstu není prozatím provedená a bude předmětem dalšího studia.

Popisovaným způsobem přípravy vzorku s různou teplotou lze reprodukovatelně připravovat vrstvy s charakteristickým druhem morfologie povrchu, např. hustotou schodů. Na vzorcích typu $A_{150^{\circ}\text{C}}$, $A_{250^{\circ}\text{C}}$ a $C_{450^{\circ}\text{C}}$ se hustota schodů směrem k vyšším teplotám snížila přibližně o 50%. Tyto vzorky lze následně využít ke studiu závislosti reaktivity na morfologii (hustotě schodů) pomocí TDS, nebo k proměření teplotní stability vrstev pomocí XPS. Dále mohou být využity jako jednotlivé typové povrchy pro přípravu modelových katalyzátorů Kov/Oxid.

Kapitola 6

Vysoce rozlišená měření struktury systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$

Kromě procesu růstu systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ byla v práci studována i jeho detailní struktura při vysoce rozlišených měřeních pomocí STM. Informace zjištěné z detailnějšího studia tenkých vrstev CeO_2 byly limitovány nízkou elektrickou vodivostí systému. V práci byla snaha získat přehled o struktuře systému na atomární úrovni, zobrazit objekty (defekty, atomové schody) na povrchu s vysokým rozlišením a pomocí metody STS určit jejich elektronickou strukturu. V průběhu experimentů se ale ukázala komplikovanost měření pomocí STM na povrchu s nízkou elektrickou vodivostí. Povrch systému bylo pomocí STM možné zobrazit jen pro úzké rozmezí tunelového napětí 2–4 V (neobsazené stavy) a vysoké rozlišení bylo kromě jediného případu získáno jen při měření v STM na pokojové pracovní teplotě. Tunelový kontakt mezi hrotem a vzorkem byl velmi nestabilní. V častých případech docházelo k samovolným změnám hrotu v průběhu rastrování, které vedly k ztrátě rozlišení STM. Tvar hrotu se jako u jakéhokoliv měření pomocí STM ukázal rozhodující pro získané rozlišení. V průběhu měření byl tvar hrotu vylepšován pomocí řízeného kontaktu hrotu a vzorku nebo napěťovými pulzy. Kvůli nestabilitě tunelového kontaktu a nízké vodivosti systému bylo zkoumání povrchu pomocí metody STS neúspěšné. Tato kapitola se zaměřuje na výsledky studia struktury připravených tenkých vrstev CeO_2 na substrátu $\text{Cu}(111)$. Dobré rozlišení bylo dosaženo na vzorcích s nízkým pokrytím povrchu (pod 1 ML), kvalita rozlišení se s rostoucím pokrytím snižovala.

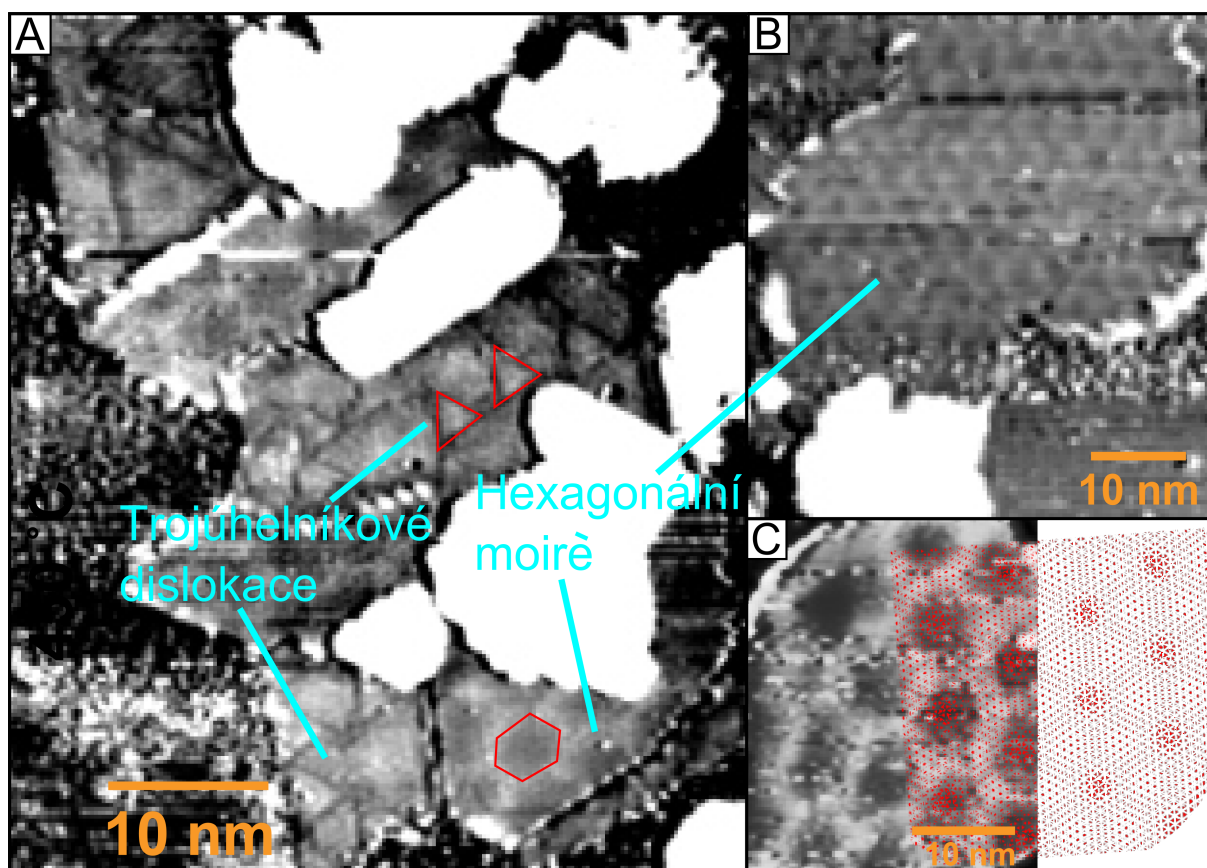
6.1 Přizpůsobení mřížových parametrů v systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$

Při detailnějším studiu struktury atomárních teras CeO_2 na povrchu vzorku se na terasách, které se při menším rozlišení jevily jako hladké, objevila zvlněná periodická struktura, tzv. moirè, jak lze vidět na Obr. 22.

Moirè vzniká na povrchu v důsledku nesouladu mřížových parametrů na sobě ležících vrstev, kdy se vzhledem k vzájemné odlišnosti krystalografických mřížek svrchní a spodní vrstvy

jejich uzlové body nad sebou setkají jen na vzdálenosti několikrát větší než je periodičita jednotlivých mřížek. Na povrchu se pak tato místa jeví jako výraznější a dohromady na povrchu vytváření periodicky se opakující superstrukturu. Mřížky se mohou lišit mřížkovou konstantou (tzv. misfit), vzájemným otočením nebo kombinací obojího. Čím větší je nesoulad mřížových parametrů, tím menší je vzdálenost mezi periodickými prvky moirè. Podle předpokladů má systém $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ díky výhodnému vzájemnému poměru mřížkových konstant ($\text{CeO}_2/\text{Cu} \sim 1,5$) růst bez viditelného moirè. V experimentu jsou však oproti předpokladům pozorovány oblasti s moirè strukturou nebo trojúhelníkovými dislokacemi, které ukazují misfit mezi mřížovými parametry.

Měření struktury vzorku typu B pomocí STM na Obr. 22 – A, B, C zobrazuje hexagonální moirè na vrstvách CeO_2 . Moirè je na povrchu patrné až do třetí monovrstvy CeO_2 . Periodičita moirè se pohybuje od 4 nm v první vrstvě po 7 nm ve třetí vrstvě CeO_2 . Růst peridy moirè směrem k vyšším vrstvám ukazuje na postupné snižování mřížového nesouladu mezi vyššími vrstvami. Pro odhad misfitu mřížových konstant CeO_2 bylo vyzkoušeno jednoduché fitování

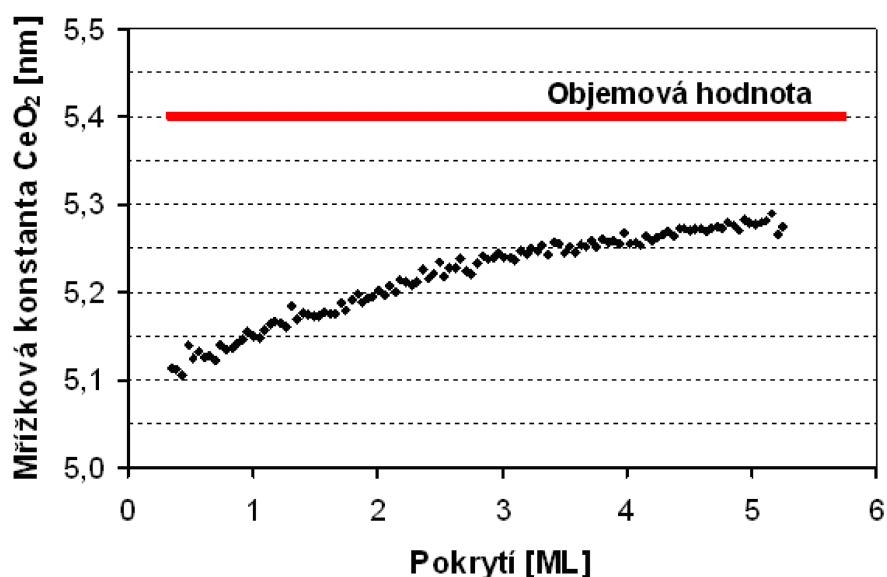


Obr. 22: Pozorované moirè na vrstvách CeO_2 . A) Vzorek typu B s hexagonální moirè a trojúhelníkovými dislokacemi v první vrstvě ($U = 3,0 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$). B) Vzorek typu B s hexagonální moirè v první vrstvě ($U = 2,5 \text{ V}$; $I = 0,9 \text{ nA}$). C) Vzorek typu B s moirè v třetí vrstvě, červenou barvou vyznačeno moirè fitované vzájemným roztažením dvou hexagonálních mříží asi o 9 % ($U = 4,0 \text{ V}$; $I = 0,9 \text{ nA}$).

moirè ze dvou hexagonálních mříží jejich vzájemným roztažením/smrštěním. Struktura červeně vyznačená na Obr. 22 - C byla vytvořena ze dvou hexagonálních mříží se vzájemným misfitem asi 9 %.

Vedle hexagonálního moirè se na vzorku na Obr. 22 – A v první vrstvě objevují lineární defekty vzájemně otočené přibližně o 60° , které vytvářejí trojúhelníkovou strukturu povrchu. Pozorované oblasti s moirè a s dislokacemi ukazují, jakým způsobem se vrstva CeO_2 přizpůsobuje nesouladu mřížkových konstant. Moirè vzniká jako vrstva bez pnutí. Dislokace na povrchu odpovídají relaxaci povrchové vrstvy v důsledku pnutí.

Nepřizpůsobení mřížkového parametru ve vrstvách CeO_2 je kromě STM měření podpořen již zmiňovanou studií systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ pomocí metody RHEED. V rámci tohoto výzkumu bylo provedeno měření vývoje mřížkové konstanty vrstev CeO_2 na $\text{Cu}(111)$ v závislosti na pokrytí povrchu. Objemová hodnota mřížkové konstanty CeO_2 je 0,54 nm. Výsledky ukázaly (viz Obr. 23), že první monovrstvy oxidu ceru rostou na substrátu komprimované. Mřížková konstanta v první vrstvě je o 5% menší než její objemová hodnota [39].



Obr. 23: Graf vývoje mřížkového parametru vrstev CeO_2 v závislosti na pokrytí vzorku. Data převzatá z diplomové práce zabývající se studiem systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ metodou RHEED [39].

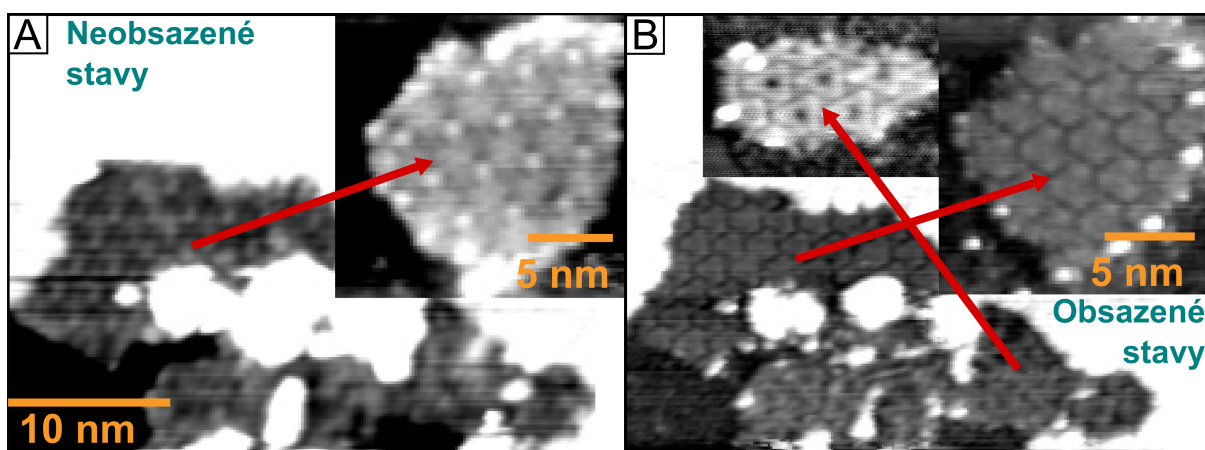
6.2 Atomární rozlišení

V průběhu diplomové práce se podařilo získat atomární rozlišení první a druhé monovrstvy CeO_2 . Úspěšná měření byla provedena na vzorcích typu A a B s nízkým pokrytím. Pro úspěšné měření bylo pokaždé třeba upravovat tvar hrotu pomocí řízeného kontaktu s povrchem vzorku nebo pomocí napěťových pulzů. Stabilita hrotu s dobrým rozlišením byla velmi nízká a často dovolila jen krátkodobé skenování povrchu bez jakékoliv změny parametrů tunelového kontaktu. Vzhledem k náročnosti celého měření se podařilo úspěšně zobrazit povrch systému s atomárním rozlišením jen v několika případech.

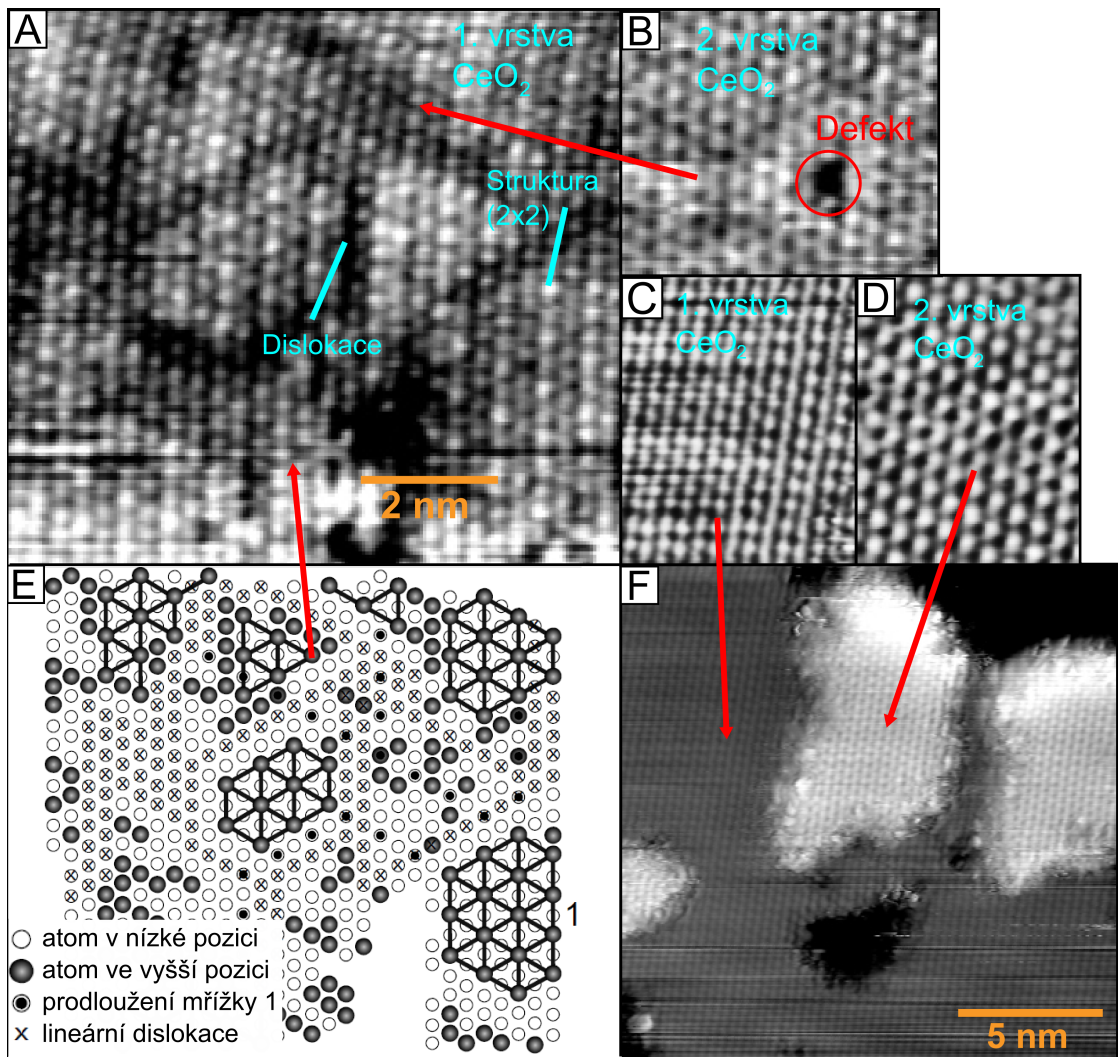
Úspěšné měření atomární struktury v první vrstvě CeO_2 na vzorku typu $A_{250^\circ\text{C}}$ je na Obr. 24. Atomového rozlišení bylo dosaženo pomocí STM v nízkoteplotním pracovním módu. Ojedinele se podařilo zobrazit povrch i v obsazených stavech (při záporném napětí vzorku vůči hrotu). Na obrázcích je vidět superstruktura periodicky uspořádaná v hexagonální struktuře. Periodicita superstruktury je přibližně 3 nm. Strukturu vyšších vrstev CeO_2 nebylo na vzorku typu A možné studovat, protože dané vrstvy byly příliš neuspořádané.

Atomární struktura prvních dvou vrstev CeO_2 na získaná na vzorku typu B je na Obr. 25. V experimentu se podařilo zobrazit strukturu s atomovým rozlišením ve dvou různých oblastech povrchu, v relaxované oblasti s dislokacemi (viz Obr. 25 – A, B, E) a v oblasti bez dislokací i patrného moirè (viz Obr. 25 – C, D,F).

Atomy v první vrstvě v oblasti s dislokacemi jsou převážně neuspořádané. Jen v některých oblastech se na povrchu objevuje uspořádání atomů v 2×2 rekonstrukci (vyznačeno v mřížce v Obr. 25 - E). Dislokace v povrchu vznikají vlivem relaxace povrchové v důsledku vnitřního



Obr. 24: A) Struktura vzorku typu $A_{250^\circ\text{C}}$ měřená v neobsazených stavech pomocí STM v módu s pracovní teplotou 97 K ($U = 2,0$ V; $I = 0,7$ nA), vložený obrázek: detail, stejný vzorek ($U = 2,0$ V; $I = 0,4$ nA). B) Měření stejného vzorku v obsazených stavech – opačná polarita tunelového napětí.



Obr. 25: Atomární rozlišení získané na vzorku typu B. A) Atomární struktura první vrstvy CeO_2 v oblasti trojúhelníkových dislokací ($U = 3,0 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$). B) Druhá vrstva k A s viditelným defektem. C), D) První a druhá vrstva z vrstvy v F. E) Schéma uspořádání atomů v A. F) První vrstva CeO_2 v oblasti bez dislokací ($U = 2,5 \text{ V}$; $I = 0,7 \text{ nA}$).

pnutí. Rekonstrukce 2×2 vzniká vlivem atomové struktury substrátu $\text{Cu}(111)$, kdy každý druhý atom CeO_2 sedí na atomu Cu . V druhé atomární vrstvě v oblasti s dislokacemi už je pozorováno téměř pravidelné uspořádání atomů v hexagonální struktuře s minimem defektů Obr. 25 - B.

V oblasti bez dislokací je na atomech v první vrstvě patrné uspořádání do řádků, přičemž vždy v jednom řádku atomy splývají dohromady a v druhém se dají navzájem rozlišit. V některých oblastech je patrná hexagonální struktura v uspořádání atomů v první vrstvě CeO_2 . Atomy v druhé vrstvě jsou pravidelně hexagonálně uspořádané. Uspořádanost atomů v druhé vrstvě ukazuje, že atomy zde nejsou ovlivňovány rozdílem mřížkových konstant $\text{CeO}_2 \times \text{Cu}(111)$. Rychlé vyrovnání se s rozdílem mřížkových konstant je předpokladem pro dobrý epitaxní růst systému.

Kapitola 7

Závěr

Diplomová práce byla zaměřena na studium modelového systému $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ pomocí metody STM. V rámci práce byl studován proces růstu modelového systému a vliv teploty substrátu při přípravě systému na jeho výslednou morfologii. Na základě experimentů byl zjištěn postup a nastavení parametrů (depoziční rychlost, teplota) vedoucí k přípravě epitaxních tenkých vrstev CeO_2 na $\text{Cu}(111)$. Zároveň byl charakterizován vliv teploty na výslednou morfologii připravených vzorků a bylo ukázáno, že pomocí kontroly tohoto parametru lze připravit definované vzorky s rozdílnou morfologií povrchu. Příprava vzorků při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ vedla k růstu spojitých a hrubých vrstev s vysokou hustotou schodů. Při teplotě nad $450\text{ }^\circ\text{C}$ systém rostl v podobě hladkých nespojitých otevřených vrstev. Nejlepšího epitaxního růstu bylo docíleno metodou teplotního gradientu, kdy byla teplota vzorku v počáteční fázi depozice na úrovni pokojové teploty a pro zbylou část depozice byl vzorek ohřát na teplotu $450 - 500\text{ }^\circ\text{C}$. Vedle metody teplotního gradientu bylo dosaženo spojitých a hladkých vrstev na povrchu vzorku alternativním způsobem, kdy byl vzorek připravený za teploty $150\text{ }^\circ\text{C}$ po depozici žhán na teplotu $650\text{ }^\circ\text{C}$ a došlo tak k uspořádání systému až po jeho růstu. Kromě růstu vrstev s očekávanou orientací $\text{CeO}_2(111)$ se při teplotě nad $450\text{ }^\circ\text{C}$ na povrchu substrátu objevily vrstvy s orientací určenou jako $\text{CeO}_2(100)$.

Dále byla práce zaměřena na studium detailní struktury připravených vrstev pomocí STM. Na povrchu minimálně prvních tří monovrstev CeO_2 bylo patrné moirè, které vzniklo v důsledku nesouladu mřížových parametrů v prvních vrstvách. V rámci vysoce rozlišeného studia struktury vrstev CeO_2 se podařilo dosáhnout atomárního rozlišení na první a druhé vrstvě CeO_2 a získat tak informace o uspořádání atomů v těchto vrstvách. Atomy ve druhé vrstvě byly uspořádány v pravidelné hexagonální struktuře. Na rozdíl od atomů v první vrstvě uspořádání atomů v druhé vrstvě nebylo ovlivněno rozdílem mřížových parametrů mezi Cu a CeO_2 .

Na vzorcích s definovanou morfologií (hustota schodů, otevřenost povrchu) bude studována reaktivita pomocí metody TDS, XPS a budou použity jako další typové povrchy pro přípravu modelových katalyzátorů Oxid/Kov.

Seznam použité literatury

- [1] Catalysis by ceria and related materials, ed. A. Trovarelli, Imperial College Press (2002) London.
- [2] Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, C. J. Chen, Oxford Univ. Press (1993) Oxford.
- [3] F. Šutara, M. Cabala, L. Sedláček, T. Skála, M. Škoda, V. Matolín, Prince, K.C., Cháb, V., Thin Solid Films 516 (2008) 6120.
- [4] H.-J. Freund, Surf. Sci 601 (2007) 1438.
- [5] J. A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, Science 318 (2007) 1757.
- [6] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 166601.
- [7] A. Beste, D. R. Mullins, S. H. Overbury, R. J. Harrison, Surf. Sci. 602 (2008) 162 - 175.
- [8] Ch. T. Campbell, Ch. H. F. Peden, Science 309 (2005) 713.
- [9] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, Science 309 (2005) 752.
- [10] H.-J. Freund, Surf. Sci 601 (2007) 1438.
- [11] K. Schierbaum, Surf. Sci. 399 (1998) 29 - 38.
- [12] U. Berner, K. Schierbaum, Phys. Rev. B 65 (2002) 235404.
- [13] W. Xiao, Q. Quo, E. G. Wang, Chem Phys. Lett. 368 (2003) 527.
- [14] J. L. Lu, H. J. Gao, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, Surf. Sci. 600 (2006) 5004 - 5010.
- [15] M. Baron, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 6042 - 6049.
- [16] X. Zhao, S. Ma, J. Hrbek, J. A. Rodriguez, Surf. Sci. 601 (2007) 2445 - 2452.
- [17] R. Wrobel, Y. Suchorski, S. Becker, H. Weiss, Surf. Sci. 602 (2008) 436 - 442.
- [18] T. Staudt, Y. Lykhach, L. Hammer, M. A. Schneider, V. Matolín, J. Libuda, Surf. Sci. 603 (2009) 3382 - 3388.
- [19] J. A. Rodríguez, J. Hrbek, Surf. Sci. 604 (2010) 241 - 244.
- [20] G. S. Bales, D. C. Chrzan, Phys. Rev. B 50 (1994) 9.
- [21] J. A. Venables, Surf. Sci. 209/300 (1994) 798 - 817.
- [22] H. Brune, G. S. Bales, J. Jacobsen, C Boragno, K. Kern, Phys. Rev. B 60 (1999) 8.
- [23] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 13.
- [24] T. Michely, M. Kalff, G. Comsa, M. Strobel, K.-H. Heinig, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 4177 - 4185.
- [25] I. Ošřádal, P. Sobotík, sb. Metody analýzy povrchů, ed. L. Frank, J. Král, Academia (2002), 275 - 285.
- [26] Bentham Instruments LTD, <http://www.bentham.co.uk/pdf/F225.pdf> (citováno 26.4.2010).
- [27] I. P. Ibe, P. P. Bey, Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 3570.
- [28] Inchworm, <http://www.npielectronic.com/> (citováno 26.4.2010).
- [29] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, M. Teske, Rev. Sci. Instrum 60 (1989) 1200.
- [30] Bakalářská práce: "Příprava tenkých vrstev CeO₂ a jejich charakterizace metodou rastrovací tunelové mikroskopie (STM)", F. Dvořák, Univerzita Karlova v Praze, 2008.
- [31] SPS - Createc GmbH, <http://www.lt-stm.com/> (citováno 26.4.2010).
- [32] Český metrologický institut, <http://www.cmi.cz/> (citováno 26.4.2010).
- [33] T. Matsumoto, R.A. Bennet, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, M. Bowker, Surf. Sci. 471 (2001) 225 - 245.
- [34] V. Nehasil, K. Mašek, O. Moreau, V. Matolín, Čs. Čas. Fyz. 47 (1997) 261 - 268.

- [35] G. Z. Sauerbray, Physik 155 (1959) 206.
- [36] Ch.-S. Lu, O. Lewis, J. Appl. Phys. 43 (1972) 11.
- [37] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D.M. Eigler, Nature 363 (1993) 524.
- [38] Y. Hasegawa, P. Avouris, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 1071.
- [39] Diplomová práce: "Studium modelových systémů Kov/CeO₂/Cu (111) metodou RHEED", J. Beran, Univerzita Karlova, 2010.
- [40] J. Tersoff, F. K. LeGoues, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 22.
- [41] E.L. Wilson, R. Grau-Crespo, C.L. Pang, G. Cabailh, Q. Chen, J.A. Purton, C.R.A. Catlow, W.A. Brown, N.H.d. Leeuw, G. Thornton, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 109118.