



# **SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

**Természettudományi és Informatikai Kar  
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**

## **Tudományos Diákköri Munka**

**Au és  $\text{TiO}_{1,2}$  ultravékony rétegek kölcsönhatásának  
pásztázó alagútmikroszkópiai vizsgálata**

**KÉSZÍTETTE: Gubó Richárd**

**Vegyész MSc szak**

**TÉMAVEZETŐ: Dr. Berkó András, *tudományos tanácsadó***

**SZTE–MTA Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport**

**Szeged**

**2014**

## Tartalmi összefoglaló

Az oxid–fém határfelületek kulcsfontosságú szerepet töltenek be számos katalitikus, szenzorikai és nanoelektronikai alkalmazások esetében. A jelen munkában egy olyan nanorendszert mutatunk be, ahol  $\text{TiO}_2(110)$  egykristály felületén hordozott Rh nanorészecskék (111) fedőlapját borító ultravékony  $\text{TiO}_{\sim 1,2}$  oxidréteg (w–TiO–UTO) néhány atomi rétegből álló kétdimenziós (2D) Au nanolapkákat vesz körül. Bemutatott eredményeink a redukálható oxidokon ( $\text{TiO}_2$ ) kialakított kétfémes (Rh–Au) katalizátorok termikusan indukált folyamataiba nyújtanak atomi léptékű betekintést pásztázó alagútmikroszkópia (STM) segítségével.

A fentiekben leírt anyagi rendszer kialakítása a következő módon történt: (i) fémgőz leválasztással (PVD) kb. 10 monoréteg ródiumot párologtattunk  $\text{TiO}_2(110)$  hordozóra  $\sim 320$  K-en; (ii) ezt követően a mintát 10 percig hőkezeltük (1050 K), aminek hatására átlagosan  $30 \times 150 \text{ nm}^2$  területű és 20 – 25 atomi réteg vastag Rh nanorészecskék jöttek létre, amelyeknek (111) orientációjú fedőlapja w–TiO–UTO enkapszulációs oxidréteggel dekorálódott [1, 2]; (iii) az így kialakított mintára aranyat párologtattunk (500 K), majd vizsgáltuk a lépcsőzetes hőkezelések hatását 1050 K-ig.

Megállapítottuk, hogy 500 K hőmérsékleten háromdimenziós (2–3 monoréteg) 2–3 nm átmérőjű Au nanorészecskék keletkeznek, amelyek az 500 – 800 K hőmérsékleti tartományban szinterelődnek. Kisenergiájú ionspektroszkópiai (LEIS) mérések szerint az Au jelentős része a Rh(111) lapokhoz kötődik, vagyis a w–TiO–UTO réteg alá diffundál [3]. A kialakult 2D arany nanolapkák 800 – 900 K intervallumban két atomi rétegvastagságot, míg 900 K felett egy atomi vastagságot mutatnak. Ebben a hőmérsékleti tartományban a Rh(111) felülethez  $(1 \times 1)$ , ill.  $(1 \times 2)$  elrendeződésben pszeudomorf módon illeszkedő Au nanokrisztallitok fedőlapján már nem található  $\text{TiO}_{\sim 1,2}$  oxidréteg, vagyis az Au leszorítja az enkapszuliációs oxidréteget a Rh(111) lapról. 1000 K felett az Au fokozatosan deszorbeálódik és helyét ismét a  $\text{TiO}_{\sim 1,2}$  rendezett réteg tölti fel.

### A dolgozatban használt rövidítések

|                                                                                               |                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>SPM</b> ( <u>S</u> canning <u>P</u> robe <u>M</u> icroscopy)                               | Pásztató szondamikroszkópia               |
| <b>STM</b> ( <u>S</u> canning <u>T</u> unneling <u>M</u> icroscopy)                           | Pásztázó alagútmikroszkópia               |
| <b>SNOM</b> ( <u>S</u> canning <u>N</u> earfield <u>O</u> ptical <u>M</u> icroscopy)          | Pásztázó közeltér optikamikroszkópia      |
| <b>AFM</b> ( <u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy)                                 | Atomi-erő mikroszkópia                    |
| <b>PVD</b> ( <u>P</u> hysical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition)                              | Fémgőz leválasztás                        |
| <b>AES</b> ( <u>A</u> uger <u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy)                             | Auger-elektron spektroszkópia             |
| <b>MOMS</b> ( <u>M</u> etal- <u>O</u> xide- <u>M</u> etal <u>S</u> andwich)                   | Fém-Oxid-Fém szendvics                    |
| <b>w-TiO-UTO</b> (“pinwheel” <u>TiO</u> <sub>~1.2</sub> <u>u</u> ltrathin <u>o</u> xide film) | TiO <sub>~1.2</sub> ultravékony oxidfilm  |
| <b>TPD</b> ( <u>T</u> emperature <u>P</u> rogrammed <u>D</u> esorption)                       | Hőmérséklet-programozott deszorpció       |
| <b>SMSI</b> ( <u>S</u> trong <u>M</u> etal- <u>S</u> upport <u>I</u> nteraction)              | Erős fém-hordozó kölcsönhatás             |
| <b>Au-NP</b> ( <u>Au</u> , gold <u>n</u> anoparticle)                                         | Arany nanorészecske                       |
| <b>UHV</b> ( <u>U</u> ltra <u>H</u> igh <u>V</u> acuum, < 10 <sup>-8</sup> Pa)                | Ultranagy vákuum ( < 10 <sup>-8</sup> Pa) |
| <b>XPS</b> ( <u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy)                        | Röntgen-fotoelektron spektroszkópia       |
| <b>LEIS</b> ( <u>L</u> ow- <u>E</u> nergy <u>I</u> on <u>S</u> cattering Spectroscopy)        | Kis energiájú ionszórás spektroszkópia    |

# Tartalom

|                                                                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Bevezetés .....</b>                                                                                                             | <b>5</b>  |
| <b>2. Az elméleti és irodalmi háttér áttekintése .....</b>                                                                            | <b>7</b>  |
| 2.1. A $\text{TiO}_2$ felületanalitikai vonatkozásai.....                                                                             | 7         |
| 2.2. Az oxidfelületekre leválasztott fémek viselkedésének általános jellemzése .....                                                  | 8         |
| 2.3. Ultravékony oxidrétegek előállítása és tulajdonságaik.....                                                                       | 9         |
| 2.4. Fém–oxid–fém szendvics szerkezetek kialakítása és jelentőségük .....                                                             | 11        |
| 2.5. Au (111) felületen létrehozott $\text{TiO}_x$ ultravékony rétegek – inverz katalizátor.....                                      | 13        |
| <b>3. A kísérleti berendezés és az alkalmazott módszerek rövid leírása .....</b>                                                      | <b>14</b> |
| 3.1. Pásztázó alagútmikroszkópia és az alkalmazott UHV – STM berendezés .....                                                         | 16        |
| 3.2. Egyéb alkalmazott módszerek és kísérleti technikák .....                                                                         | 20        |
| 3.2.3. Felülettisztítás $\text{Ar}^+$ bombázással .....                                                                               | 20        |
| 3.2.4. Fém párologtatás és az alkalmazott berendezés .....                                                                            | 20        |
| <b>4. A kísérleti eredmények ismertetése és értékelése .....</b>                                                                      | <b>21</b> |
| 4.1. A $\text{TiO}_2(110)$ és a hordozott Rh nanokristallitok felületének jellemzése .....                                            | 21        |
| 4.2. A w–TiO–UTO rétegre leválasztott Au tanulmányozása .....                                                                         | 24        |
| 4.2.1. Kis mennyiségű arany leválasztása .....                                                                                        | 26        |
| 4.2.2 Au nanolapkák magasságmérése.....                                                                                               | 28        |
| 4.2.3 Nagyobb mennyiségű arany leválasztása .....                                                                                     | 30        |
| 4.2.4. Atomi vastagságú arany rétegek szerkezetének tárgyalása .....                                                                  | 31        |
| 4.3. Rh(111) kristallit – lapkákon hordozott Au és w–TiO–UTO atomi rétegek közötti diffúziós folyamatok összefoglaló jellemzése ..... | 35        |
| <b>5. Összefoglalás .....</b>                                                                                                         | <b>37</b> |
| <b>6. Hivatkozott irodalom.....</b>                                                                                                   | <b>38</b> |
| <b>7. Köszönetnyilvánítás .....</b>                                                                                                   | <b>40</b> |

## 1. Bevezetés

Az oxidok felületére felvitt fém vékonyrétegek vizsgálatának fontossága a széleskörű kémiai, technológiai és elektronikai alkalmazhatóságukból következik. A mikro- és nanoelektronika rohamos fejlődése új igényeket támaszt a már korábban is alkalmazott tranzisztorok, kondenzátorok, memrisztorok és integrált áramkörök vonatkozásában [4]. Teljesítményük növelése azt követeli, hogy ezen eszközök mérete és integrált felépítése a nanoméretű tartományba tolódjék. A katalizátorok előállításában is nagy jelentőségű az oxid-fém rendszer, hiszen szerves reakciók szelektív katalizátoraiként a gyógyszeriparban, az ammónia -, metanol - és egyéb fontos anyagok szintézisében, valamint a környezetvédelmi iparban a káros kipufogógázok szennyezésének csökkentésében az oxidhordozós nemesfém-katalizátorok igen fontos szerepet játszanak [5]. Napjainkban is elengedhetetlen tehát új, nagy hatékonyságú és szelektív katalizátorok kifejlesztése [6]. Ehhez fontos a katalizátorok felületén lejátszódó kémiai reakciók mechanizmusának és atomi léptékű változásainak részletes megértése. A ma alkalmazott katalizátorok igen összetett rendszerek, következésképpen a kapcsolódó részfolyamatok felderítése kevésbé összetett, ún. kétdimenziós (2D) modellkatalizátorok kialakításával és tanulmányozásával érhető el [7].

A múlt század közepén az ultranagy vákuum (UHV) technológia, az elektron- és fotoelektron spektroszkópiák, valamint a század végén kifejlesztett atomszondás mikroszkópiai módszerek (SPM) lehetővé tették a modellkatalizátorok felületének és a rajtuk végbemenő reakciók elemi lépéseinek tanulmányozását [8]. Mindig felmerül persze a kérdés, hogy a modell rendszereken tesztelt felületi reakciók alkalmasak-e az ipari katalitikus eljárások során felmerülő összetett kémiai folyamatok értelmezésére. Napjainkban a legmodernebb felületvizsgálati berendezésekben például a korábban csak UHV körülmények között vizsgált modell rendszerek atmoszférikus nyomásokon is tanulmányozhatók, amivel szimulálhatóak az ipari reakciók nyomási körülményei. Ily módon mind az ún. nyomás „szakadékot” (pressure-gap), mind az anyagi összetettségéből eredő ún. anyagszerkezeti „szakadékot” (material-gap) áthidalhatjuk.

A katalizátorok tulajdonságai jelentősen függenek többek között a hordozó, illetve aktív fém anyagi minőségétől. Az adott fém nedvesítőképességének kulcsfontosságú szerepe van a felületi morfológia kialakulásában. Ez határozza meg ugyanis, hogy a létrehozott fémkristallitok vékony filmként szétterülnek vagy háromdimenziós (3D) nanoszerkezetek alakulnak-e ki. Az SMSI (Strong Metal-Support Interaction) erős fém

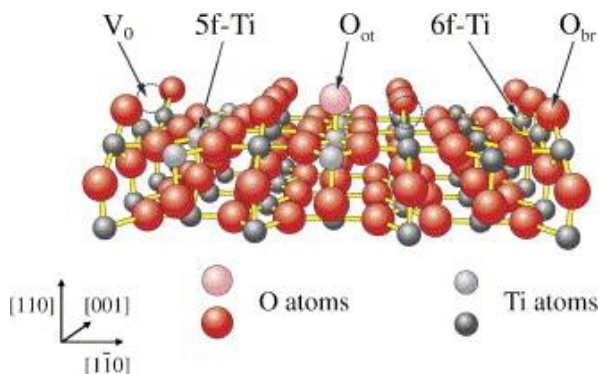
–hordozó kölcsönhatás már hosszú évtizedek óta jól ismert katalitikus jelenség [9, 10], amely alapvetően azzal írható le, hogy az ún. redukálható oxidhordozók felületén növesztett nemesfém nanoklaszterek egy adott hőmérséklet felett jelentős mértékben csökkent vagy teljesen blokkolt képességet mutatnak a  $H_2$ , CO és egyéb reaktánsok adszorpciójában. Ezzel párhuzamosan az adott katalitikus rendszer eredeti katalitikus sajátsága is jelentősen módosul. Az olyan felületvizsgáló elektron-spektroszkópiai módszerek, mint például az Auger–elektron spektroszkópia (AES) és az alacsony energiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS) – melyek a felület legfelső rétegéről képesek kvalitatív és kvantitatív információt szolgáltatni – azt jelezték, hogy SMSI állapotban fémkristallitok teljesen eltűntek a felületről. Ezzel szemben egyéb mikroszkópiai módszerek, köztük a pásztázó alagútmikroszkópiát (STM) alapvetően változatlan mórfológiát mutattak. Mindezen kísérleti eredmények szigorú analizálásával sikerül egyértelműen bebizonyítani, hogy az SMSI jelenség magyarázatát alapvetően a hordó anyagával történő atomi vastagságú dekoráció (enkapszuláció) adja. [11]. Ezen vizsgálatoktól függetlenül, az utóbbi évtizedben az ultravékony oxidfilmek fémfelületeken történő létrehozása (inverz katalizátor modell) és atomi léptékű tanulmányozása ugyancsak nagy hangsúlyt kapott, s erősen összekapcsolódott a dekorációs jelenségek részletes vizsgálatával [12, 13, 14]. Ilyen irányú vizsgálatok már több mint egy évtizede folynak Rh /  $TiO_2(110)$  modell katalizátorokon az SZTE–MTA Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoportban [2, 15, 16,]. Először sikerült kimutatniuk egy ultravékony rendezett dekorációs  $TiO_x$  film (w–TiO–UTO) kialakulását hordozott Rh nanokristallitokon [16].

Munkám célja, hogy a  $TiO_2(110)$  hordozó felületén kialakuló enkapszulációs réteggel borított Rh kristallitokra felvitt Au szerkezeti felépítését, termikus stabilitását vizsgáljam és egy szerkezeti modellt adjak az Au / w–TiO–UTO / Rh szendvics termikusan indukált atomi léptékű tömegtranszport jelenségeiről. Ez a speciális anyagi rendszer egyben modellként szolgál a titán–dioxid hordozós Au–Rh kétfémes katalizátorokon lejátszódó diffúziós folyamatok vizsgálatára és hozzájárul a kapcsolódó felületi reakciók mélyebb megértéséhez is [17].

## 2. Az elméleti és irodalmi háttér áttekintése

### 2.1. A $\text{TiO}_2$ felületanalitikai vonatkozásai

A titán-dioxidot igen széles körben alkalmazzák a heterogén és fotokatalízisben, napelemekben, gázszenzorokban, továbbá fehér pigmentként a festék és kozmetikai



1. ábra

A  $\text{TiO}_2(110)$  felület golyómodellje. 5f-Ti az ötös koordinációjú, 6f-Ti a hatos koordinációjú Ti ionokat reprezentálja.  $\text{O}_{br}$  – híd oxigén,  $\text{V}_o$  – oxigén hiányhely a sorban,  $\text{O}_{ot}$  – a felületen adszorbeált oxigénatom [18].

iparban. A  $\text{TiO}_2$  kristálynak három különböző módosulata ismert: rutil, anatáz és brookit. A rutil és anatáz módosulatok széleskörben elterjedtek és a tudományos vizsgálatok zöme is e formákon történt. A rutil (tetragonális,  $a = b = 4,584 \text{ \AA}$   $c = 2,953 \text{ \AA}$ ) a legstabilabb a módosulatok közül. A rutil  $\text{TiO}_2(110)$  felület szerkezete a 1. ábrán látható. A tömbi szerkezetnek megfelelő ún. (1×1)–es felület laterális elemi cellája 0.296 nm x 0.650 nm méretű, a felület (110)

orientációjú teraszait elválasztó atomi lépcsők magassága 0,296 nm. Amint az 1. ábra mutatja, sorokat képezve két különböző–hatos (6f–Ti) és ötös (5f–Ti)– koordinációjú Ti atomok találhatók a [001] kristálytani irányban. Megjegyezzük, hogy az ötös koordináltságú Ti atomokat láthatjuk az STM felvételeken világos sorokként, ahol a sortávolság 0.65 nm. Az oxigén is kétféle koordináltságban jelenik meg. A fő felületi síkban négyes koordinációval, hasonlóan a tömbi oxigénatomokhoz, illetve a felület síkjából kiemelkedve kettes koordinációban „híd” oxigénként. Ez utóbbi oxigének sorai sötét vonalakként jelennek meg az STM felvételeken, ugyanis az 5f–Ti atomokra az alagutazás valószínűsége nagyobb mint a legkülső oxigénatomokra, annak ellenére, hogy ezen oxigén sorok geometriailag közelebb vannak az leképező tűhöz. A „híd” oxigén hőkezeléssel viszonylag könnyen eltávolítható, s az így létrejött felületi oxigén hiányhely kémiai és fizikailag is jelentősen módosítja az oxidfelület tulajdonságait. A hordozó redukáltabb állapotaiban megjelenik az ún. (1×2)– es ill. (1×n)– es rekonstrukció. Az (1×2) és (1×n) szerkezetekre vonatkozólag széles körben elfogadott

modell szerint redukált állapotú  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  extra vonulatok jönnek létre az  $(1 \times 1)$  felületen a  $[001]$  irányban [11]. Ez a fázisátalakulás (felületi rekonstrukció) oxigén háttérgáz hiányában általában fokozatos és irreverzibilis, 1000 K feletti hőkezelés és  $\text{Ar}^+$  bombázás hatására jön létre. Ezen folyamat során a felület alatti rétegek is fokozatosan redukálódnak.

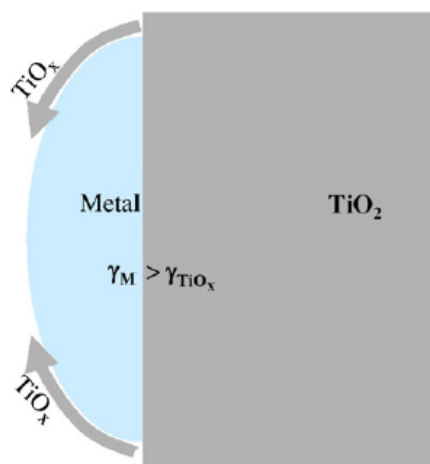
## ***2.2. Az oxidfelületekre leválasztott fémek viselkedésének általános jellemzése***

Átmeneti–ill. nemesfém katalizátorok hordozójaként különböző típusú oxidok használatosak ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), melyek általában kis felületi szabadenergiával rendelkeznek. Azt, hogy egy fém hogyan viselkedik egy adott anyag felületén, több tényező meghatározza meg, például a fém nedvesítő képessége, a fématomok mozgékonyasága, a felületi hibahelyek száma, a felvitt fém mennyisége, a párologtatás sebessége, a hordozó hőmérséklete. A felület szerkezetét és a növekedési kinetika által adott lehetőségeket kihasználva szabályozott módon lehet növesztetni speciális alakú redukált dimenziójú alakzatokat (nanodrótokat, nanolapkákat, nanoamőbákat stb.) [19]. Ahhoz, hogy megértsük a fém párologtatással a szubsztrát felületen létrehozott fémek szerkezetét, meg kell ismerkednünk a kiépülésüket leíró modellekkel. A Volmer–Weber növekedésnél az adatom–adatomi kölcsönhatás sokkal erősebb, mint az adatom–felületi atomok közti kölcsönhatás, s ennek következtében a felületen 3D-os szigetek (nanoklaszterek) keletkeznek. A Frank–van der Merwe növekedésnél az adatomi atomok a felületi atomokkal erősebb kölcsönhatásban vannak, ezért preferáltan teljesen sima atomi rétegek (növekedés rétegről rétegre) alakulnak ki a felületen. Ez utóbbi egy 2D-os növekedést jelent, ahol először egy teljes film alakul ki, s majd csak ezután kezdődik meg a következő réteg kiépülése. A Stranski–Krastanov mechanizmus átmenetet jelent a rétegről rétegre és a 3D-os növekedése között, s általában egy kritikus rétegvastagság elérésénél kezdődik a 2D→3D váltás, amely függ a felületi energiáktól és a rácsparaméterektől. Amennyiben ezeket a rendszereket hőkezeljük, a mobilitási hőmérsékletnél beindulnak a szinterelődési folyamatok. Az említett hőmérsékleti intervallum a fémek olvadás pontja alatt van. Ebből kifolyólag szilárdfázisokról beszélünk, bár a részecskék migrációját egy folyékony felületi rétegen lebegő fázisként is elképzelhetjük. A szinterelődés mechanizmusai a következők lehetnek: (i) a kristallitok migrációja és összeolvadása; (ii) a kisebb kristallitok atomjainak

emissziója, melyet a nagyobb méretű, termodinamikailag stabilabb klaszterek befognak (Ostwald-érés); (iii) a két előző mechanizmus kombinációja [19, 20].

### 2.3. Ultravékony oxidrétegek előállítása és tulajdonságai

Az 1900-as évek közepe táján figyeltek fel először bizonyos oxidhordozókon (pl. titán-dioxid) lévő fémklasztrok hidrogén, szénmonoxid, és nitrogén-monoxid irányában mutatott adszorpciós-képesség csökkenésére esetleg teljes eltűnésére egy



2. ábra

Modell a dekorációs (SMSI) oxidréteg kiépülésére [21].

bizonyos hőmérséklet felett végzett hőkezelés hatására [10]. Először tisztán elektronikus okokra gyanakodtak, s meghonosodott a köztudatban az erős fém-hordozó kölcsönhatás (SMSI) fogalma [9]. Ezen érdekes viselkedés értelmezéséhez dolgozták ki többek között az inverz katalizátor modellt, ill. az enkapszulációs (beburkolódás) modellt. Ma már tudjuk, hogy az SMSI létrejöttét elektronikus és morfológiai tényezők egyaránt meghatározzák. Az elektronikus okok közé tartozik a fém nanorészecskék elektronszerkezetében bekövetkező perturbáció, amelyet az oxidhordozó és a fémklasztrok közti töltésátvitel okoz. Ez a töltésátvitel erős elektromos teret hoz létre, amely

befolyásolja a diffúzió kinetikáját [21].

A morfológiai ok a fémklaszter beburkolódása a hordozó ultravékony oxidrétegével (anyag transzport), ezt nevezzük enkapszulációs, dekorációs modellnek. Ezt a modellt láthatjuk a 2. ábrán. Az enkapszuláció hajtóereje a fémklaszter felületi szabadenergiájának csökkenése. Olyan rendszereknél figyelhető meg, ahol a hordozott fém felületi szabadenergiája igen nagy, míg a hordozó oxid felületi szabadenergiája kicsi. Ez a megközelítés magyarázza, hogy például a Rh, Pt, Pd, Fe miért hajlamos dekorálódni oxidréteggel, míg az Au, Ag, Cu, melyeknek kicsi a felületi szabadenergiája nem mutatnak dekorációs jelenséget. Ugyanez az elv érvényes az oxidokra is. A  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  kis felületi szabadenergiával rendelkeznek, náluk preferált a dekorációs réteg létrehozása. A fém – oxid határfelületeken végbenő reakció típusok a következők [21]:

(i) Redox reakciók: akkor fordul elő, amikor a fémréteg oxidálódik, a szubsztát pedig redukálódik. Ez a leggyakrabban előforduló reakciótípus a fém/oxid határrétegeknél, amelyet az oxigén transzport okoz, pl. Nb/TiO<sub>2</sub>.

(ii) Ötvözet képzés: néhány határfelület esetén, stabil kétfémes ötvözet kialakulását illetve reaktív fém párologtatásnál ún. szendvics rétegek képződését figyelték meg. Ezek az ötvözetek a relatíve nagy felületi szabadenergiával rendelkező oxidok esetében jöttek létre. Az ötvöződés a szubsztát kationjainak extrakciójával, majd a fémrétegbe történő beépülésével magyarázható.

(iii) Enkapszuláció: anyagtranszportot jelent a szubsztát irányából a fémklaszterek felületére. Szükséges feltétele a tömbi kationok, ill. anionok határfelületre való diffúziója. A dekoráció az a speciális határfelületi folyamat, melyben a hordozott fémklaszterek fizikailag beborítódnak a hordozó redukáltabb oxidrétegével.

(iv) Interdiffúzió, amikor mindkét irányban létrejön diffúzió: fém diffundálhat az oxidhordozóba, illetve a hordozó atomjai diffundálhatnak a fémklaszterekbe.

Dekorációs oxidrétegek létrehozására, több technika is létezik. Ismertetnék a gyakorlatban igen elterjedt két módszert, melyet a fent említett rendszerek előállításánál alkalmaznak. Az első esetben, amelyet a jelen munkában mi is használtunk, könnyen redukálható oxidokra fémeket párologtatnak, majd termikus kezeléssel létrehozzák az önszerveződő ultravékony réteggel beburkolódott fém–nanorészecskéket. Az így létrehozott ultravékony rétegeket pár perces 0,5 keV-os lágy argon–ion bombázással el lehet távolítani. Korábban már bizonyították, hogy a Rh/TiO<sub>2</sub>(110) rendszer esetén a kristallitok felületéről eltávolított ultravékony TiO<sub>x</sub> réteget (w–TiO–UTO), 5 perces 1050K hőmérsékleten végzett hőkezeléssel reprodukálhatóan ismét létre lehet hozni [1]. A második esetben fémegykristály felületekre oxigén háttérgázban reaktív fém párologtatással történik meg a epitaxiálisan a réteg kialakítása (inverz katalizátor) [13]. Az enkapszulációs rétegek szerkezete nagyban függ a hordozó és a fém anyagától. Az irodalomban számos példát találunk a dekorációs rétegek szerkezetének, létrehozásának, szimmetria tulajdonságainak vizsgálatára. Az ultravékony oxidrétegek formájukat tekintve igen változatosak lehetnek (cikk–cakk, szélkerék, kocsikerék, stb). A rétegek periodicitása (felületi szuper cella) és alakja általában egy ún. „moiré” szerkezethez rendelhető. Ez a szerkezet abban az esetben alakul ki, ha két különböző rácsállandójú rácsot egymásra helyezünk, s így a két rács „interferencia képét” kapjuk meg. Mint kiderült, ezeket a szerkezeteket sokszor nem magyarázhatjuk csupán a két

különböző rács egymásra épülésével, hanem az oxigénatomok inhomogén és periodikus felületi eloszlása alapvetően hozzájárul ezen érdekes felületi „motívumok” kialakulásához [22].

Az utóbbi években nagy hangsúlyt fektettek e rétegek különböző hordozókon történő széleskörű jellemzésére, és a dekorációs folyamat elemi lépéseinek leírására. A legjobban felderített, reaktív fém párologtatással létrehozott önkorlátozó dekorációs oxidréteget a Pt/TiO<sub>2</sub> rendszerek esetében vizsgálták [11, 22, 23, 24, 25, 26]. A redukálható oxidokon növesztett klaszterek beburkolódását TiO<sub>2</sub> hordozón vizsgálták már Pd [27, 28], Pt [29] és Rh [2, 1] fémek esetében.

Az ultravékony oxidfilmeket elektromos szempontból poláris és nem poláris csoportokba sorolhatjuk [12, 30]. Polárisnak tekinthetők azok a rétegek, amelyek negatív–pozitív töltéspárt (dipólus) mutatnak a felület síkjára merőlegesen. Az ilyen poláris rétegek közé tartozik az általunk vizsgált hexagonális „kocsikerék” TiO<sub>1+x</sub> összetételű szerkezet is, ahol a felület legkülső rétegében az oxigének képviselik a negatív pólust. Ezek többnyire kettősrétegek. A nem poláris filmek, kifelé semleges tulajdonságokat mutatnak, melyek általában hármassrétegek. Igen érdekes, hogy ezek az O–M–O (oxigén–fém–oxigén) összetételű filmek stabilak és képesek tökéletesen kétdimenziós szerkezetet mutatni. Megemlítjük, hogy napjainkban nagy figyelem irányul a kovalens kötésű grafénra, amely valójában egy atomi vastagságú, hármass koordinációjú szénatomokból álló, hexagonális szimmetriájú réteg [31]. Érdekessége, hogy 2D-os nanostrukturált hálóként „lehántva” a felületről, önálló módon, „lepel” – szerűen is képes stabil maradni. Hasonló tulajdonságokat figyeltek meg legújabban a MoS<sub>2</sub> monoréteg esetében is [32].

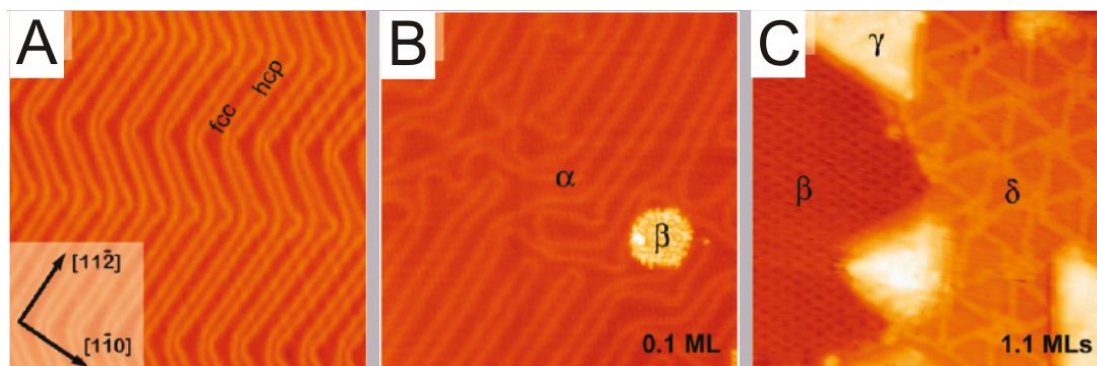
#### ***2.4. Fém–oxid–fém szendvics szerkezetek kialakítása és jelentőségük***

Az ultravékony oxidfilmekre leválasztott fémek adszorpcióját nagyban befolyásolja az adott oxidréteg vastagsága és szerkezete. Amennyiben az adott oxidréteg 5–10 atomi monoréteg (MR) vastagságú, a leválasztott fémek adszorpciója leírható a hasonló tömbi hordozókon történő megkötődés mechanizmusával. Az oxidrétegen való első adszorpciós STM vizsgálatokat, mélyhőmérsékleten végezték 3 MR vastag MgO/Ag(111) rendszeren kis mennyiségű Au leválasztásával. Megfigyelték, hogy ugyanazon kis borítottságnál a tömbi hordozó felületén jelentős mértékben kétdimenziós arany aggregátum keletkezik, míg ultravékony oxidrétegen csak különálló

atomi (0D) megkötődés volt észlelhető. Megállapították, hogy az Au – atomok kvázi-hexagonális egyenletes szeparációját az oxidfilmen keresztüli töltés „felszívással” kialakult negatívan töltött aranyatomok önszerveződése eredményezi. A semleges töltésű palládiumatomok viszont önrendeződés nélkül, véletlenszerűen kötődtek meg ugyanezen a rétegen [33]. Következésképp az adatok és a réteg töltése (Coulomb kölcsönhatás) befolyással bír az megkötődés folyamatára. Poláris oxid rétegen FeO\ Pt(111) szintén vizsgálták aranyatomok adszorpcióját. Az aranyatomok ezen a poláris rétegen szintén önszerveződve kötődtek meg, de ebben az esetben egyértelműen a réteg polaritásához rendelték az önszerveződési folyamatot. A réteg legpolárosabb elemeiként a hcp doméneket azonosították, ahol az Au-atomok megkötődnek. Létezik azonban egy még gyakoribb mechanizmus is a nanostruktúrált ultravékonyrétegre adszorbeáltatott fémek periodikus önszerveződésének hátterében. A legstabilabb kötőhelyeket ezeknél a vékonyrétegeknél a kiépülésükkor kialakuló hibahelyek adják. Ezek a hibahelyek (periodikusan hiányzó kationok vagy periodikus eloszlásban elhelyezkedő anionok) nagy valószínűséggel a fémszubsztrát rácsa és az oxidréteg rácsa közti elfordulás ill. torzulás hozza létre [26]. Ezek a hibahelyek mintegy „átjárót” biztosítanak az adatok és a réteg alatt fekvő fém között. Az első ilyen adszorpciós kutatásokat,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (111) hordozón végezték, ahol az alumínium oxidréteget, a szubsztrát oxigén háttérgázban történő termikus kezelésével hozták létre [30]. Lyukak által irányított megkötődést figyeltek meg a felületen. Ezen ún. templát effektust szobahőmérsékleten deponált Cu, Pd és Au-Pd esetében érték el. A további vizsgálatok azt mutatták, hogy a nemesgázzal történő bombázás ill. UHV-ban történő hőkezelés még több hibahelyet hoz létre az ultravékony oxidrétegekben. Ilyenek az oxigén hiányhelyek, ponthibák és vonal diszlokációk. Az így létrehozott hibahelyekkel is elérhető önszerveződő megkötődés. Amennyiben több fémeket párologtatunk (~1MR) az oxidréteggel burkolt fém klaszterekre, 3D-os szigetek illetve dendrit alakú struktúrák létrejöttét figyelhetjük meg. A rétegen megkötődött nagy kiterjedésű 2D-os struktúrák felületi szabadenergiájuktól függően, szintén beburkolódhatnak az adott oxidréteggel [24, 30, 34, 35, 36].

### 2.5. Au (111) felületen létrehozott $\text{TiO}_x$ ultravékony rétegek–inverz katalizátor

Ebben a fejezetben Wu és munkatársai által végzett munka eredményeit szeretném bemutatni, amelyek szorosan kapcsolódnak az általunk is vizsgált anyagi rendszerhez [37]. Ti fémgőzt választottak le „halszálka” (herringbone) rekonstruált Au (111) felületre szobahőmérsékleten, amelyet fokozatosan 30 percen keresztül  $10^{-6}$  Pa oxigén háttérben oxidáltak 600 °C hőmérsékleten. A Ti felületi borítottságától függően különböző típusú epitaxiális struktúrát tudtak létrehozni. Az első egy hexagonális méhsejt mintázatú, míg a második egy ún. „szélkerék” vagy „kocsikerék” szerkezetet mutatott. Az első monoréteg teljes mértékben nedvesítette a felületet, míg a második réteg növekedése háromszög alakú szigetek összenövésével ment végbe. A 3. ábrán a fenti dolgozatból kimásolt képeket láthatunk, amely a Ti felületi borítottságának függvényében mutatja az említett szerkezeteket. A szerzők jelölései: ( $\alpha$ )–rekonstruált Au (111) felület, ( $\beta$ ) hexagonális  $\text{TiO}_x$  méhsejt szerkezet, ( $\gamma$ )– $\text{TiO}_x$  háromszögsziget, ( $\delta$ ) –  $\text{TiO}_x$  szélkerék struktúra. A 3. ábra (A) felvételén Au (111) felületet láthatjuk egy  $75 \times 75 \text{ nm}^2$  nagyságú STM képen. A nem rekonstruált Au (111) teraszok hexagonális



3. ábra

*Au (111) felületen létrehozott  $\text{TiO}_x$  vékony rétegek. (A) Au (111) felület halszálka szerkezete az fcc és hcp domének illetve a fontosabb kristálytani irányok bejelölésével; (B) 0,1 ML Ti leválasztása és oxidációja  $1 \cdot 10^{-6}$  Pa nyomáson  $\text{O}_2$  háttérgázban (méhsejt szerkezet– $\beta$ ); (C) 1,1 ML Ti leválasztás és oxidáció eredménye a felületet teljesen borító méhsejt– $\beta$ ,– háromszög– $\gamma$ , és szélkerék– $\delta$  típusú  $\text{TiO}_x$  ultravékony oxidrétegek [37].*

rácsot mutatnának, ugyanis az arany laponcentrált köbös (fcc) kristály, viszont a rekonstruált Au (111) felület páros sorok komplex szerkezetét mutatja (halszálka mintázat). Az STM felvételeken a világos sorok a zártabb hcp és a nyitottabb fcc

szerkezetek egymásra épülése során kialakuló határvonalak. A jellemző páros sorok alkotta periodikus szerkezet elemi cellája (szupercella)  $(22 \times \sqrt{3})$  méretű, amelyek az [112] irányban futnak. A felület általában különböző doméneket tartalmaz, amelyek létrehozzák a halszálla szerkezetet, amely jól látható a 3. ábra (A) felvételén. Ugyanezen ábra (B) képe a 0,1 MR Ti párologtatását és oxigénben való fűtését követően kialakuló szerkezetet mutatja, ahol  $\text{TiO}_x$  szigetként azonosíthatjuk a világos körlap alakú szerkezetet (a kép jobb középső része). A  $\text{TiO}_x$  sziget hexagonális méhsejt szerkezetű. Az oxidréteg szignifikáns kölcsönhatásba lép a hordozóval, mely egy jól kivehető torzulást indukál a rekonstruált Au (111) sorokban. A 3. ábra (C) képén egy 1,1 ML Ti leválasztását és a minta oxigénben történt fűtését követően kialakuló állapotot láthatunk. A felületen a három eltérő – méhsejt, szélkerék és háromszögsziget – szerkezet látható egymás mellett. A szélkerék (kocsikerék) mintázat az arany felületen növekedett. Ezek a vizsgálatok azt bizonyítják, hogy az Au felületre megfelelő koncentrációban felvitt Ti réteg oxidásával az Au(111) felületen is kialakítható egy stabil kétdimenziós periodikus ultravékony  $\text{TiO}_x$  film. Fontos ezt a tényt figyelembe vennünk az általunk bemutatott eredmények értelmezésében (lásd lejjebb), ahol azt fogjuk látni, hogy a Rh(111) felületet borító ultravékony Au film ellenáll a  $\text{TiO}_x$  rétegekkel történő enkapszulációnak, sőt képes azt leszorítani a Rh nanokristallitok felületéről.

### 3. A kísérleti berendezés és az alkalmazott módszerek rövid leírása

A vizsgálatainkban alkalmazott komplex UHV–STM berendezés képe az 4. ábrán látható. A szükséges ultranagy vákuumot a vákuumtechnikában jól ismert három szivattyú segítségével hozzuk létre, melyek technikailag több lépcsőben történik. A rotációs szivattyú (TRIVAC D 2,5 E) segítségével, amely forgó mozgást végző elemeket tartalmaz (kiszorításos elven üzemel) és atmoszférikus nyomásról is indítható, létrehozunk egy csökkentett nyomású térrészt, elővákuumot (kb.  $10^{-1}$  mbar). Ezen a nyomáson már bekapcsolhatjuk a turbomolekuláris szivattyút (TURBOTRONIC–NT–10). Ezen szivattyú–működését tekintve–olyan, mint egy nagyon sok forgó lapátot tartalmazó ultracentrifuga sebességű ventillátor, amellyel, a gázrészecskékkal történő ütközés során impulzust lehet átadni. A turbomolekuláris szivattyú által elérhető maximális vákuum  $10^{-8}$  mbar, míg az elővákuumot létrehozó rotációs szivattyú maximálisan  $10^{-3}$  mbar értéket képes elérni. A gázok elvezetése a rotációs szivattyú

kimenetén történik. A tényleges UHV-t egy iongetter szivattyúval (Varian) biztosítjuk, amely hideg csúcskiszülések (5–6 keV) révén képes a gázmolekulákat (atomokat) ionizálni, a képződő ionokat egy titán felületbe ütköztetni és Ti tömb mélyebb rétegeiben csapdázni. Az ily módon elérhető  $10^{-10}$  mbar nagyságrendű nyomás a kívánt ultranagy vákuum tartományba esik. Az iongetter nagy előnye, hogy működés közben nem kelt rezgéseket, ezért a rezgésmentes környezetet igénylő STM mérések folyamán is bekapcsolva maradhat. A vákuumkamra falai rozsdamentes, nyomásbíró krómacélból készültek, s az egyes szerkezeti komponensek érintkezésénél a tökéletes tömítést a rézgyűrűkbe bemetsző, vágóperemmel létrehozott acélrészek összecsavarozása biztosítja. A nyomásmérés Piráni vákuummérővel történik, ahol a benne található vékony platina drót ellenállásának változását mérve hitelesíthető az aktuális nyomásérték. A főkamrát az elővákuum kamrától – amely az iongetter indításához szükséges elővákuum létrehozására szolgál – egy viton gyűrűvel ellátott szelep választja el. A főkamrát egy kapuszeleppel választhatjuk le egy ún. reakciókamrától (4. ábra, bal oldal), ahol kémiai reakciókat követhetünk nagyobb nyomásokon. A 4. ábra jobb oldalán látható főkamrában található az STM mérőfej, az AES spektrométer, a tömegspektrométer (MS), az  $\text{Ar}^+$ –ionágyú, a fém párologtató és a központi manipulátor. Fontos megjegyezni, hogy az STM-mel történő leképezés igen érzékeny a zajokra illetve a mechanikailag keltett rezgésekre. Az ilyen esetek kiküszöbölésére szolgál a négy pneumatikusan visszaszabályozott rezgéscsillapító láb (Melles Griot). Az STM mérőfej belső zajcsökkentésére egy viton–acéllap lamella-sorozat szolgál.

### 3.1. Pásztázó alagútmikroszkópia és az alkalmazott UHV – STM berendezés

Az STM a pásztázó atomszondás mikroszkópok családjába tartozik. A módszert G. Bining és H. Rohrer alkotta meg a XX. század végén (1982). Az új mikroszkóp hatalmas áttörést jelentett a nanométer nagyságú felületi struktúrák vizsgálatában, s a



4. ábra

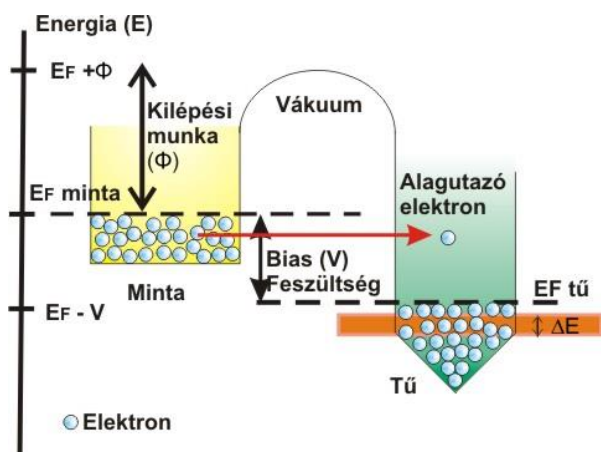
*Az alkalmazott UHV-STM berendezés. Bal oldalon a különböző technikáknál használatos tápegységek és elektronika, középen az UHV kamra és tartozékai, jobb oldalon a vezérlő elektronika látható.*

felfedezést már 1986-ban fizikai Nobel-díjjal jutalmazták. A mikro- és nanoelektronika kialakulásával és fejlődésével párhuzamosan a pásztázó atomszondás vizsgálati módszerek elterjedése és további fejlesztése is rohamos léptekkel haladt előre ebben az időszakban.

A felületet vizsgáló szonda és a tanulmányozott minta közti kölcsönhatás szerint, beszélhetünk AFM-ről (atomi-erő) és STM-ről (alagútáram).

Ebbe a családba tartozik a (SNOM/NSOM) pásztázó közeltér optikai mikroszkóp is. Az SNOM esetén a leképező szonda egy vékonyított optikai szál. Az AFM szondája egy igen hegyes tű, amely egy kinyúló tartószerkezeten helyezkedik el. A tű készülhet fém, ill. félvezető anyagból egyaránt. A tű és minta között, (amennyiben azok pár tized nanométernyire találhatóak egymástól) fellépő erőt mérjük. A kölcsönhatás következtében a tartószerkezet a Hook-törvénynek megfelelően deformálódik, s ezt a deformációt a tartószerkezeten reflektálódott lézerefény elmozdulása segítségével tudjuk mérni. Az AFM módszer egyaránt alkalmas szigetelők és vezetők vizsgálatára. Ezzel ellentétben, az STM esetében elektromos áram folyik a tű és a minta között, s így ez utóbbi módszer főként félvezető és vezető anyagok vizsgálatára alkalmas. A 10–20 nm görbületi sugarú hegyes tűt-melynek csúcsán ideálisan egyetlen atom található–tizednanométeres pontossággal pozicionálják a felülethez. A kvantummechanika törvényeinek megfelelően kialakuló alagútáram nagyságában a szonda csúcsán lévő

atomok járuléka lesz a domináns tényező. A pozicionálás piezoelektromos kristályok segítségével történik. A szondáról érkező jelet, számítógép dolgozza fel, amelyet mi a felület részletének képeként láthatunk. A felület síkját az x, y koordinátasík adja, míg magasságát a z koordináták. Az STM elvi alapját az elektronok alagutazása adja a



**5. ábra**

*Az elektron– alagutazás sematikus modellje negatív minta–tű feszültségnél, ahol  $E_F$ –Fermi szint,  $\Phi$ – kilépési munka,  $E$ –energia,  $\Delta E$ –állapotsűrűség egy adott energia értéknél [38].*

felület és a már említett igen hegyes tű között. A múlt század elején De Broglie általánosította az Einstein által felvetett fény kettős természetét a mikrorészecskék világára. Ez az elmélet kimondja, hogy az elemi részecskék tömegüknek megfelelő hullámtulajdonsággal is rendelkezhetnek. Az elektron véges valószínűséggel tartózkodhat a tiltott tartományokban is, amely azt jelenti, hogy képes legyőzni a potenciálgátat az ún. kvantummechanikai alagutazás segítségével. A felületi elektronok felhője nem teljesen zárt, vákuumban

ez a hatás elektromos dipól–réteget okoz, amely hozzájárul a kilépési munkához. Amikor az egy nanométer nagyságrendű görbületi sugarú hegyes tű néhány tized nanométer ( $10^{-10}$  m) távolságra megközelíti a felületet, az elektronfelhők–elektronok hullámfüggvényei– átfednek a tű és a minta között. Az alagútáram nagysága (az alagutazás valószínűsége) a potenciálgát hosszának és magasságának csökkentésével exponenciálisan növekszik. Ahhoz, hogy megértsük az alagútáramot, beszélnünk kell az állapot sűrűségről (density of states). Az elektronok az izolált atomban, ill. a fémekben meghatározott diszkrét energia–szinteken tartózkodnak adott valószínűséggel. Az energiaszintek átlapolódnak és nem beszélhetünk többé egyes elektronok energiaszint szerinti jellemzéséről: sűrűségfükcionál–elmélet (megjegyzendő: az elektronok a Pauli–elv szerint épülnek ki). Ezért egy adott energia tartományban nézzük meg a lehetséges betöltött állapotok számát. Az állapotsűrűség egyenlő az  $\Delta E$  energiatartományban lévő elektronok száma osztva a teljes energiával ( $E$ ). A Fermi szint a legfelső betöltött szintet jelenti ( $E_F$ ). Az elektronok ugyanezen elvek alapján találhatóak a tű és a minta felületén. Ahhoz, hogy elektron hagyhassa el a felületet,

energiát kell befektetni, ahogyan azt a 5. ábra is szemlélteti. Mindaddig, míg a minta és a tű azonos potenciál értéken található, addig a Fermi szintjük is azonos „magasságban” van, ezért egyik helyen (minta, tű) sem található az alagutazáshoz szükséges szabad pálya. Könnyen belátható miért kell alkalmaznunk feszültséget a minta és a tű között. A feszültség megemeli, a minta vagy a tű Fermi szintjét ezzel biztosítja az üres és a betöltött elektronpályák közti átugrást, vagyis az alagútáram kialakulását. Ha az alagútáram a felületről a tű irányába folyik (a felület negatív potenciálon van), akkor az alagutazás a minta betöltött és a tű betöltetlen elektronállapotai közt jön létre. Amennyiben a tű kap negatív feszültséget (a minta pozitív) az elektromos áram folyásának iránya a minta irányban történik és a tű betöltött, a minta betöltetlen elektronállapotai biztosítják az alagutazás feltételeit [38].

Az STM egyik leglényegesebb része a felület feltérképezésére szolgáló érzékelő szenzor, amelyet általában W-ból vagy Pt–Ir ötvözetből elektrokémiai maratással készítenek 10–20 nm alatti görbületi sugárral. Wolfram tűt 10 %-os KOH oldatban történő közel 1 órás egyenáramú maratással hozhatunk létre. A Pt–Ir (20–80 %) leképező tűket váltóárammal készítjük, az alkalmazott elektrolit  $\text{CaCl}_2$ , sósav és aceton elegye. Az így elkészített tűt a gyárilag előkészített három egymásra merőleges (x, y, z) pozicionáló piezoelektromos kristályhoz rögzítettük. A piezoelektromos kristályok vagy kerámiák olyan anyagok, amelyekben elektromos feszültség hatására nanoméretű alakváltozás jön létre a hossz tengelyük mentén. A piezoelektromos kristályokra adott feszültség hatására a csatlakoztatott szonda a koordináta rendszer három irányában történő kitérése az atomi leképezést biztosítja, amelyet a vezérlő elektronika szabályoz. A mintánkat a tűvel a fejen található két mikrométer csavarra–durva: vertikális, finom: tangenciális közelítés, távolítás–kézzel mechanikailag vagyunk képesek megközelíteni. A leképező szonda közelítése a minta irányában nyomon követhető az STM fejbe beépített optikai mikroszkóp segítségével, mellyel negyvenszeres nagyítás érhető el. A végső megközelítés elektronikai kontroll mellett végezzük, periodikusan tesztelve az alagútáramot. Végül a felülettől pár nanométernyire érzékelhető a minta és a tű között folyó áram, amelyet egy kijelzőn láthatunk. Megjegyezzük, hogy modernebb készülékek esetében a minta–megközelítés teljesen automatikus. Az STM számítógépes programjának segítségével képesek vagyunk negatív visszacsatolással a felület domborzati leképezésére, a lokalizált elektronállapotok letapogatására és atomi felbontás elérésére.

A  $\text{TiO}_2$  hordozón végzett kísérleteknél az átlagosan használt leképezési feszültség +1,5 V, míg a tűn átfolyó áram értéke 0,1 nA volt. A leképezési paraméterek tekintetében a két féle anyagból készült tű esetében nem tapasztaltunk nagy különbséget. Ugyanakkor a szonda-tű végének aktiválása, a megfelelő atomi csúcs létrehozása feszültség (5–10 V) impulzusokkal, a Pt–Ir tű esetében kisebb nehézséget okozott, ugyanakkor jelentősebb sérüléseket okozott a mintán. Lényegében azonban, hasonló atomi felbontás volt elérhető mindkét tű esetében.

A pásztázó alagútmikroszkóp háromféle üzemmódban képes működni: konstans áramú, konstans magasságú és spektroszkópia üzemmódban. Konstans áram módban az alagútáramot tartjuk állandó értéken, oly módon, hogy az elektronika negatív visszacsatolás révén változtatja a tű és a minta közötti távolságot. Ahhoz, hogy kiváló felbontást tudjunk elérni, a leképezési időt hozzá kell igazítani a képmérethez. Állandó magasságú üzemmódban a Z piezora adott feszültséget tartjuk konstans értéken, így annak magassága nem változik, viszont az alagútáram változik a leképezett terület magasságának változása miatt, így hordozza a morfológiai, ill. elektronikai információt. A most említett mérési módszernél előfeltétel a kis felületi korrugáció (a legmagasabb és legmélyebb pont közötti távolság), mert különben a tű beleütközne a felületbe. Ezt a módszert használjuk az atomi felbontáshoz, illetve a dekorációs–periodicitást tartalmazó – mintázatok leképezéséhez. Spektroszkópiai üzemmódban (STS) egy adott pontban állandó magasságnál mérjük az áram változását a feszültség változásának függvényében (I–U spektrumot kapunk). Az áramerősség/feszültség karakterisztika a lokális elektronszerkezetre jellemző. A spektrum alakjából következtethetünk az anyag szigetelő, félvezető és fémes vezető jellegére. Ha a spektrum egy egyenes (meredeksége nem nulla) akkor az ohmikus ellenállás vezető sajátságára utal. Amennyiben a spektrum egy zérus meredekségű horizontális szakaszt tartalmaz, akkor szigetelő vagy félvezető sajátságára gyanakodhatunk. A szakasz hossza a tiltott sáv értékét adja meg. Az alkalmazott készülékünk esetében a felületről készíthető maximális képméret  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  és az adott képméretben maximálisan  $256 \times 256$  képpontot tudunk rögzíteni. Egy adott felületről reprezentatív mérés sorozatot a minta több szegmesére történő leszállással és ezt követő leképezéssel érjük el.

A vizsgálataink tárgyát képező  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  méretű  $\text{TiO}_2$  (110) mintánkat oxidragasztó segítségével ragasztottuk a mintatartóba, amely magában foglalja a megfelelő módon kialakított Ta fűtőszálat és a hőmérséklet mérését szolgáló chromel–alumel termoelemet. A mintatartó alsó része rézből készült és két lyukat tartalmaz,

amely a transferrúd villáinak behelyezésére szolgál, így válik a minta hordozhatóvá az STM mérőfej és a vákuumrendszer X–Y–Z manipulátora között. A mintatartó felső henger alakú része hőálló, elektromos tulajdonságait tekintve szigetelő kerámiából készült. Hőkezelés, felülettisztítás, fém párologtatás és adszorpciós reakciók vizsgálatához az UHV kamra belsejében található központi manipulátorba helyezhetjük a mintát.

### **3.2. Egyéb alkalmazott módszerek és kísérleti technikák**

#### **3.2.3. Felülettisztítás $\text{Ar}^+$ bombázással**

A kísérleti munkánk során a kis energiájú (0.3–3 keV)  $\text{Ar}^+$  bombázást alkalmaztunk a felület morfológiájának, kémiai összetételének, ill. oxidációs állapotának módosítására. A becsapódó ionok azért képesek redukálni egy oxid felületét, mert nagyobb a valószínűsége annak, hogy a becsapódó ionok az oxigénatomokat ütik ki az oxidrácsból, mint a fémionokat. Ennek oka az, hogy az oxigénnek és az argonnak közeli a tömegszáma. A módszernek a felületi szennyezők eltávolításában is fontos szerepe van. Esetünkben az ion energiát annak megfelelően változtattuk, hogy csupán a fém–nanokrisztallitokat borító ultravékony oxid réteg eltávolítása (0.5 keV), vagy a teljes, a hordozott krisztallitokat is tartalmazó vastagabb réteg eltávolítása (1.5 keV) volt a cél. Argon-ion forrásként  $\text{Ar}^+$  ágyút (PSP, ISIS–3000) használunk, melynél finoman nyitható szelepen keresztül engedjük be az Ar gázt az ion ágyú puffertérébe, amelyben egy izzítható filament található. A filament izzításával emittált elektronok biztosítják az Ar atomok ionizációját. Az ionizálódott nemesgáz ionok egy gyorsító és fókuszáló elektróda-rendszeren keresztül hagyják el az ágyút. Az ionsugár létrejötte szabad szemmel is látható, a gerjesztett argon ionok fókuszált sugarának derengő mélykék színe van. Az általunk használt berendezéssel a mintán elérhető ion-áram sűrűség kb.  $10\text{--}20 \text{ nA/cm}^2$ .

#### **3.2.4. Fém párologtatás és az alkalmazott berendezés**

Az általunk használt fém párologtatót (Oxford, Mini e–Beam, EGN4) speciálisan UHV rendszerekben történő működtetésre készítették.  $10^{-7}$  mbar nyomás alatt már működik, de megfelelően tiszta fémrétegek felviteléhez legalább  $10^{-9}$  mbar nyomásnak kell lenni párologtatás közben. A berendezés alkalmas magasabb és alacsonyabb olvadáspontú fémek kontrollált párologtatására is, kb. 0.05–5 nm/perc párologtatási

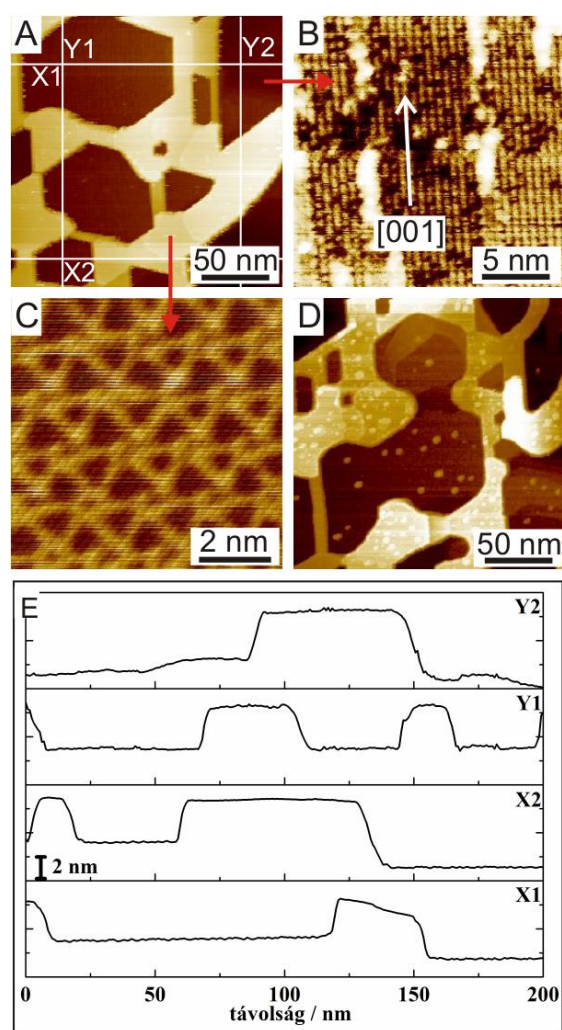
sebesség tartományban. Ezeket a párologtatási körülményeket elektronsugár bombázással képes elérni. A párologtató négy egymástól elkülönített szegmenst tartalmaz, amelyeket tetszés szerint lehet feltölteni a párologtatni kívánt anyaggal, esetünkben például Cu, Ti, Au, Rh fémeket építettünk be. A szegmenseket egymástól szeparálva egy hűthető réz tömbből alakították ki, amely megakadályozza a párologtatott anyagok keveredését, mindegyikük saját elektronemissziós fűtőrendszert tartalmaz. A fémdrótot vagy az adott fémek tartalmazó olvasztótégely nagy pozitív potenciálon van (+2 kV), s ezáltal az izzószálról (föld potenciál) nagyenergiájú elektronok emittálódnak forrás-anyag végére, ily módon megfelelő teljesítmény esetén az illető fém termikusan párolog. A maximálisan elérhető teljesítmény akár 200 W is lehet, de általában magas olvadáspontú nemesfémek esetén is ennek a teljesítménynek a 20–30%-a is elegendő a megfelelő párologtatási sebesség eléréséhez. A párolgásnál a fémgőz kis hányada pozitívan ionizálódik, amely alkalmas a párologtatás mértékének kontrolálására. Mindezt a negatív potenciálra kötött segédelektrodák biztosítják, s ez az áram mérhető a megfelelő kijelzőn. A műszer kijelzőin követhetjük a felvett teljesítményt és a rákapcsolt feszültséget is. A fémforrást egy manuálisan forgatható kör alakú lapka segítségével tudjuk lezárni működés közben, amellyel megakadályozható, hogy a vákuum kamra falát illetve a mintát feleslegesen exponáljuk különböző anyagokkal. A párologtatandó anyagként nagytisztaságú (99,95%) fémeket használtunk.

## **4. A kísérleti eredmények ismertetése és értékelése**

### ***4.1. A $\text{TiO}_2(110)$ és a hordozott Rh nanokristallitok felületének jellemzése***

Vizsgálatainkban a Pi–Kem cég által forgalmazott, epitaxiálisan polírozott  $\text{TiO}_2(110)$  rutil egykristályokat használtunk. Az említett oxid egykristályok  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ -es térfogatúak voltak. Az újonnan vásárolt egykristályok áttetszőek, halvány okkersárga színűek voltak. Az egykristály alulsó részéhez egy speciálisan hajlított és erre a célra alkalmas kerámia ragasztóval rögzített Ta fűtőszál csatlakozott. Az UHV-ban történő sorozatos termikus kezelések és nemes ionokkal való felületi bombázások hatására az egykristály tömbje is fokozatosan redukálódott. A redukáltság fokát a kristály színének nyomon követésével, közelítőleg akár szabad szemmel is megállapíthatjuk. Természetesen a szín változását jelentősen befolyásolja a kiindulási egykristály tömbi szennyezőinek (általában Ca, K) mennyisége [39]. A fent említett

nemesgáz-ion bombázás a felület redukáltabbá tételén kívül, ezen alkáli szennyezők eltávolítására is szolgál. A felület tisztaságának ellenőrzésére Auger– spektroszkópiát is alkalmaztunk. Az enyhén redukált, már megfelelő vezetőképességgel rendelkező, de még sztöchiometrikus felületi összetételt mutató  $\text{TiO}_2$  egykristály színe enyhén sötétkék tónusú. A 6. ábra STM felvételein ugyan már a különböző módon kezelt (lásd lejjebb) felületek láthatók, de az ábra (B) felvételén a több ciklusban termikusan kezelt és  $\text{Ar}^+$  ionbombázással tisztított  $\text{TiO}_2(110)$  felületre jellemző nanoszerkezeteket figyelhetjük meg egy nagy felbontású  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ -es STM képen, amelyet ebben az esetben a 6. ábra



**6. ábra**

(A) a  $\text{TiO}_2(110)$  hordozón kialakított Rh nanohálózat ( $\sim 7 \text{ MR}$ ) (világos terület); (B) a fedetlen  $\text{TiO}_2(110)$  felület; (C) a Rh nanohálózat felületén kialakuló w-TiO-UTO réteg; (D) az (A) képnek megfelelő Rh nanohálózat 300 K-en végzett 1 MR arany leválasztást és 800 K-en történt hőkezelést követően.

(A) képen látható sötétebb területeken vettünk fel. A (B) képen a  $[001]$  kristálytani irányban világos vonalakként láthatjuk az ötös koordinációban lévő  $5f\text{-Ti}^{4+}$  ionok alkotta sorokat egymástól  $0.65 \text{ nm}$  távolságban (lásd 1. ábra). A világos sorok közötti sötét sorok a kristályrácsban helyet foglaló  $\text{O}^{2-}$  ionok (híd oxigén) helyzetét mutatja. Azt, hogy az atomi méretek közelében felvett STM képek magasság értékeinek meghatározásánál nagy körültekintés szükséges, misem bizonyítja jobban, mint a titán – dioxid felületről kapott kép értelmezése. Ha megnézzük a  $\text{TiO}_2(110)$  felület golyómodelljét (lásd. 1. ábra), azt látjuk, hogy az ötszörösen koordinált  $5f\text{-Ti}^{4+}$  ionok egy síkot alkotnak a háromszorosan koordinált oxigén ionokkal és a hatszorosan koordinált  $6f\text{-Ti}^{4+}$  ionokkal a kristályrácsban. A  $6f\text{-Ti}^{4+}$  ionok felett pedig sorokként, kettes koordinációban találhatók a

síkból kiemelkedő, a fentebb említett STM felvételeken mégis mélyebbnek látszó híd

oxigén ionok, amelyek két szomszédos Ti iont kötnek össze. Ez az ellentmondásnak látszó jelenség (fordított leképezés) abból adódik, hogy az  $5f\text{-Ti}^{4+}$  ionokra a szabad 3d elektronpályák folytán nagyobb valószínűséggel történik meg az elektronok alagutazása, ezért ugyanazon áramhoz nagyobb távolság kell. Jobban szemügyre véve a 6. ábra (B) felvételét, az is megállapítható, hogy a világos  $5f\text{-Ti}^{4+}$  sorokban sötét pontok ill. szakaszok jelennek meg, amelyek felület alatti oxigén–vakancia helyekhez rendelhetők [39]. Ebből is következik, hogy a minta nem teljesen sztöchiometrikus  $\text{TiO}_2$  összetételű, annál valamelyest redukáltabb. Ezt a következtetést erősíti hogy [001] irányba kiemelkedő (világos) 1D vonulatok is láthatók, amelyeket az irodalom  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  sztöchiometriájú meg, amelyek felület alatti oxigén–vakancia helyekhez rendelhetők [39]. Ebből is következik, hogy a minta nem teljesen sztöchiometrikus  $\text{TiO}_2$  összetételű, annál valamelyest redukáltabb. Ezt a következtetést erősíti hogy [001] irányba kiemelkedő (világos) 1D vonulatok is láthatók, amelyeket az irodalom  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  sztöchiometriájú redukált fázishoz rendel (minél redukáltabb a felület, annál több ilyen alakzat jelenik meg) [40]. Erre a felületre szobahőmérsékleten fizikai fémgőz párologtatással közel 7 MR ródiumot választottunk le, amelyet egy 10 perces 1050 K hőmérsékleten végzett hőkezelés követett (6. ábra A). Amint látható, kb.  $50 \times 150 \text{ nm}^2$  nagyságú, teljesen síkfelületű, átlagosan 15 – 20 atomi rétegből álló (magasság 3–4 nm), (111) fedőlappal rendelkező Rh hálózat (világos területek) alakult ki [6. ábra (A), (E)]. Ezeket az értékeket az X1, X2, Y1, Y2 szakaszok mentén felvett magasságprofilok alapján határoztuk meg [6. ábra (E)]. A korábbi XPS és LEIS vizsgálatainkból kiderült, hogy a hasonló módszerrel létrehozott, Rh(111) fedőlappal rendelkező nanokristallitokat egy  $\text{TiO}_{1,2}$  összetételű ultravékony oxidréteg borítja, melynek jelölése: w-TiO-UTO [2, 3, 16,]. A w-TiO-UTO nagyfelbontású képe az 6. ábra (C) felvételén látható, amelyet a Rh hálózat (A) tetőlapján készítettünk. Kocsikerékre, vagy talán inkább szélkerékre emlékeztető motívumokat láthatunk ezen a  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  nagyságú STM képen. Ezen periodikus motívum kialakulását az epitaxiális oxidréteg és a hordozó Rh(111) rácsok rácsállandóinak (0,315 nm ill 0,269 nm) különbözőségével valamint és az oxid rétegben mutatkozó inhomogén felületi oxigén–eloszlással magyarázhatjuk [2]. Ezt a különleges szerkezetet atomi felbontásban is le tudtuk képezni STM módszerrel, ahol a szerkezetet alkotó Ti ionok különálló világos pontonként jelennek meg a jellegzetes háromszögek mentén (lás lejjebb, 10. ábra). Ezen termikusan aktivált dekorálódási (enkapszuláció) folyamat hajtóereje a felület reaktivitásának csökkenése, azaz a felületi szabadenergia csökkenése irányába történő változás. Az irodalomból

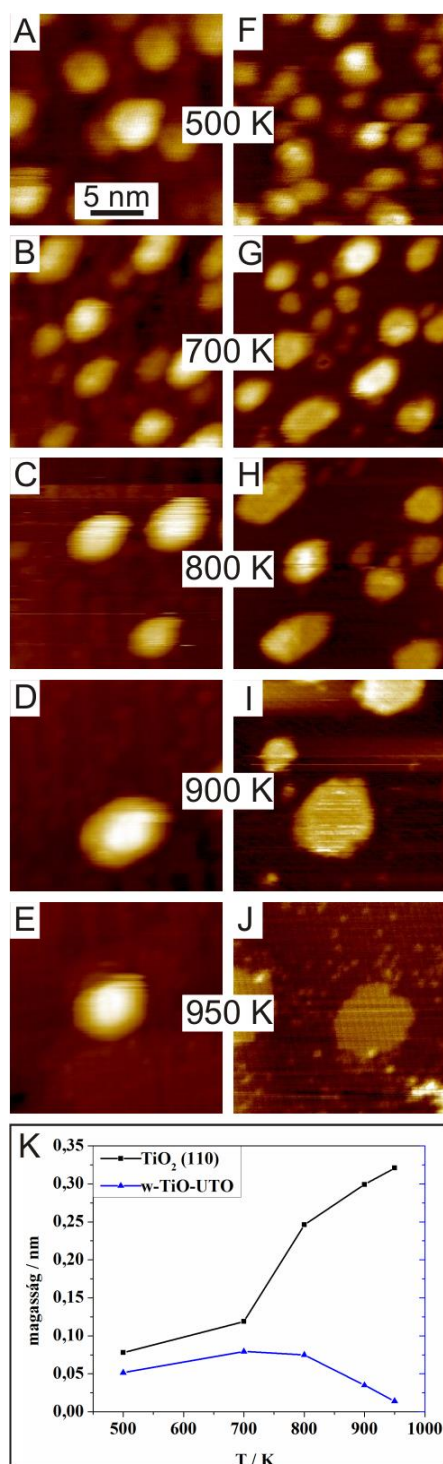
ismerjük a  $\text{TiO}_2(110)$  felületi szabadenergiáját, melynek értéke  $1,8 \text{ Jm}^{-2}$  [11], míg a  $\text{Rh}(111)$  felületi szabadenergiája  $2,6 \text{ Jm}^{-2}$  [41]. Termikusan aktiválva az enkapszulációs folyamatban a  $\text{TiO}_2$  hordozó tömbjéből Ti ill. O ionok a kialakuló Rh nanokristallitok felületére diffundálnak, ahol önszerveződve rendeződnek. Különleges tulajdonsága w-TiO-UTO szerkezetnek, hogy növekedése önkorlátozó, azaz hosszabb hőkezeléssel sem változik az ultravékony oxidfilm vastagsága és szerkezete. Ennek egyébként az is a következménye, hogy viszonylag könnyen és reprodukálhatóan áll elő fenti előállítási módszerrel. Amennyiben a 6. ábra (A) felvételének megfelelő felületre kis mennyiségben (kb. 0,2 MR) aranyat párologtattunk és a mintát 800 K hőmérsékleten hőkezeltük, akkor mind a w-TiO-UTO réteggel dekorált Rh nanohálózaton (világos területek), mind a közöttük lévő üres  $\text{TiO}_2(110)$  felületi részeken (sötét területek) 2–3 nm átmérőjű nanokristallitok jelentek meg [6. ábra(D)]. Ez az STM felvétel a kialakított nanorendszerünk azon előnyét mutatja, hogy a kétféle titánoxidra felvitt fémek kristallizációja (a nanorészecskék formája, mérete és eloszlása) szimultán vizsgálható és összehasonlítható.

#### ***4.2. A w-TiO-UTO rétegre leválasztott Au tanulmányozása***

Ebben a fejezetben bemutatjuk a fentiekben ismertetett Rh nanohálózaton kialakuló w-TiO-UTO dekorációs filmre leválasztott arany nanoszerkezeti tulajdonságaira vonatkozó STM méréseket és értelmezzük a kísérleti eredményeket. Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy minden esetben az aktuális morfológiai helyzetet leginkább jellemző felvételek kerülnek bemutatásra, de természetesen az értékelésben figyelembe vesszük az összes felvételt, amelyet a vizsgálatok során kaptunk. Az STM képek pontos és precíz kiértékeléséhez a pásztázó atomi – szonda mikroszkópiában elterjedten használt SPIP (Scanning Probe Image Processor) programot használtuk. A program lehetőséget ad laterális zajok kiszűrésére, szimulációk, számolások elvégzésére és felületanalitikai mérésekre. A felületre leválasztani kívánt anyag (Rh, Au) mennyiségét előzetes kalibrációk során határoztuk meg, s ezt a kalibrációt időről időre ellenőriztük és pontosítottuk. Kiemelnénk, hogy a dolgozatban a lefedettséget százalékosan adjuk meg, ahol az ötven százalékos lefedettség megfelel annak az állapotnak, amikor az adott felület összes kötőhelyeinek fele van fedésben egy másik anyaggal. Ez az ötven százalékos fedettség akkor lenne 0,5 MR borítottság (ezt a fogalmat használtuk korábban), ha mindössze egy atomi rétegben borítódna be a

felületet. Ezzel kapcsolatban szokás ekvivalens monorétegről is beszélni. Az ekvivalens monoréteg (1 MR) egyenlő azzal a borítottsággal, amikor egy atomi réteg vastagságban lefedi egy adott anyag a felület összes kötőhelyeinek száz százalékát. A borítottság tehát úgy adódik, hogy a lefedettséget, az atomi rétegek számát és szükség esetén a nanorészecskék alakját is figyelembe vesszük.

#### 4.2.1. Kis mennyiségű arany leválasztása



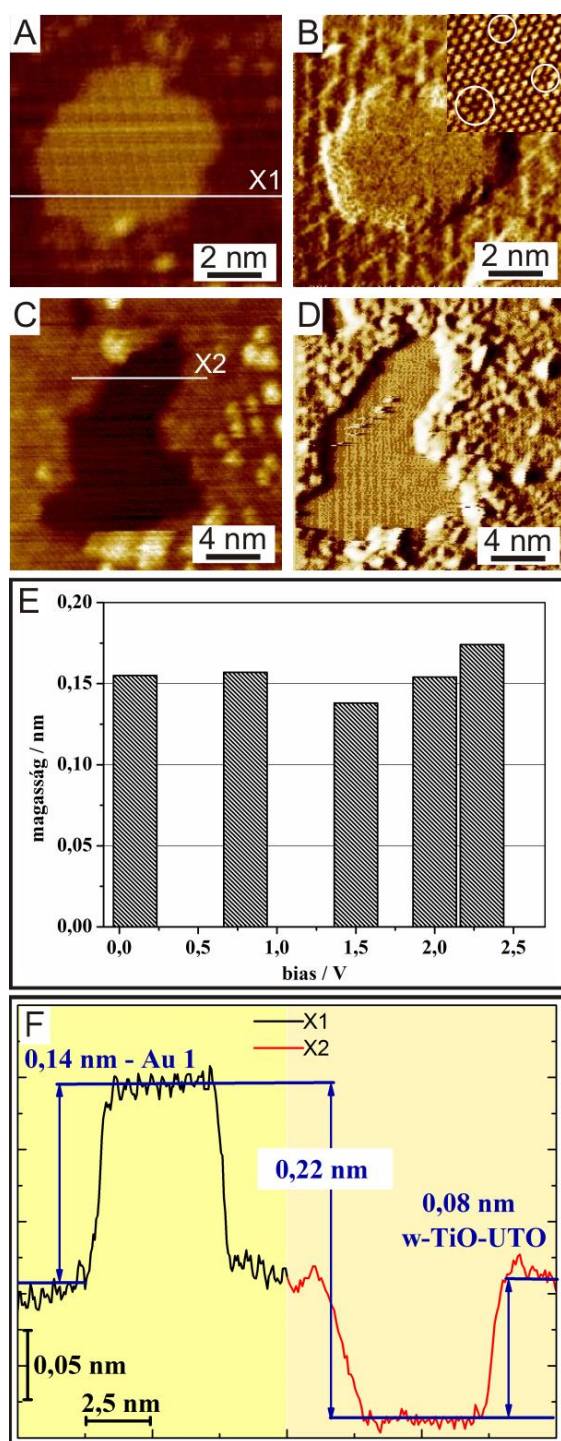
**7. ábra**

*A hőkezelés hatásának vizsgálata 1MR Au borítottság esetén 500 – 950 K hőmérsékleti tartományban (a képek mérete 20×20 nm<sup>2</sup>): (A)–(E) TiO<sub>2</sub>(110) hordozón és (F)–(J) w-TiO-UTO rétegen. (K) Az arany részecskék magasságának változása a hőmérséklet függvényében a két különböző felületen.*

A 7. ábrán az (A)–(E) képek a TiO<sub>2</sub>(110) teraszokon, míg az (F)–(J) felvételek a w-TiO-UTO filmen készült STM felvételeket mutatják kb. 1 MR arany 500 K-en történő leválasztását és a minta emelkedő hőmérsékleteken 10 percig UHV körülmények között végzett hőkezelését követően. A képek mérete minden esetben 20×20 nm<sup>2</sup>. Összehasonlítva a két különböző felületen kialakuló nanokristallitok összterfogatát, megállapítottuk, hogy a TiO<sub>2</sub>(110) felületen közel 30% – al nagyobb a borítottság, mint az ultravékony rétegen. Továbbá az 500 K – en végzett párologtatás után a w-TiO-UTO filmen közel kétszer akkora a részecskék sűrűsége, mint a szabad oxidhordozón, továbbá a nanorészecskék átlagos átmérője kb. a fele a TiO<sub>2</sub>(110) felületi részen mért értéknek. A nanorészecskék magasságának analiziséből kiderül, hogy a TiO<sub>2</sub>(110) hordozón 3–4, míg az ultravékony oxidrétegen csak 2–3 atomi rétegből állnak ezek a kristallitok. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az Au-atomok nukleációjának valószínűsége kb. kétszer akkora a w-TiO-UTO rétegen, mint az oxidhordozón, ugyanakkor az Au egyrésze valószínűleg már 500 K,

de magasabb hőmérsékleteken egyértelműen átdiffundál a szabad  $\text{TiO}_2(110)$  felületi részekre. A 7. ábra (B)–(E) ill. (G)–(J) képei alapján a hőkezelések hatására a nanorészecskék számossága mindkét esetben csökken, átmérőjük viszont nő, ami egy termikusan aktivált szinterelődési folyamattal magyarázható [20]. A 7. ábra (K) jelzésű grafikonján a hőmérséklet függvényében ábrázoltuk a kristallitok átlagos magasságát. Az ultravékony rétegen lévő kristallitok fokozatosan szétterülnek, kettő, végül egy atomi, kétdimenziós fémréteget alkotva a felületen. Látható, hogy a két rendszer [ $\text{TiO}_2(110)$  ill. w-TiO-UTO] 700 K hőmérsékletig nagyon hasonlóan viselkedik, de magasabb hőmérsékleteken végzett kezelést követően merőben eltérő a nanorészecskék magasságváltozása. Látható, hogy a  $\text{TiO}_2(110)$  hordozón a kristallitok magassága meredeken növekszik, a rétegszám közel négyszeresére nő 900 K – ig. Ezzel szemben az ultravékony oxidrétegen az arany nanolapok egyre inkább szétterülnek, 1000 K hőmérsékleten el is tűnnek, ami az arany atomok deszorpciójával magyarázható. 950 K-en a lapos Au kristallitok mért magasságértéke mindössze 0,14 nm ( $\pm 5\%$  nm). Tudjuk, hogy az fcc Au(111) egykristály felülete esetén a réteg–réteg közti egyensúlyi távolsága 0,235 nm, míg a tömbben és a felületen lévő legközelebbi szomszédos atomok közötti távolság 0,288 nm. Ez alapján megállapíthatjuk, hogy a 7. ábrán (J) detektált egy rétegesnek gondolt arany lapocskák a várt értéktől is kisebb mértékben emelkednek ki a felületből. Ez az ellentmondást a következő fejezetben található elemzéssel oldjuk fel.

#### 4.2.2 Au nanolapok magasságmérése



8. ábra

(A) a w-TiO-UTO réteggel körülzárt Au-NP 950 K hőkezelést követően (cc felvétel); (B) az (A) felvételhez tartozó ch felvétel; (C)–(D) cc és ch felvételek a w-TiO-UTO rétegről statikus indukálást követően. (E) adott leképezési feszültségekhez tartozó mért Au-NP magasság értéke; (F) magasságprofil az (A) és (C) képeken bejelölt X1 és X2 vonalak mentén.

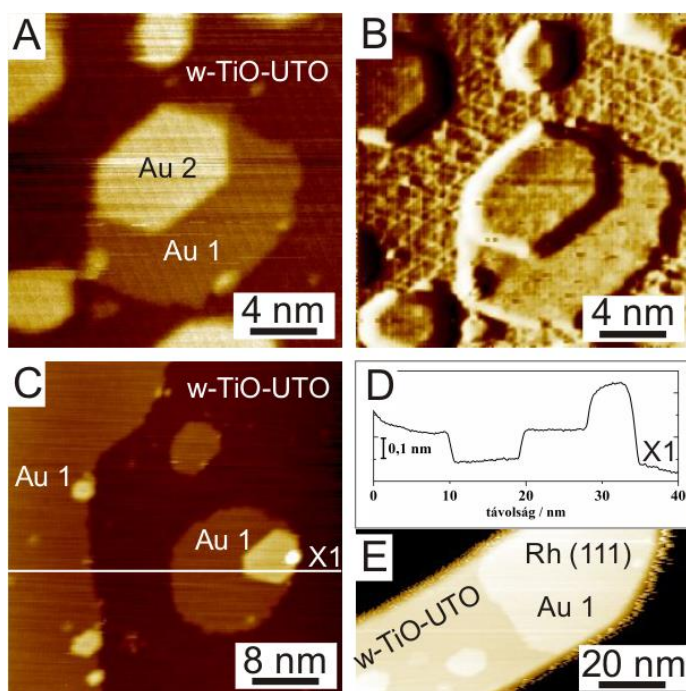
Az elméleti összefoglalóban kifejtettem, hogy a felületi szabadenergiájuktól függően, bizonyos fémek dekorálódhatnak, mások nem. Összehasonlításként az Au(111) felület szabad – energiája  $1,5 \text{ J/m}^2$ , míg a w-TiO-UTO rétegé  $1,8 \text{ J/m}^2$  [2, 41]. A fenti irodalmi adatokból megállapítható, hogy a w-TiO-UTO rétegen létrehozott arany kristallitok nem fognak be – burkolódni a hordozó redukáltabb fázisú rétegével, hiszen kisebb felületi szabadenergiával rendelkeznek, legalábbis valamiféle versengés lesz megfigyelhető közöttük. Ha belegondolunk, nyilvánvalóvá válik, hogy háromféle elhelyezkedésben fordulhatnak elő az arany nanokristallitok az ultravékony rétegen. A réteg felett, a réteggel körülzárva és esetleg a réteggel valamiféle nanokompozitot alkotva. Először is azt kellene tudnunk, hogy mekkora a w-TiO-UTO film vastagsága a Rh(111) kristallitlapkán. A 8. ábra (C) és (D) felvételein a w-TiO-UTO film látható egy felületi „statikus” indukálás után.

Statikus indukálás alatt azt értjük, amikor, a leképező tűvel a felület közepére állunk és egy rövid feszültségimpulzussal a réteget eltávolítjuk, anélkül, hogy az alatta lévő Rh (111) fémréteg megsérülne. (Megjegyeznénk, hogy hatalmas lehetőségek rejlenek az ilyen típusú nanomlitográfiás technikákban technológiai, ipari és gazdasági szempontból egyaránt). Az így kialakított mélyedésről (C) állandó áramú és (D) állandó magasságú STM felvételeket is készítettünk. Az utóbbi kép jó mutatja a hiányzó kocsikerék mintázatot. Az előbbi (C) viszont alkalmas arra, hogy lemérjük a w-TiO-UTO réteg vastagságát. A képen bejelölt X2 szakasz mentén felvett magasságprofil görbét a 8. ábra (F) grafikonjának jobboldalára illesztettük (piros vonal). Most térjünk vissza a 8. ábra A felvételére, ahol egy arany nanokristallit látható. A felvétel konstans áramban (cc) 1 MR Au leválasztását követő 10 perc 950 K hőmérsékleten végzett termikus kezelés után lett rögzítve. A felvétel „párja” a konstans magasságban (ch) felvett (B) jelzésű kép, amelyen kétséget kizárólag látható, hogy az arany nanokristallit nem enkapszulálódik, az ultravékony oxidréteg körülzárja az arany nanokristallitot, egy egydimenziós (1D) határfelületet (határvonalat) hozva létre. A 8. ábra (B) részébe illesztett betét kép  $3 \times 3 \text{ nm}^2$  területen mutatja az arany atomok alkotta hexagonális rácsot, amelyet az arany nanolapkán készítettünk. Ebben a rácsban sötétebb pontok is megfigyelhetők (fehéren bekarikázva), amelyeket az oda „szennyezőként” bekötött Ti atomokhoz rendelhetünk [3]. A rácsállandó meghatározása alapján kiderült, hogy a legközelebbi szomszédos atom–atom távolság  $0,26 \text{ nm}$  ( $\pm 5\%$ ), amely jobban megfelel Rh–Rh rács távolságnak ( $0,269 \text{ nm}$ ), mint az Au(111) felületen mérhető  $0,289 \text{ nm}$  értéknek. Ez a megfigyelés azzal magyarázható, hogy az arany nanokristallitok pszeudomorf módon növekednek a Rh(111) felületen. Az (A) és (B) felvételhez tartozik az (E) jelzésű grafikon, amely az arany nanolapka mérhető magasságának függését mutatja a  $0\text{--}2,5 \text{ V}$  leképezési feszültség tartományban. A munkámban látható felvételeknél a leképezésnél használt paraméterek minden esetben:  $+1,5 \text{ V}$  és  $0,1 \text{ nA}$  voltak. Kis mértékű függést észleltünk,  $1,5 \text{ V}$  esetén egy minimumot, míg  $+2,3 \text{ V}$  esetén maximumot, de megállapítható, hogy az adott tartományban mért magasságok csupán kis mértékben függenek a leképező feszültségtől. Az Au nanolapka magasságát a 6. ábra A képen bejelölt vonal mentén felvett magasságprofil (X1) alapján határoztuk meg. Ezt a görbét belillesztettük az (F) grafikon jobb oldalába (fekete görbe) oly módon, hogy a w-TiO-UTO réteg szintjét közösítettük a fentiekben leírt X2 profillal. Mindkét esetben a mért hossz  $10 \text{ nm}$ . Látható, hogy az, Au lapka magassága  $0,14 \text{ nm}$  ( $\pm 5\%$ ), míg a w-TiO-UTO réteg vastagsága  $0,08 \text{ nm}$  ( $\pm 5\%$ ). A két értéket összeadva  $0,22 \text{ nm}$

( $\pm 10\%$ ) magasságot kapunk, amely jó egyezést mutat az Au–Au rétegek közötti távolsággal (egy atomi vastagságú arany réteg, 0,236 nm). Ez a kalkuláció azt erősíti, hogy az arany nanokristallitokat valóban körbezárja a w–TiO–UTO réteg és a kialakult arany nanolapok közvetlenül a Rh (111) szubsztráthoz kötődnek. Fontos megerősítést jelentenek erre vonatkozólag a hasonló rendszeren elvégzett LEIS mérések, amelyek az mutatják, hogy az Au atomok már 500 K hőmérsékleten 80–90 %-ban átjutnak a w–TiO–UTO dekorációs rétegen, így módon a közvetlen Au–Rh kötés kialakul és az Au deszorpció megjelenéséig ez a kötés meg is marad.

#### 4.2.3 Nagyobb mennyiségű arany leválasztása

Az előző fejezetben láthattuk, hogy kisebb arany borítottságnál mind a hordozón, mind az ultravékony rétegen jól definiált alakúak a monodiszperz arany nanorészecskék. Azt is láthattuk, hogy 950 K felett kiterjedésükben



9. ábra

(A) a w–TiO–UTO réteggel körülzárt Au–NP, 900 K hőkezelést követően (cc felvétel,  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ); (B) az (A) felvételhez tartozó ch felvétel; (C) cc felvétel ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) termikus kezelés (950 K) után; (D) magasságprofil a (C) felvételen látható X1 vonal mentén; (E) w–TiO–UTO filmmel és egy atomi réteges Au(1) nanolepel és nanolapokkal borított Rh (111) kristallit.

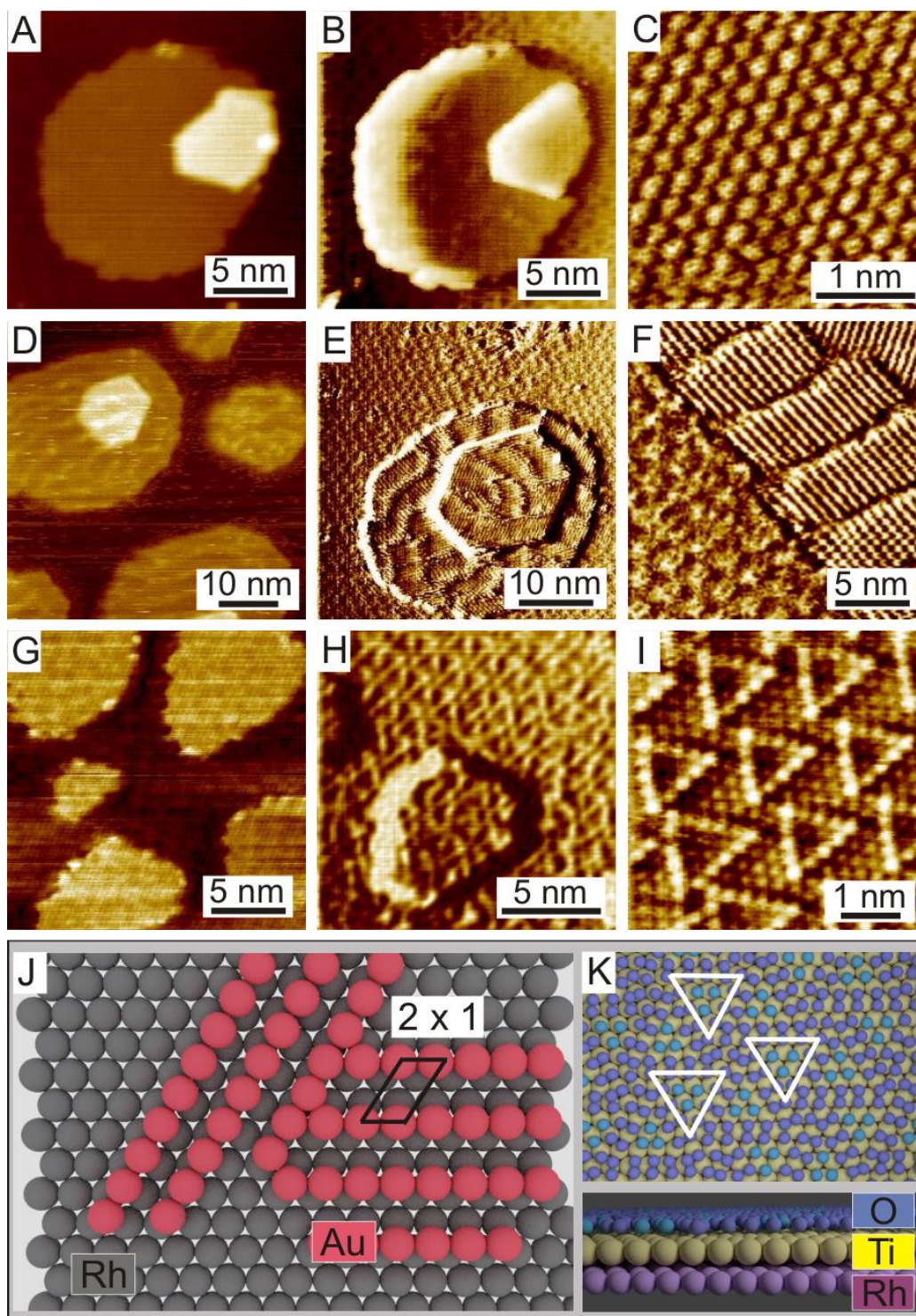
2D arany nanolapok dekorálják a w–TiO–UTO felületet. A 900 K feletti hőmérséklet elérése az ultravékony rétegen hordozott arany mennyiségében 60 %-os csökkenést okoz. Annak érdekében, hogy kiterjedt sík arany rétegeket hozzunk létre növelni kell a felületre felvitt arany mennyiségét. Az előző kísérleti körülményekkel egyébként megegyezően, most 2–3 MR aranyat párologtattunk a felületre, majd 10 percig 900 K hőmérsékleten tartottuk a mintát. A 9. ábrán látható (A) és (B) felvételek

szemléltetik a kialakult felületi morfológiát a w-TiO-UTO rétegen. Az (A) (cc) felvételen egy szép kétréteges, szimmetrikus hatszög alakú arany nanorészecske (Au-NP) látható. Az is megfigyelhető, hogy a második réteg mindössze részlegesen borítja az első réteget. Ha megnézzük a kisebb krisztallitokat a központi aranylapka körül, akkor láthatjuk, hogy többségükben kétrétegesek. Amennyiben kiszámoljuk a borítottságot a w-TiO-UTO filmen lévő arany mennyiségére, rögtön kiderül, hogy csak  $\sim 0,9\text{--}1$  MR ekvivalens van jelen. A 9. ábra (A) felvételéhez tartozik a (B) kép, amelyet konstans magasságú leképezéssel rögzítettünk. Ebben az üzemmódban jobban láthatóvá válnak a morfológia finomszerkezete, ahogyan azt a kép is szemlélteti. Látható, hogy dekorációs réteg nem burkolja a kiterjedt hexagonális krisztallitot, hanem körülöleli azt. Ötven kelvinnel magasabb hőmérsékletre fűtve a rendszert (950 K) elérhető, hogy szinte csak egy atomi rétegből álló arany „nanolepel” és „nanolapkák” fedje a felületet. Ezt szemlélteti a 9. ábra (C) felvétele ( $40\times 40\text{ nm}^2$ ), ahol a bal oldalon látható a kiterjedt atomi vastagságú Au nanolepel és a kép közepén pedig két darab arany nanolapka (az egyik részben kétréteges). A képen a világosabb kontrasztot az Au rétegekhez rendelhetjük, a sötétebbet pedig a w-TiO-UTO filmhez. A (D) grafikonon látható magasságprofilt a (C) kép X1 jelzésű vonala mentén vettük fel. Látható az Au(1) nanolepel és az Au(1) nanolapkák magassága és a köztük lévő, őket körülölelő w-TiO-UTO film. Az itt meghatározott magasságok kitűnő egyezést mutatnak a korábban bemutatottakkal:  $0,14\text{ nm}$  ( $\pm 5\%$ ). Az Au(1)–Au(2) rétegek közötti távolság pedig  $0,23\text{ nm}$  ( $\pm 10\%$ ), amely szintén megegyezik az arany atomi rétegek közötti távolsággal. Ugyanezen kísérleti paramétereknél készült a 9. ábra (E) felvétele, amely méretét tekintve  $50\times 100\text{ nm}^2$ . Ezen a képen egy kiterjedtebb (111) fedőlapú Rh nanokrisztallitot láthatunk, amely w-TiO-UTO réteggel és atomi vastagságú Au(1) réteggel van borítva. Látható, hogy a krisztallit teljes jobb felső felülete egy atomi rétegű arannyal van beburkolva és egy közel  $40\text{ nm}$  hosszú egydimenziós (1D) határfelület alakul ki az Au(1) és w-TiO-UTO között.

#### 4.2.4. Atomis vastagságú arany rétegek szerkezetének tárgyalása

Korábban a 8. ábra ismertetésénél láthattuk, hogy az Au nanolapkák pszeudomorf ( $1\times 1$ ) elrendeződésben növekednek a Rh (111) felületen, vagyis olyan különleges Au(111) felület ez, ami a Rh rácsállandójával jön létre. A konstans magasságú STM üzemmódban kapott felvételek pedig bizonyították, hogy az fcc

kristályrácsba kis mennyiségben Ti atomok is beépülhetnek. A 10. ábrán néhány további érdekességet szeretnénk bemutatni. Az ábra első sorában a  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  nagyságú felvételeken konstans áram (A) és konstans magasság (B) módban láthatunk egy két rétegből álló arany lapkát. A hozzátartozó Au rácsról készült atomi felbontású felvétel a (C) képen látható. Ez a Rh(111) ráccsal pszeudomorf állapot megegyezik a korábbiakban leírtakkal. Mindazonáltal ezen egyszerűnek mondható szerkezet mellett megfigyeltünk egy kissé összetettebb, Au(111) halszáлка rekonstrukcióra emlékeztető szerkezetet is [10. ábra (D)]. Az (E) konstans magasságú STM felvétel viszont minden kétséget kizáróan bizonyította, hogy nem halszáлка szerkezetről van szó. Nagyobb felbontásban láthatjuk ezt a szerkezetet az (F) jelzésű  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  nagyságú képen. Ez a szerkezet párhuzamos sorokból álló doméneket tartalmaz, mely sorok karakterisztikus távolsága  $0,47 \text{ nm}$  ( $\pm 3\%$ ). Az is megfigyelhető, hogy 5–6 nanométerenként ez a szerkezet periodikusan megtörik és sok esetben fél soros eltolással folytatódik, vagy elfordul  $120^\circ$  fokkal és úgy folytatódik. A szerkezet golyómodellje a 10. ábra (J) képen látható, ahol szürke golyókként a Rh(111) krisztallit lapka atomjait jelöltem, míg piros golyókként a szerkezetben helyet foglaló Au-atomokat. Figyelembe véve a Rh–Rh atomok közötti  $0,269 \text{ nm}$  rács távolságot, a vonalas ( $0,47 \text{ nm}$  vonal – vonal távolság) szerkezet Au( $2 \times 1$ ) kristálytani szerkezetként azonosítható, amint ezt az ábra is szemlélteti. Látható a 10. ábra (F) képen, hogy a létrejött 1D határfelület mentén az oxid és a fémréteg nagyon élesen, jól elkülönül egymástól. Figyelembe véve azt, hogy ebben az esetben a második arany réteg Au(2) is ( $2 \times 1$ ) elrendeződést mutat, feltételezhetjük, hogy alatta az első arany réteg Au(1) ( $1 \times 1$ ) elrendeződésű. Fontos azt is megjegyezni, hogy a pszeudomorf ( $1 \times 1$ ) réteg kétszer tömörebb, mint a relaxáltabb ( $2 \times 1$ ) rekonstrukciós szerkezet. Vizsgálataink folyamán túlnyomó részt mégis az ( $1 \times 1$ ) szerkezettel találkoztunk, amit talán azzal lehet magyarázni, hogy az arany rácsba beágyazódó titán atomok valószínűleg csökkentik a felületi feszültséget a tömörebb szerkezetben, ily módon stabilizálva azt. Itt szeretném megemlíteni, hogy korábbi munkámban a ródium kölcsönhatását vizsgáltam a jelenlegi munkában is vizsgált w–TiO–UTO réteggel, melyről részletesebben olvashatnak a Berkó és munkatársai dolgozatában [2]. Összehasonlításképpen, a Rh-ra vonatkozó eredmények közül a 10. ábra harmadik sorában látható felvételeket (G), (H) és (I) mutatnám be. Az első két felvétel  $20 \times 20$  és  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  nagyságú, míg a harmadik  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ . Mindkét esetben [(G) (H)] a Rh borítottság kb. 1,5 MR. A (G) konstans áramú és (H) konstans magasságú felvételek 10 perces  $900 \text{ K}$  hőmérsékleten végzett kezelést követően készül-

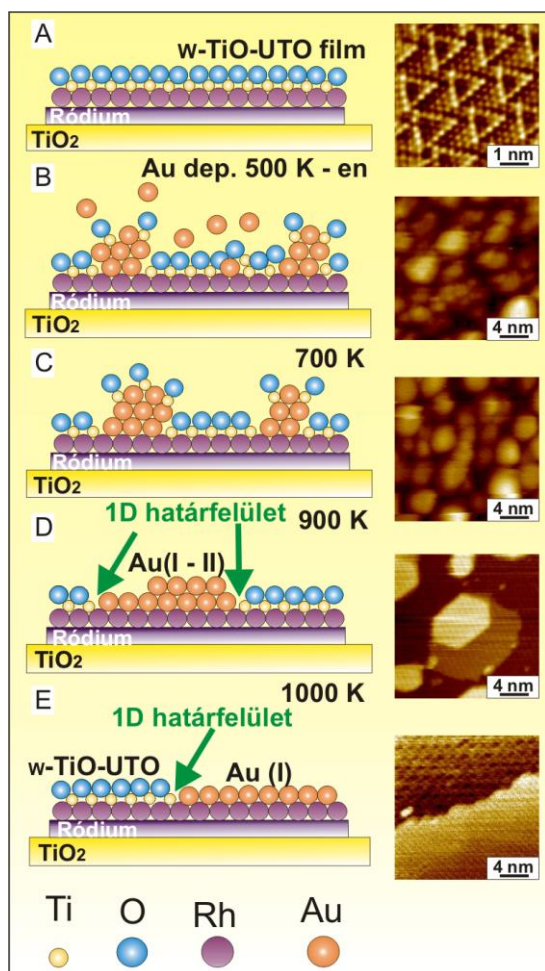


**10. ábra**

A Rh(111) lapkával pseudomorf szerkezetű részben kétréteges Au nanolapka (A) cc, (B) ch STM üzemmódban leképezve ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ), (C) atomi felbontású ch felvétel az Au nanolapkán ( $3 \times 3 \text{ nm}^2$ ). Részben kétréteges (2x1) rekonstruált Au nanolapok (D) cc felvétel ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ), (E) ch felvétel ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ), (F) ch felvétel ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ). A w-TiO-UTO rétegre Rh leválasztásával és hőkezeléssel kapott dekorált Rh nanolapok [2]: (G) cc felvétel ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ), (H) ch felvétel ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ), (I) ch felvétel ( $5 \times 5 \text{ nm}^2$ ). Golyómodellek: (J) a (2x1) rekonstrukciójú Au nanorészecske, (K) w-TiO-UTO réteg a Rh(111) felületen.

tek. Látható, hogy a Rh nanolapkák egy atomi rétegből állnak, magasságuk 0,22 nm, amely lényegében megegyezik a Rh–Rh rétegtávolsággal és a felületük a w–TiO–UTO réteggel dekorálódott. Az irodalomból ismeretes a Rh(111) felületi szabadenergiája, melynek értéke  $2,6 \text{ Jm}^{-2}$ , míg a  $\text{TiO}_2(110)$  felületi szabadenergiája  $1,8 \text{ Jm}^{-2}$ . Mivel a ródium felületi szabadenergiája lényegesen nagyobb a titán-dioxidénál, ezért a felvitt Rh nanolapkák dekorálódnak az oxidréteggel. Ezt az állapotot szemlélteti a 10 ábra (H) képe. Az (I) felvételen a w–TiO–UTO rétegről konstans magasságban készült felvételt láthatjuk, amelyhez a (K) golyómodell tartozik. A kép felső részében, ahol fehér vonalakkal kiemelve látható a szélkerék motívum a réteget felülnézetből láthatjuk. A kép alsó részében a legfelső atomi rétegek egymásra épülése látható. Lila színű golyókkal jelöltük a Rh atomokat, sárga színnel a Ti atomokat és kézzel illetve lilával az oxigénatomokat. A réteg könnyebben érthető szemléltetése érdekében az atomi átmérők aránya önkényes. A réteg kiépülési szekvenciája alulról felfelé: Rh–Ti–O. Az ultravékony oxidréteg periodicitását (1,5 nm) az adja (szupercella), hogy a Rh rács és a ráépülő Ti rács eltérő rácsállandóval rendelkezik. Emiatt ezen két rács egymáshoz viszonyítva az óra járásával ellentétesen  $2^\circ$  szögben elfordul, amit kísérletileg is megtudtunk határozni. A réteg finomszerkezete (háromszögek), az egymás melletti Ti atomok kontrasztja viszont inhomogén oxigéneloszlásból ered. A világos háromszög oldalakat felépítő pontokhoz (I) azon Ti atomokat rendelhetjük, melyek négy darab oxigénatommal vannak koordinálva. A sötét pontokat az oxigénatomokkal háromszorosán koordinált Ti atomok képezik, ezt kitűnően szemlélteti a 10. ábra (K) modellje.

### 4.3. Rh(111) krisztallit – lapkákon hordozott Au és w-TiO-UTO atomi rétegek közötti diffúziós folyamatok összefoglaló jellemzése



**11. ábra**

*A legfelső atomi rétegek anyagtranszport folyamatainak sematikus modellje: Au párologtatás w-TiO-UTO réteggel fedett Rh(111) krisztallitokra, hőkezelés hatása (500 K, 700 K, 900 K és 1000 K hőmérsékleten) a legfelső atomi rétegekre ill. 1D határfelület kialakulásának folyamata.*

Az előző fejezetben bemutattuk, hogy w-TiO-UTO filmmel történő dekorálódás jelentősen függ az adott fém felületi szabadenergiájától. Láthattuk, hogy a szakdolgozatomban vizsgált  $\text{TiO}_2(110) \setminus \text{Rh}(111)$  – krisztallit  $\setminus \text{w-TiO-UTO} \setminus \text{Rh}$  rendszer esetében a Rh nanolapkák egy adott hőmérséklet felett (900 K) enkapszulálódnak. Általában a fémek adszorpciója és viselkedése az ilyen típusú ultravékony és vékonyrétegeken sokkalta összetettebb mechanizmusokat és erőhatásokat feltételez, mint pusztán a felületi szabadenergia. Az ilyen kölcsönhatás típusok lehetnek: van der Waals, tükröképi töltés, elektron-transzfer, polaron gerjesztés, film specifikus hibahelyek és különböző rácsrekonstrukciók [30]. A jelen munkában ismertetett rendszernél az utolsó, rács átrendeződésből eredő hatások a meghatározóak, melyek egy kicserélődési folyamatot indítanak el a felület legkülső rétegeiben. Ehhez

hasonló, a felső rétegek közötti kicserélődési folyamatot figyeltek meg többek között  $\text{Rh}(111) \setminus \text{WO}(111) \setminus \text{Co}$  [36],  $\text{TiO}_2(110) \setminus \text{Rh}(111) \setminus \text{w-TiO-UTO} \setminus \text{Rh}$  [2],  $\text{Pt}(111) \setminus \text{Fe}_3\text{O}_4 \setminus \text{UTO} \setminus \text{Pt}$  [30] rendszerek esetében. A folyamat sematikus ábrázolása látható a 11. ábrán. A w-TiO-UTO rétegre érkező arany atomok nem képesek stabilizálódni a réteg tetején,

így mintegy átlukasztják, feldurvítják az oxidréteget és részben közvetlenül is kötődnek a Rh(111) szubsztráthoz. Az igen nagy felületi érzékenységgel rendelkező LEIS módszerrel végzett mérések ezt a mechanizmust tökéletesen igazolták [3]. Az így létrejött nukleációs centrumok igen aktívan viselkednek, elősegítve a további, majd teljes kicserélődést. Kezdetben 300 – 700 K hőmérsékleti tartományban a nukleációs magok (arany atomok és  $\text{TiO}_x$  formák keveréke) 3D növekedést eredményeznek. A hőmérséklet növelésével az Ostwald– érési folyama hatására a Rh–Au határfelület rendeződik és stabilizálódik, a w–TiO–UTO rétegen keletkezett hibahelyek begyógyulnak. Az arany nanokrisztallitok nagy síkfelületű lapocskákká alakulnak át, melyek 1–2 atomi rétegből állnak és kialakul az arany–oxid egydimenziós határfelület, amely nagy stabilitást mutat 900– 1000 K hőmérsékleti tartományban. A spektroszkópiai vizsgálatokból (XPS, LEIS) kiderült, hogy a létrehozott Au nanolapok kis mennyiségben tartalmaznak fémes titánatomokat [3]. Ennek az ötvöződésnek a mértéke magyarázatául szolgálhat a különböző típusú Au rekonstrukciókra, amelyet közvetve hozzárendelhetünk a hordozó eltérő oxidáltsági állapotához (10. ábra). 1000 K környékén a második arany réteg Au(2) eltűnik és teljesen sík egy atomi vastagságú arany nanolapok képződnek. 1050 K körül a teljes Rh(111) felületen lévő Au mennyiség eltűnik, amit a Rh részecskékről, gáztérbe történő deszorpcióval magyarázhatunk. Az is előfordulhat, hogy a nagy termikus energia következtében az Au atomok a lediffundálnak a  $\text{TiO}_{\sim 1,2}$  rétegről és beépülnek az oxidhordozón lévő arany nanokrisztallitokba. A w–TiO–UTO réteggel dekorált Rh(111) felületen jelenlévő Au nanorészecskék 200–250 K – el alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódnak a gáztérbe mint a tiszta Rh(111) felület esetében, ami valószínűleg az Au és a w–TiO–UTO rétegek közötti 1D határfelületen lejátszódó diffúziós folyamatok okoznak [42]. Az Au deszorpció után szabadon maradt Rh felületeken ismét w–TiO–UTO réteg formálódik.

## 5. Összefoglalás

TiO<sub>2</sub>(110) felületre 300 K-en 7 monoréteg ródiumot párologtattunk és a mintát 1050 K-en ultranagy vákuumban hőkezeltük. Pásztázó alagútmikroszkópiai vizsgálataink azt mutatták, hogy ezen eljárás hatására a felületen nagy kiterjedésű hálózatszerű Rh kristallitok keletkeztek, miközben a hordozó oxidfelület kb. fele szabadon marad. Ezen Rh kristallitok (111) orientációjú fedőlapjai a hordozó redukáltabb (TiO<sub>~1,2</sub>) fáziséval összefüggően dekorálódnak. A fedetlen oxidhordozó és az ultravékony dekorációs réteggel fedett ródium kristallitok területe közel azonos volt, így szimultán módon, nyomon tudtuk követni a két kémiai eltérő felületen lejátszódó folyamatokat. Kisebb (~1 MR) és nagyobb (~2–3 MR) mennyiségű arany leválasztását követően (500 K) eltérő viselkedést tapasztaltunk a TiO<sub>2</sub>(110) hordozón és a w-TiO-UTO rétegen. A hordozón a hőmérséklet emelés hatására (max 1050 K) mindvégig 3D kristallitok formálódtak, bár számosságuk csökken. Ezzel ellentétben a w-TiO-UTO rétegen nukleálódott Au nanorészecskék a termikus kezelések hatására a kezdeti háromdimenziós morfológiából kétdimenziós, egy-két atomi rétegből álló nanolapkákká alakultak. A jelenséget 2D és 3D Ostwald-érési folyamattal magyarázhatjuk. A mennyiségi analízisből kiderült, hogy az ultravékony rétegen közel kétszer annyi nukleációs gócpont keletkezett, mint a TiO<sub>2</sub>(110) hordozón, bár a hordozón lévő arany mennyisége nagyobb volt. A w-TiO-UTO rétegen végbemenő anyagtranszport, ill. réteggicserélődési folyamatokról felállítottunk egy modellt, amely jól magyarázza a tapasztaltakat. 500 K hőmérsékleten háromdimenziós (2–3 monoréteg) 2–3 nm átmérőjű Au nanorészecskék keletkeznek, amelyek az 500–800 K hőmérsékleti tartományban szinterelődnek. Kisenergiájú ionspektroszkópiai (LEIS) mérések szerint az Au jelentős része a Rh (111) lapokhoz kötődik, vagyis a w-TiO-UTO réteg alá diffundál. A kialakult 2D arany nanolapok 800 – 900 K intervallumban két atomi rétegvastagságot, míg 900 K felett egy atomi vastagságot mutatnak. Ebben a hőmérsékleti tartományban a Rh(111) felülethez (1×1) ill. (1×2) elrendeződésben pszeudomorf módon illeszkedő Au nanokristallitok fedőlapján már nem található TiO<sub>~1,2</sub> oxidréteg, vagyis az Au leszorítja a dekorációs oxidréteget a Rh(111) lapról. 1000 K felett az Au fokozatosan deszorbeálódik és helyét ismét a TiO<sub>~1,2</sub> rendezett ultravékony réteg (w-TiO-UTO) tölti fel.

## 6. Hivatkozott irodalom

- [1] Z. Majzik, N. Balázs, A. Berkó: Catal. Today 181 1 (2012) 89.
- [2] A. Berkó, R. Gubó, L. Óvári, L. Bugyi, I. Szent, Z. Kónya: Langmuir 29 (2013) 15868.
- [3] L. Óvári, A. Berkó, R. Gubó, Á. Rácz, Z. Kónya: J. Phys. Chem. C 118 23 (2014) 12340.
- [4] J. J. Yang, D. B. Strukov, D. R. Stewart: Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 13.
- [5] J. M. Thomas, W. J. Thomas: Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis (1997) Chapter 8.
- [6] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima: J. Catal. 115 (1989) 301.
- [7] M. Bäumer, H.-J. Freund: Prog. Surf. Sci. 61 (1999) 127.
- [8] C. J. Chen: Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford University press Inc. (1993).
- [9] S. J. Tauster, S. C. Fung: J. Catal. 55 (1978) 29.
- [10] F. Solymosi: J. Catalysis 94 (1985) 581.
- [11] U. Diebold: Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
- [12] G. Paccioni, H. – J. Freund: Chem. Rev. 113 (2013) 4035.
- [13] S. Surnev, A. Fortunelli, F. P. Netzer: Chem. Rev. 113 (2013) 4314.
- [14] J. Schoiswohl, M. Sock, S. Eck, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, G. Kresse: Phys. Rev. B 69 (2004) 155403.
- [15] A. Berkó, I. Ulrych, K.C. Prince: J. Phys. Chem B 102 (1998) 3379.
- [16] Z. Majzik, N. Balázs, A. Berkó: J. Phys. Chem. C 115 (2011) 9535.
- [17] J. Kiss, L. Óvári, A. Oszkó, G. Pótári, M. Tóth, K. Baán, A. Erdőhelyi: Catal. Today 181 (2012) 163.
- [18] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E. K. Vestergaard, E. Wahlström, M. D. Rasmussen, P. Thstrup, L. M Molina, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher: Surf. Sci. 598 (2005) 226.
- [19] C. T. Campbell: Surf. Sci. Rep. 27 (1997) 1.
- [20] G. Ertl, H. Knözinger, J. Wietkamp: Preparation of Solid Catalysts Wiley – VCH (1999) Chapter 4.8.
- [21] Q. Fu, T. Wagner: Surf. Sci. Rep. 62 (2007) 431.
- [22] G. Barcaro, E. Cavaliere, L. Artiglia, L. Sementa, L. Gavioli, G. Granozzi, A. Fortunelli: J. Chem. Phys. 116 (2012) 13302.

- [23] J. Szökő, A. Berkó: *Vacuum* 71 (2003) 193.
- [24] L. Gavioli, E. Cavaliere, S. Agnoli, G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Granozzi: *Prog. in Surf. Sci.* 86 (2011) 59-81.
- [25] Sedona F, Agnoli S, Granozzi G: *J. Phys. Chem. B* 110 31 (2006) 15359
- [26] F. Sedona, G. Granozzi, G. Barcaro, A. Fortunelli: *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115417.
- [27] M. Bowker, P. Stone, P. Morrall, R. Smith, R. A. Bennett, N. Perkins, N. Kvon, C. Page, E. Fourre, M. Hall: *J Catal.* 234 (2005) 172.
- [28] R. A. Bennett, C. P. Pang, N. Perkins, R. D. Smith, P. Morrall, R. I. Kvon, M. Bowker: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4688.
- [29] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold: *Phys. Rev Lett.* 84 (2000) 3646.
- [30] N. Nilius: *Surf. Sci. Reports* 64 (2009) 595.
- [31] J. Wintterlin, M. – L. Bocquet, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1841.
- [32] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano: *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 699.
- [33] H. – J. Freund, G. Pacchioni: *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2224.
- [34] F. Sedona, G. Granozzi, G. Barcaro, A. Fortunelli: *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115417.
- [35] P. Netzer, S. Surnev, *Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science, Nanoscience and Catalysis*; M. Bowker, P. R. Davies, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, (2010); Chapter 6, p 147.
- [36] G. Parteder, F. Allegretti, S. Surnev, F. P. Netzer: *Surf. Sci.* 602 (2008) 2666.
- [37] C. Wu, M. S. J. Marshall, M. R. Castell: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8643.
- [38] <http://hoffman.physics.harvard.edu/>
- [39] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga: *Surf. Sci.* 411 (1998) 137.
- [40] H. Onishi, K. Fukui, Y. Iwasawa: *Bulletin of Chemical Society of Japan* 68 (1995) 2447.
- [41] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár: *Surf. Sci.* (1998) 186.
- [42] J. A. Rodriguez, M. Kuhn, J. Hrbek: *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3799.

## **7. Köszönetnyilvánítás**

Köszönöm Dr. Kónya Zoltán tanszék– és kutatócsoportvezető egyetemi tanárnak a lehetőséget és a támogatást, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken illetve az MTA–SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoportban készíthettem a tudományos diákköri munkámat. A legtöbb köszönettel Dr. Berkó András tudományos tanácsadónak tartozom, aki mentoromként segítette munkámat és értékes tanácsokkal látott el. A témából írt és a Langmuir c. folyóiratban közlésre elfogadott dolgozatunk további társszerzőjét, Dr. Óvári Lászlót külön köszönet illeti meg az XPS és LEIS mérések elvégzéséért és az azokból levonható következtetések rendelkezésemre bocsájtásáért.