

Doktori értekezés

**TiO₂(110) felületen hordozott fém-nanorészecskék
tanulmányozása
STM, STS és AES módszerekkel**

Szökő János
Okl. kémia-környezettan tanár

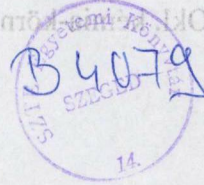
Témavezető: Dr. Berkó András tudományos tanácsadó

Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék
MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport
2004

TiO₂(110) felületen hordozott fém-nanorészecskék
tanulmányozása
STM, STS és AES módszerekkel

Szőkő János

Okleveles fizikusi tanár



Témavezető: Dr. Berkó András tudományos tanácsadó

Tartalomjegyzék

RÖVIDÍTÉSEK.....	3
1. BEVEZETÉS	4
2. ELMÉLETI HÁTTÉR.....	7
2.1. A SZILÁRDTESTFELÜLETEK SZERKEZETÉNEK ÁLTALÁNOS LEÍRÁSA	7
2.2. A TiO_2 FELÜLETEK FŐBB JELLEMZŐI.....	12
2.3. FÉMEK DIFFÚZIÓS TULAJDONSÁGAI OXIDHORDOZÓKON	16
2.4. FELÜLETI DIFFÚZIÓ SZEREPE A HETEROGÉN KATALITIKUS FOLYAMATOKBAN.....	22
2.5. A TiO_2 FŐBB GYAKORLATI ALKALMAZÁSAI.....	26
3. KÍSÉRLETI HÁTTÉR	29
3.1. AZ ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	29
3.1.1. <i>Pásztázó alagútmikroszkópia (STM)</i>	29
3.1.2. <i>Alagútáram spektroszkópia (STS)</i>	33
3.1.3. <i>Auger-elektron spektroszkópia (AES)</i>	35
3.2. A KÍSÉRLETI BERENDEZÉS	38
3.3. A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE	43
4. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE.....	44
4.1. A TISZTA $\text{TiO}_2(110)$ FELÜLET SZERKEZETE.....	44
4.1.1. <i>A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ felület jellemzése pásztázó alagútmikroszkópiával</i>	44
4.1.2. <i>Az eredmények értékelése</i>	48
4.2. A $\text{TiO}_2(110)$ FELÜLETRE PÁROLOGTATOTT RH NANOSZERKEZETÉNEK ÉS REAKCIÓINAK TANULMÁNYOZÁSA..	49
4.2.1. <i>Rh-nanokristallitok növesztése $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ hordozón</i>	49
4.2.2. <i>Rh-nanokristallitok adszorpció indukált változása</i>	51
4.2.3. <i>A CO disszociációjából származó felületi széndepozitok vizsgálata</i>	53
4.2.4. <i>Az eredmények értékelése</i>	55
4.3. A $\text{TiO}_2(110)$ FELÜLETRE PÁROLOGTATOTT PT NANOSZERKEZETÉNEK ÉS REAKCIÓINAK TANULMÁNYOZÁSA...57	57
4.3.1. <i>Pt-nanokristallitok növesztése tervezett eloszlásban és méretben</i>	57
4.3.2. <i>Alagútáram spektroszkópiai vizsgálatok a Pt/$\text{TiO}_2(110)$ rendszeren</i>	60
4.3.3. <i>Ar^+ bombázással kialakított nanomélyedések Pt-kristallitokkal borított $\text{TiO}_2(110)$ hordozón</i>	64
4.3.4. <i>CO expozíció hatása platínával borított $\text{TiO}_2(110)$ felületen</i>	70
4.3.5. <i>Az eredmények értékelése</i>	73
4.4. A $\text{TiO}_2(110)$ FELÜLETRE PÁROLOGTATOTT MO NANOSZERKEZETÉNEK TANULMÁNYOZÁSA	76
4.4.1. <i>A $\text{TiO}_2(110)$ felületre párologtatott Mo szerkezete szobahőmérsékleten</i>	76
4.4.2. <i>A molibdénnel borított $\text{TiO}_2(110)$ felület hőkezelésének hatásai</i>	80
4.4.3. <i>Az eredmények értékelése</i>	85
5. AZ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA.....	86
6. SUMMARY	90
7. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK.....	94
8. IRODALOMJEGYZÉK.....	97

Rövidítések

STM	(Scanning Tunneling Microscopy) – pásztázó alagútmikroszkóp
STS	(Scanning Tunneling Spectroscopy) – pásztázó alagút spektroszkópia
AES	(Auger Electron Spectroscopy) – Auger-elektronspektroszkópia
XPS	(X-ray Photoelectron Spectroscopy) – Röntgen fotoelektron spektroszkópia
AFM	(Atomic Force Microscopy) – atomerő mikroszkópia
SMSI	(Strong Metal-Support Interaction) – erős fém-hordozó kölcsönhatás
UHV	(Ultra High Vacuum) – ultravákuum
MR	monomolekuláris réteg
2DMK	kétdimenziós modellkatalizátor
3D	háromdimenziós
DOS	(Density of States) – elektron állapotsűrűség

1. Bevezetés

A nanoklaszteres anyagoknak speciális kvantummechanikai és szerkezeti sajátágaik következtében számos alkalmazási lehetőségük ismert az optikában, mikroelektronikában és a vegyiparban. A nanorészecskék a kolloid mérettartomány alsó sávjában helyet foglaló 1-100 nm átmérővel rendelkező részecskék. Annak ellenére, hogy a nanoméretű szerkezetek kutatása az anyagtudomány területén belül az utóbbi 10-15 évben indult intenzív fejlődésnek, nem szabad elfelejtenünk, hogy nanoszerkezetű anyagok a természetben is előfordulnak és régóta alkalmazottak (pl.: agyagásványok és zeolitok). A félvezető tulajdonságú nanorészecskék szerepe rohamosan növekszik az elektronikai iparban és számítógépgyártásban folyó miniatürizálási versenyben, továbbá a környezetvédelmi feladatok megvalósításában is: a szennyvizek szerves komponensei ill. a vízben oldott szerves ionok katalitikus oxidációjának elősegítése, így a szennyvíz megtisztítása, a talajok szennyező komponensének ártalmatlanítása. A vegyiparban alkalmazott technológiák túlnyomó többsége valamely heterogén katalitikus reakcióra épül. Ezen reakciók a felületen mennek végbe, amelyben fontos szerepet játszik a katalizátor szerkezete, hordozós katalizátorok esetében az aktív komponens diszperzitása illetve az átlagos részecske átmérő.

Az új elméleti felismerések (kvantummechanika) és az anyag szerkezetét egyre "nagyobb felbontással elemző", azaz több részletet feltáró vizsgálati módszerekkel megszerezhető tapasztalataink folyamatosan alakítják át, tökéletesítik világunk már meglévő technológiai eljárásait. Segítik az emberiség törekvéseit: a nyersanyagokkal történő takarékosabb gazdálkodást, a mind mechanikai, mind kémiai szempontból tartósabb, megbízhatóbb szerkezeti és funkcionális anyagok előállítását. Az egyre nagyobb figyelmet követelő nanotechnológia gyakorlati alkalmazásai nem csak a "különlegességek" körében keresendők, hanem új lehetőségeket teremtenek a nagy mennyiségben termelt szerkezeti anyagok megújítására is. Az anyagtakarékosságra való törekvés következtében már régóta alkalmazzák a gyengébb minőségű alapanyagok mechanikai, vagy korróziós tulajdonságainak javítása érdekében a hordozókénál

nagyobb értékű és az alapanyagoknál értékesebb tulajdonságú bevonatokat. Ezek az eljárások a hordozó felületén építenek fel fizikai vagy kémiai módszerekkel a hordozó anyagától eltérő szerkezeteket. A bevonatok előállítása különösen nagy lendületet kapott a 20. század utolsó évtizedeiben kifejlesztett új technológiák elterjedésével. A nanoszerkezetű anyagok előállítási módszerei évtizedek óta alkalmazott, jól ismert eljárások, nem is beszélve a még sokkal hosszabb múltra visszatekintő kolloid kémiai eljárásokról. Ezek során a szemcsék mérete, szerkezete, összetétele és morfológiai sajátosságai az előállítási paraméterek célirányos megválasztásával változtathatók.

A katalizátorokra vonatkozó anyagtudományi ismereteink bővítése érdekében minél valóságosabb (összetettebb) rendszereket, ú.n. kétdimenziós (2D) modellkatalizátorokat alkalmazunk, amelyek jól ismert felületű oxid-egykristályokra juttatott fém-nanoklaszterekből állnak. Az adszorpciós kötés erőssége a hibahelyeken (lépcsők, kiszögellések, sarkok, élek) a legnagyobb, tehát katalitikus szempontból általában ezen szerkezetek aktívabbak. Ezek a felületi formák pásztázó alagútmikroszkópiával (STM) jól vizsgálhatók, a szerkezetük sok esetben még atomi nagyságrendben is megjeleníthető [1]. Nyilvánvaló, hogy a katalizátorok aktivitását és szelektivitását a katalizátorhordozó is meghatározza, mely általában nem csupán egyszerű mechanikai kitámasztó felületként szolgál, hanem kémiai kölcsönhatásba is lép a hordozott nanorészecskékkel. Ez utóbbi viselkedés megváltoztathatja a részecskék elektromos tulajdonságait, reakcióképességét. Néhány esetben a katalizátorhordozó a fémrészecskére diffundál és beborítja a fémklaszterek felületét. Ezek a folyamatok kitűnően vizsgálhatók a 2D modellkatalizátorok segítségével, mivel lehetőség nyílik pontos jellemzésükre a modern felületanalitikai módszerek alkalmazásával.

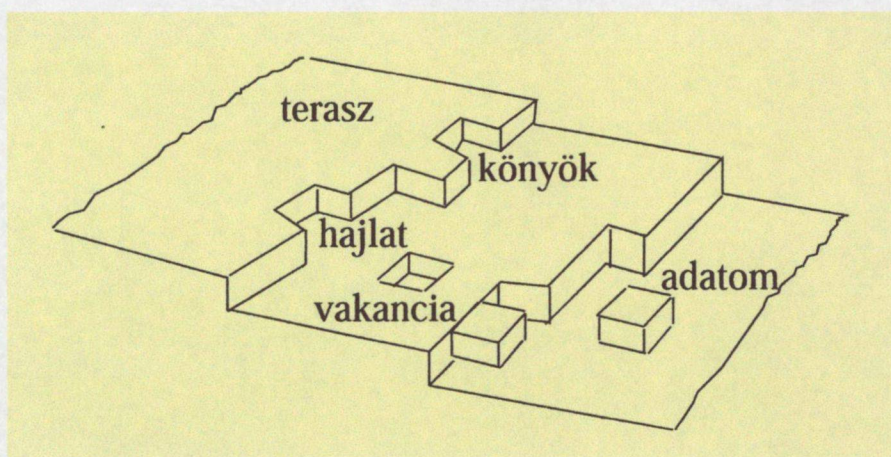
A heterogén katalitikus vizsgálatokban a TiO_2 az egyik leggyakrabban alkalmazott oxidhordozó; különböző módosulatai (rutil, anatáz) felületének vizsgálatáról nagyszámú közlemény hozzáférhető [2]. A jelen munka célja, hogy a szobahőmérsékleten TiO_2 (110) felületre párologtatott különböző nemesfémek (Rh, Pt és Mo) szerkezetét a felületi borítottság függvényében vizsgáljuk, valamint az „in situ” előállított kétdimenziós modellkatalizátor termikus kezelésekre bekövetkező

morfológiai változásait tanulmányozzuk. A tervezett téma keretén belül megvizsgáltuk többek között azt, hogy miként befolyásolja a párologtatási körülmények változtatása a kialakuló kristallitok alakját, elhelyezkedését; hogyan változik a fémklaszterek elektromos tulajdonsága (STS) a részecskeméret növekedésével; hogyan befolyásolja az Ar^+ bombázás hatását a nemesfém-kristallitok (Pt) jelenléte; miként változik a különböző méretű nanokristallitok (Rh, Pt) morfológiája CO gáz hatására.

2. Elméleti háttér

2.1. A szilárdtestfelületek szerkezetének általános leírása

Az optikailag sík felületek (például csiszolt aranyékszerek, kristályok) szabadszemmel tökéletesen folytonosnak, egyenletesnek tűnnek. Megfelelő nagyítású mikroszkóppal nézve felfedezhetjük, hogy szabálytalanságok, *hibahelyek* találhatóak a mikroszkóposan durva felületű, makroszkópusan tükörsimának vélt felületen. Bármely kristályt megvizsgálva nagy szabályos tartományokat láthatunk, amelyeket párhuzamos sorokba rendeződő atomok alkotnak. Az egyes atomi *teraszokat* lépcsők választják el egymástól. A *lépcsők* nem egyenesek, bemélyedések (*hajlat*) és kiszögellések

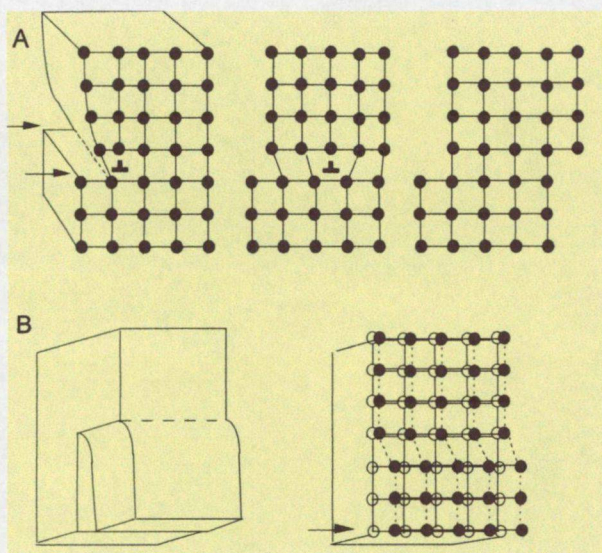


1. ábra

Hibahelyek, reális felület sematikus rajza (Kossel-modell).

(*könyök*) figyelhetők meg rajtuk (1. ábra). Így a felület heterogén (nem egy sima lapból áll) még szubmikroszkópos skálán is. Sokféle helyet különböztethetünk meg a felületen, ahol egy atom helyet foglalhat, például a szomszédos atomok száma alapján. Egy heterogén szilárd anyag esetében a legtöbb szomszéd akkor veszi körül a kiválasztott atomot, ha a tömb belsejében foglal helyet. A koordináció kisebb, ha a felületen vagy egy terasz közepén helyezkedik el. A legalacsonyabb a koordináció, ha épp egy terasz szélén lévő lépcső mentén, vagy a lépcső kiszögellésében található az adott atom. Egy *adatomnak* (a felületen kiemelkedő magányos atom) nincs is szomszédja fölötte és vele egy síkban. Egy átlagos felületen az atomok 10-20%-a található a lépcsők, 5%-a pedig a

kiszögellések mentén. Az adatomok és *vakanciák* (atomhiány) 0 dimenziós *ponthibák* (atomnyi méretű eltérések az ideális periodicitástól). A *ponthibák* fontos résztvevői az atomok mozgásának a felület mentén, bár egy monorétegben 1% alatti a koncentrációjuk. Az egydimenziós *vonalhíbakat* diszlokációnak is nevezzük. A



2. ábra

*Diszlokációk típusai: (A) éldiszlokáció,
(B) csavardiszlokáció.*

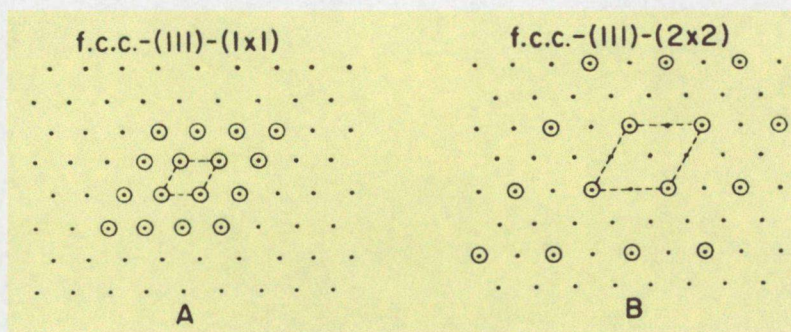
vonalhíbak a rácsban egymáshoz képest rácshelynyi távolsággal elcsúszott félsíkok határoló vonalai. Típusai: (A) éldiszlokáció (a vonal merőleges a csúszási irányra); (B) csavardiszlokáció (a vonal párhuzamos a csúszási iránnyal) (2. ábra). Általában mechanikai megmunkálás, hirtelen feszültség alatt történő hőkezelés hatására alakulnak ki. A diszlokációk például rontják a félvezetők tulajdonságait.

A különféle hibák és rendezett felületek arányát változtatni lehet a felület előkezelésével. A legkülső (felületi) atomi réteg és az alatti közvetlenül elhelyezkedő rétegek közötti távolság kisebb, mint a tömbben lévő további szabályos rétegek közötti távolság (relaxáció). Amikor atomok, vagy molekulák adszorbeálódnak a felületen, kémiai kötések hozva létre, a felületi atomok újraprendeződnek, optimalizálva a kötéstávolságot. Az adszorpció indukált felületi újraprendeződés lehet az oka nem várt felületi formák kialakulásának. A felület tehát dinamikus újraprendeződik. A katalitikus reakciók során nagy jelentősége van az atomok felületi vándorlásának, új reakcióképesebb szerkezetek kialakulásának,

A különböző szilárdtestfelületek szerkezeti heterogenitása komplex rendszerekhez vezet, amelyek megértésére kevésbé bonyolult rendszereket vizsgálunk. Az egykristályfelületek kitűnően tanulmányozhatóak például LEED és STM módszerekkel. Az egykristályfelületek atomi skálán rendezettek, amennyiben megfelelő

előkezelést alkalmazva az atomoknak van idejük és elég energiájuk megtalálni a nyugalmi helyzetüket.

Az atomok egymáshoz legközelebb (a legszorosabban) a lapcentrált köbös (fcc: face centered cubic) rendszerben helyezkednek el. Az elemi cella egy rácspontokból álló mértani idom, amely hézag- és átfedésmentes ismétlésével létrehozhatunk egy végtelen ideális struktúrát, pusztán az elemi cella eltolásával. A Pt (111) felületi szerkezetét az (1x1)-es elemi cellával írhatjuk le. Az x-tengely mentén „a” távolságban következnek egymás után az atomok, míg az y-tengely mentén szintén, ezért nevezzük (1x1)-esnek (3. ábra A). Ha a felületi szerkezetben kétszer olyan távol vannak az egyes atomok, mint az alatta lévő tömbi szerkezetben, akkor (2x2)-nek jelöljük (3. ábra B). A kristályok felületének



3. ábra

(1x1)-es (A) és (2x2)-es (B) elemi cella

szerkezetéhez képest. Leginkább tiszta fémek esetén könnyű megfigyelni ezt a jelenséget. A felületi réteg átrendeződése által okozott zavar nemcsak az első felületi réteget érinti, hanem átrendeződés figyelhető meg a második és harmadik réteg között, esetenként egy csekély, de mérhető változás a további néhány atomi rétegben.

A felület olyan atomi elrendeződést is mutathat, amely alapvetően különbözik a tömbi szerkezettől. A kovalens kötésű félvezető felületek (Si, Ge, GaAs, InSb) felületi atomjai nehezen ellensúlyozzák a szomszédos atomok elvesztését, a képződő szabad kötések csupán a felületi atomok drasztikusabb átrendeződése révén lehet lekötni. Így a legtöbb félvezető felülete újrendeződik (rekonstrukció) s a kristályrácsban ez a zavar több réteget is érint. Azonban számos fémfelület is rekonstruálódik (Ir, Pt, Au), főként a nyitottabbak. Az atomok közti távolság több százalékkal nő, a felülettel párhuzamosan,

tanulmányozása

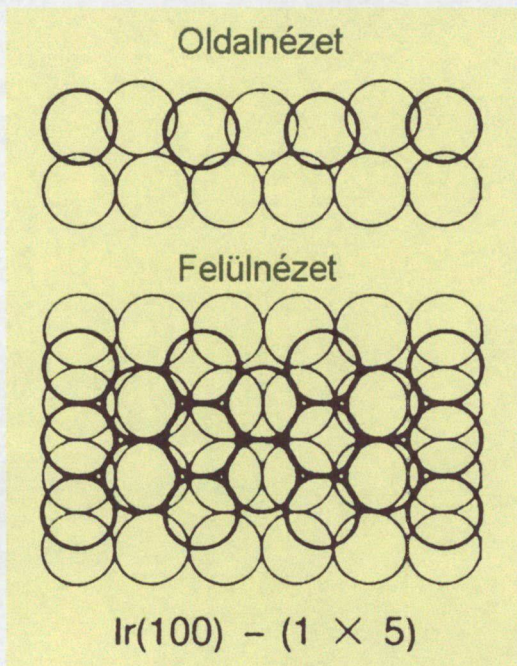
vákuumban azt mutatja, hogy minden felület relaxál (kötéstávolság csökkenést szenved). Azaz, az első és második atomi réteg közötti távolság szignifikánsan csökken a tömbi szabályos

s az eredetileg négyzetes elemi cella átalakul hatszögessé (4. ábra). Az (110)

kristálylapon a lapcentrált köbös rendszerű fémek esetén gyakran előfordul a „hiányzó sor” (missing row) rekonstrukció. A fématomok teljes sora periódikusan hiányzik, így (1x2)-es felületi szerkezet alakul ki (5. ábra). Az oxidok elektromos tulajdonságai széles tartományban változnak: lehetnek szigetelők (Al_2O_3 , SiO_2), oxidációs állapotuktól függően félvezetők (CeO_2 , SnO_2), vezetők (V_2O_3) és szupravezetők ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Az oxidok a fém-oxigén kötés erőssége alapján két csoportba oszthatók: redukálható és nem redukálható oxidok.

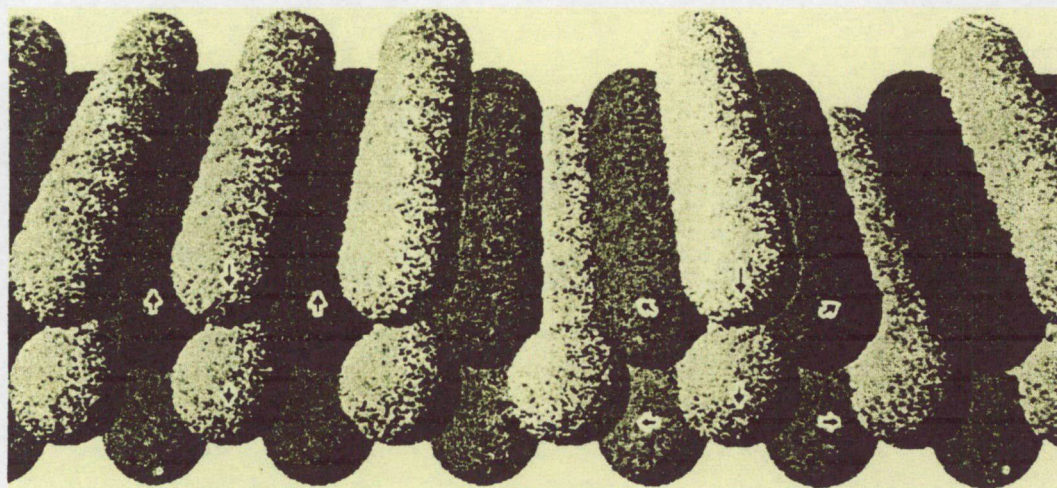
Amennyiben oxidált állapotuk stabil, széles tiltott sávval rendelkeznek és magas hőkezelés

hatására is csak nehezen veszítenek oxigént, nem redukálható oxidoknak nevezzük őket. A redukálható oxidok viszont képesek oxigént veszíteni mérsékelt hőkezelés hatására. Oxidációs állapotuk változása során változik a vezetőképességük, amely



4. ábra

*Újrarendeződött felületi szerkezet
(Rekonstrukció).*



5. ábra

„Missing row” szerkezet.

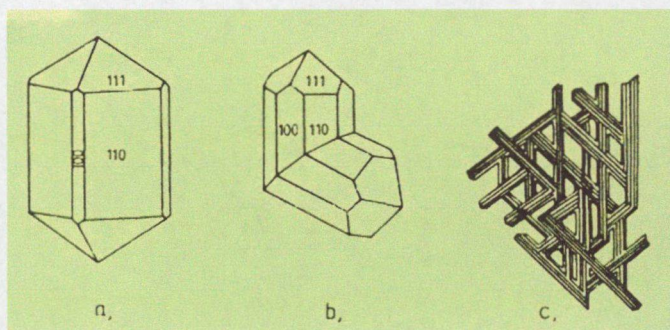
következtében például gázszenzorokban kitűnően alkalmazhatóak (lásd 2.5. fejezet). Ezen tulajdonságukból adódóan a redukálható oxidok felülete is nyilvánvalóan változik a kezelése során. Az utóbbi öt-hat évben számos cikk foglalkozott a redukálható oxidok, ezen belül is a TiO_2 felületi szerkezetváltozásának vizsgálatával, amelyet a következő fejezetben ismertetünk részletesebben.

2.2. A TiO_2 felületek főbb jellemzői

A szilárdtestek felületének fizikai és kémiai tulajdonságainak megismeréséhez jelentősen hozzájárult az, hogy számos új felületvizsgálati technikát fejlesztettek ki az egykristályok legfelső atomi rétegeinek tanulmányozására, s ezeket az ultranagyvákuum eszközöket ma már rutinszerűen alkalmazzák az egyes kutatólaboratóriumokban. Az 1960-as években főként a tiszta fémegek egykristály-felületeit illetve az azokon történő adszorpció folyamatokat vizsgálták. A 1970-es években egyre nagyobb hangsúlyt kapott a mikroelektronikában használt félvezető egykristály felületek vizsgálata. Az 1990-es évek közepétől az oxid-fém határfelületek atomi szintű megértésére irányuló törekvések egyre inkább meghatározóvá váltak, s még napjainkban is erőteljes bővülés tapasztalható a heterogén katalízis vonatkozásában.

Az egyik legtöbbet vizsgált egykristály a titán-dioxid (TiO_2). A sztöchiometrikus TiO_2 elektromos tulajdonságai már régóta jól ismertek [2]. A felületi hibahelyek számos felületanalitikai módszerrel megfigyelhetők. Henrich és Cox összefoglaló munkájában [2] felsorolt több mint 100 cikk mindegyike a TiO_2 egykristállyal foglalkozik. A TiO_2 a kutatók által azért is kedvelt oxidhordozó, mivel számos módszerrel jól vizsgálható és jó minőségű csiszolt egykristályok több forgalmazónál is beszerezhetők [3, 4].

A titán legfontosabb ásványa a rutil (TiO_2) és az ilmenit (FeTiO_3). Vegytiszta



6. ábra

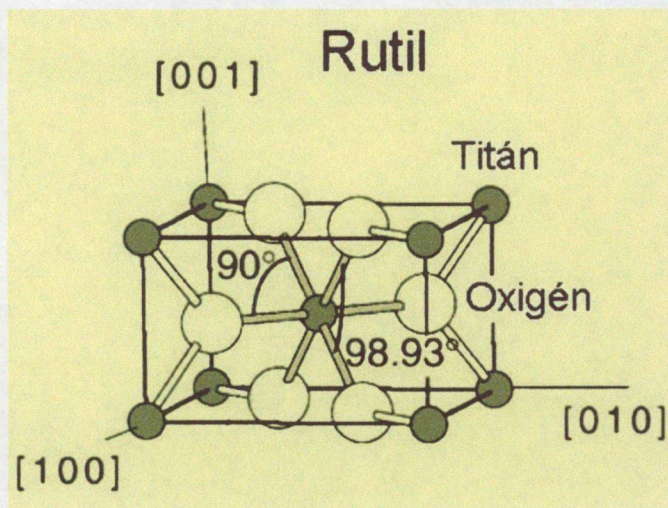
a) Rutil egykristály; b) térdalakú iker; c) sagenit rács.

állapotban a rutil Ti-tartalma 60%.

A rutil tetragonális holoéderes rendszerű. Kristályai leggyakrabban nyúlt prizmás tűs megjelenésűek. Ikerkristályai közül gyakoribb az ún. térd alakú (6. ábra), amely többszörösen ismétlődve gyűrűs összenövésenként (sagenit rács) jelenik meg. Polimorf változatai a

tetragonális rendszerű anatáz és a rombos rendszerű brookit.

A rutil (110) felület a legstabilisabb kristálylap, amely azonban magas hőmérsékleten mind oxidatív, mind redukzív körülmények között átrendeződik. A rutil típusú TiO_2 tetragonális szerkezetű és tércentrált köbös rendszerben kristályosodik. A rács csúcaiban és a középpontban helyezkednek el a Ti^{4+} ionok. Minden egyes Ti-iont hat O^{2-} vesz körül, így egy közelítőleg oktaédes koordinációjú szerkezet alakul ki. A 3D elemi cella élei $a = b = 0,4593$ nm és $c = 0,2958$ nm hosszúságúak (7. ábra). A pozitív Ti^{4+} -ionok sugara 0,07 nm, a negatív oxigénionoké 0,14 nm. A sztöchiometrikus



7. ábra

A rutil elemi cellája.

kristályos anyag tökéletes szigetelő, amelynek tiltott sáv szélessége 3,06 eV. Oxigénhiányos szerkezet esetén donor állapotok jönnek létre, melyek közvetlenül a vezetési sáv minimuma alatt helyezkednek el. Ennek megfelelően a redukált minta n-típusú félvezető jelleget mutat. Ez a viselkedés teszi lehetővé azt, hogy az ilyen TiO_2 minták felületét pásztázó alagútmikroszkópiával is vizsgálni tudjuk.

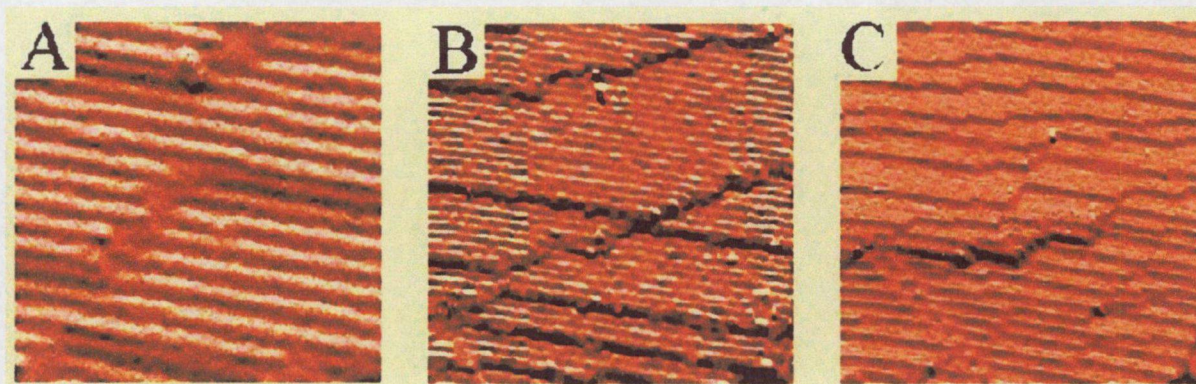
A tiszta TiO_2 (110) felületen [5-9] a tömbi szerkezetnek az ún. 1×1 -es elemi cella felel meg, de 900 K felett történő felületi átrendeződések hatására különböző $1 \times n$ -es struktúrák alakulnak ki ($n=2-5$). 1200 K-es hőkezelést követően az 1×2 -es szerkezet a jellemző.

A rutil $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ felület kétféle Ti-atomot tartalmaz. A [001]-es irány mentén hatszoros koordinációjú Ti atomok (mint a tömbi szerkezetben) váltakoznak ötszörös koordinációjúakkal, amelyek szabad kötéssel rendelkeznek a felület felé. Kétféle oxigénatomot is megkülönböztethetünk: az egyik háromszorosan koordinált (mint a tömbben), a másik kétszeresen koordinált az úgynevezett híd oxigén. Ezen utóbbiak

hőkezeléssel könnyebben eltávolíthatóak, s a keletkező ponthibák makroszkópiusan is befolyásolják a felület kémiaiáját [10].

Az STM-képeken megjelenő sorokat első közelítésben mind az oxigén-hídsorokkal, mind az ötös koordinációjú titánion sorokkal lehet azonosítani. A kétféle centrum között a formiát- ill. a kloridionok adszorpciója alapján lehetett kísérletileg különbséget tenni. Ma már általánosan elfogadott az az értelmezés, hogy az alagútmikroszkópiai képeken megjelenő kiemelkedő sorok a geometriailag mélyebben (a tütől távolabb) elhelyezkedő Ti-ionokkal azonosíthatók [11]. Ezt az értelmezést az elméleti számítások (DFT-módszer) is alátámasztották: a betöltetlen elektronállapotok főként a titánionokon lokalizálódnak, még abban az esetben is, ha az oxigén-hídsorok alkotják a legfelső atomi réteget. Ily módon az elektronikus szerkezetnek domináns szerepe van az STM-képeken megjelenő magasságviszonyokra (korrugáció).

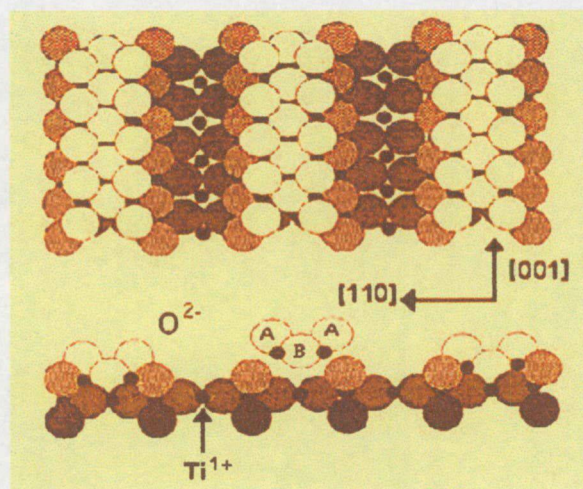
Az ún. (1x2) rekonstrukciójú $\text{TiO}_2(110)$ felület pontos szerkezetéről az utóbbi pár évben széles körű tudományos vita folyt [12-14]. Az 1x2-es struktúra elemi cellája 0,30 nm x 1,31 nm méretű. A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ -(1x2) felület az 20x20 nm-es 50x50 nm-es és 200x200 nm-es nagyságú területei a 8. ábrán (A, B, C) láthatók. A 20x20 nm-es ábrán látható teraszok átlagosan 10 nm szélesek, a lépcsők fő iránya [001]-es és kisebb beszögellések figyelhetők meg 20-40 nm-enként. Ez a szerkezet kialakulhat ionbombázott felületek alacsonyabb hőmérsékleteken történő izzításának hatására is,



8. ábra

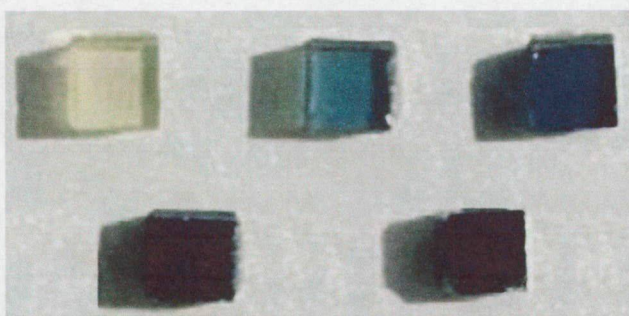
A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ -(1x2) felület szerkezete.

de alapvetően akkor jelentkeznek, ha a kiindulási TiO_2 kristály jelentős mértékben tartalmaz oxigénhiányos helyeket. Onishi és munkatársai olyan – ma már igen széles körben elfogadott – modellt javasoltak, amely szerint egy szegregációs folyamat során egydimenziós epitaxiális Ti_2O_3 -sorok képződnek (1×2) elrendezésben a lényegében (1×1) szerkezettel rendelkező felületen (9. ábra) [13]. Megjegyezzük, hogy a több napig tartó magas hőmérsékletű hőkezelés hatására az eredeti állapothoz képest az oxidkristály színe is megváltozik, fokozatosan egyre mélyebb zöldes-szürkévé válik (10. ábra).



9. ábra

A tiszta TiO_2 (1×2) szerkezete.



10. ábra

TiO_2 színváltozása hőkezelés hatására.

2.3. Fémek diffúziós tulajdonságai oxidhordozókon

Az oxidfelületeken hordozott nemesfémszemcsék növekedésének, illetve tágabb értelemben a hordozott fémréteg termikusan aktivált morfológiai változásainak megértése számos alkalmazás szempontjából fontos, a heterogén katalízis területétől egészen a mikro- és nanoelektronikáig. A széleskörben alkalmazott oxidhordozós katalizátorok szerkezetileg egy többé-kevésbé inaktív hordozó (oxid mikrokristallit) felületére rétegzett fémszemcsékből állnak, amelyek méreteloszlása az 1-10 nm tartományba esik. A fémkristallitok növekedése többnyire nem kívánatos, mert a katalizátor aktív felületének csökkenését eredményezi. Mindazonáltal gyakori jelenség, hogy a fémszemcsék mérete fokozatosan változik a katalizátor működése során. Ezen folyamat kísérleti tanulmányozása meglehetősen nehéz, s így a részecskenyövekedést meghatározó tényezők kevésbé tisztázottak. Felhasználva az Lifshitz-Slyozov-elmélet (LS-elmélet) Kelvin-egyenletre vonatkozó következtetéseit, azt lehet megállapítani, hogy meghatározott feltételek esetén a felületi diffúzió 3D-s kristallitok kialakulásához vezethet [15]. Ezt a mechanizmust, viszonylag nagy kristallitok (≈ 100 nm) esetén Rutherford visszaszórási és atomerő mikroszkópiái (AFM) kísérletekkel sikerült bizonyítani - pl. Sn/Si(111) és CdSe/ZnSe rendszerekre vonatkozóan [16]. A heterogén katalízisben szerepet játszó fémkristallitok azonban általában sokkal kisebbek (< 10 nm), ezért az LS-elmélet feltételei nem teljesülnek ebben az esetben.

Folyadékok és szilárd anyagok felületén a fenti részecskeméret-változást, az ún. Ostwald-féle feldurválással („Ostwald ripening”) értelmezhetjük. Az Ostwald-féle feldurválás az elsőrendű fázisátmenetek késői szakaszában jelentkezik, amelynek során a nagyobb cseppek, szemcsék, kristallitok, vagy szigetek növekednek, kondenzálódnak a kisebbek rovására (felületi szublimáció). A folyamat fizikai hajtóerejét az átlagméret növekedésével bekövetkező felületi szabadenergia csökkenése adja. A feldurválás leírására általában a következő összefüggést alkalmazzák: $l(t)=A+Bt^x$, ahol “A” és “B” konstansok. A Kelvin-egyenletet felhasználva egy részecske oldhatósága és sugara közötti összefüggés leírására azt találták, hogy a nagysűrűségű fázis egyenletesen

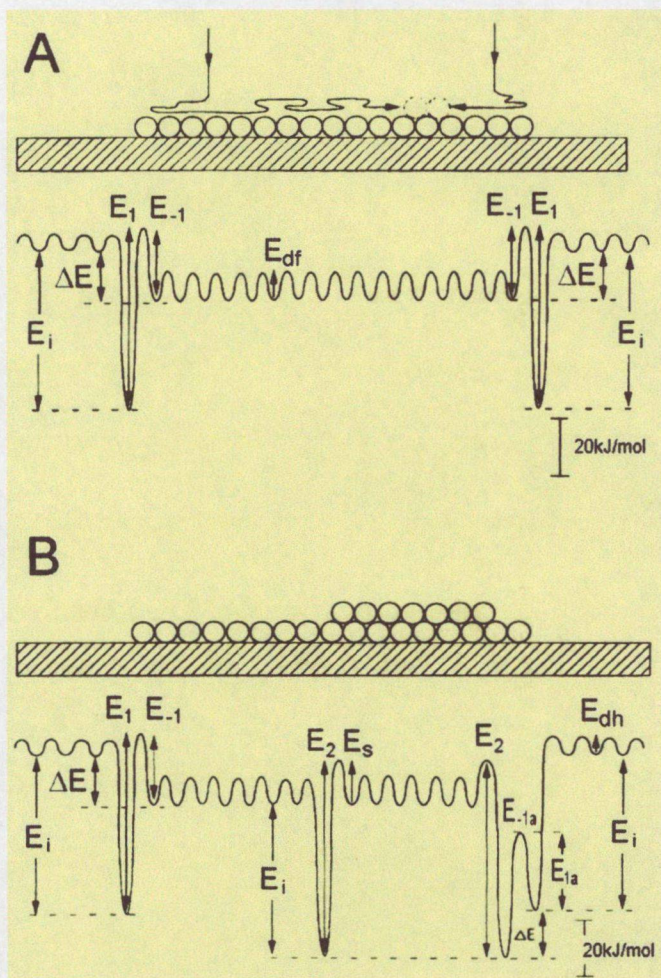
elosztott 3D-s cseppeire vonatkozóan a növekedési exponens határértéke $x=1/3$. Az inert és reaktív körülmények között nyert számos adat azt mutatja, hogy a katalizátor részecskék növekedésére az "x" értéke 5 és 11 között változik [17]. A hőmérséklet növelésével, "x" gyakran csökken. Egy lehetséges modell, amely az $x>4$ -et értelmezi, azon a feltételezésen alapul, hogy a katalizátorszemcsék képesek önállóan diffundálni a felületen és az egymással történő ütközések által növekednek. Mindamellett, pillanatnyilag alig létezik olyan mikroszkopikus szimuláció, amely kvantitatíve alkalmazza ezt a kollektív-diffúziós mechanizmust.

A részecskénövekedés egyes szakaszainak (nukleáció, növekedés és feldurvulás) megkülönböztetését a kétkomponensű elegyek, páralecsapódás, olvasztásos krisztallizáció, túlteltett ötvözetek fázisátalakulásainak vizsgálata vetette fel. A kapott eredmények megfelelnek az LS-elméletnek. Többek között Bender és Ratke Cu-Co ötvözetek esetén tanulmányozták az Ostwald-feldurvulást pásztázó elektronmikroszkópiával az 50-500 μm -es mérettartományban [18]. Ezen eredmények azonban csupán a közel ideális 2D-s vagy 3D-s rendszerekre érvényesek. Sokkal kevesebb figyelmet szenteltek az ideálistól eltérő rendszerekben lejátszódó Ostwald-feldurvulásnak, például a 2D-ből 3D-s struktúrákba való átmenetek vonatkozásában vagy szennyezések által befolyásolt folyamatokban.

Az ultravékony fémfilmek szerkezetének kialakulásában nyilvánvalóan fontos szerepet játszanak a felületi diffúziós folyamatok [19]. Az elmúlt évtizedekben az ilyen típusú kémiai rendszereket igen széles körben vizsgálták. A különböző felületi diffúziós mechanizmusokat elemző kutatások vélhetően már a közeljövőben lehetővé teszik, hogy ú.n. felületi "önszerveződés" módszerével tetszőleges nanoszerkezeteket tudjunk létrehozni. Az utóbbi években az atomszondás technikák elterjedése megalapozta azt a lehetőséget, hogy ezen folyamatok elemi lépéseit felderíthessük az atomi léptékben ellenőrzött modellrendszereken végzett kísérletek segítségével.

Az elméleti tárgyalásokat a legegyszerűbb szerkezetek vizsgálatával kell kezdenünk ahhoz, hogy összetettebb rendszerek elemzésére is képesek legyünk. Az első modellek csak az atomok depozícióját és diffúzióját, valamint a sík szigetekhez történő irreverzibilis aggregációját vették figyelembe. A modellt tökéletesíthetjük azzal, ha az

egyensúlyi klasztermorfológia szimulálására reverzibilis aggregációt is megengedünk. További lehetőség a komplexitás irányában, hogy (i) feltételezzük újabb rétegek képződését (3D-s szigetek kialakulása); (ii) figyelembe vesszük a felületi hibák jelenlétét a szubsztráton, amelyek a monomerek csapdáiként viselkednek a folyamat során; (iii) megengedjük az atomok felületről történő deszorpcióját (párolgás), ami különösen magas hőmérsékleteken játszhat szerepet. A fématomok oxidfelületeken és fémszemcséken történő mozgásának sematikus rajza, ill. az ehhez tartozó energetikai viszonyok láthatók a 11. ábrán. Három különböző diffúziós elemi lépést különböztethetünk meg:



11. ábra

(A) Diffúzió 2D-s krisztalliton.
(B) 3D-s krisztallit kialakulása.

a szubsztrát felületén, a szubsztrát és az aggregátum határán (lépcsőhelyek, periméter zóna), valamint a klaszter felületén. Alapvetően két különböző energiaértéket definiálunk a modellben: (i) E_i , az oxid felületén és a fémkrisztallit peremén (amely a legerősebben kötő centrum) érvényes kötési energia különbsége; (ii) ΔE , egy fématom adszorpciós energiájának különbsége az oxidhordozó ill. a fémkrisztallit felületén. Az

oxidfelületeken a fématomok kötődése gyengébb, mint a fémen, s ezzel magyarázható az a sok esetben megfigyelt termodinamikai tendencia, amely szerint a fém nem nedvesíti az oxid felületét, hanem többrétegű 3D-s szigeteket alkot (11. ábra B) [19]. A második fémrétegről az elsőre történő diffúzió csak kismértékben gátolt, amelyet Schwoebel-gátnak (E_s) is neveznek. Általában az E_i , E_1 és E_2 energiák értéke közel azonos nagyságrendű, mivel ezeket alapvetően az erős fém-fém kölcsönhatás határozza meg.

A diffúziós gátak általában lényegesen kisebbek, mint a deszorpciós gát (teljes kötésszakadás), így a felületen történő mozgáshoz csekély aktiválási energia szükséges, s ennek következtében a fémszigetek növekedhetnek. Másrészt egy adott rétegről a felső rétegre jutás aktiválási energiája (amely közelítőleg egyenlő E_i -vel) nagy a termikus energiákhoz viszonyítva, tehát alacsonyabb hőmérsékleteken a szigetek vastagodása nem kedvezményezett. Ez akadályozza meg, hogy a 2D-s szigetek átalakuljanak a termodinamikailag kedvezőbb 3D-s szerkezetekké. Az oxidon adszorbeált átmenetifémek esetén a ΔE értéke jellemzően a fém szublimációs energiájának 15-29 %-a. Feltételezve a 2D-s szigetek hexagonális szerkezetét és csak a legközelebbi szomszédok kölcsönhatását figyelembe véve, a nagy 2D-s szigetek átlagos E_i értéke egyenlő lesz a fém-fém kötés háromszorosával, vagy a szublimációs energia felével. Mivel fémek esetében az ú.n. soktest-kölcsönhatás érvényes, így ez utóbbi kalkuláció kis túlbecslést tartalmaz. Mindamelllett az a feltétel, hogy ΔE pozitív legyen - de kisebb, mint E_i - a legtöbb átmenetifém/oxidhordozó rendszer esetén érvényes. Amennyiben ΔE meghaladja E_i értékét, akkor nem alakulnak ki stabilis adszorpciós helyek a 2D-s szigetek szélén, s ily módon hatékony 2D-s növekedés nem következik be, még meglehetősen alacsony hőmérsékleten sem. A 11. B ábrán az E_i viszonylagosan nagy értéke azt eredményezi, hogy a tiszta oxid felületre vitt fématomok megtapadnak a 2D-s szigetek szélén, feltéve, hogy a hőmérséklete elég magas az oxidon történő vándorláshoz. A 2D-s szigetek tetejére kerülő atomok viszont csapdázódnak a felső rétegen, ha a diffúziós energiagátakon történő vándorlás a szigeten és a hordozón termikusan gerjeszthető. Amikor a szigetek nagysága egy bizonyos értéket elér, akkor a

2D-s növekedés megáll. Ez azzal magyarázható, hogy ekkor a szigeteken vándorló atomok elég gyakran ütköznek ahhoz, hogy új szigetek alakuljanak ki a következő rétegben, amelyek csapdaként működnek az első rétegre vitt fématomok számára (11. ábra B). Így azok nem lépnek le az első rétegről az oxidra, hanem ezekhez a második rétegben található szigetszélekhez tapadnak. Ugyanakkor - bár sokkal kevésbé nyilvánvalóan - a második rétegbeli szigetszélek energetikailag utat nyitnak az oxidról a fémszigetre történő diffúzió számára, ami a 11. B ábra jobb oldalsó részén látható. Mindenesetre ez a folyamat átmenetileg lassítja a sziget területének növekedését, tehát a sziget főleg vastagodni fog, amíg fémet adunk rá. Amennyiben elegendő mennyiségű első rétegbe felvitt adatom képes a következő rétegbe jutni, akkor a 2D-s sziget területe idővel csökkenhet is, miközben többrétegűvé vastagodik. Ha azonban a fém adszorpciós energiája ugyanazon fémen nem haladja meg az oxidon érvényes adszorpciós energiát többel, mint a sziget széleitől a teraszokra történő kétdimenziós diffúzió aktiválási energiája, akkor a 2D-s szigetek területe növekedni fog, egy kritikus méretig, ami után a felszínükön növekednek felfelé. A következő réteg növekszik, amíg eléri az alatta lévő réteg széleit, azután a következő rétegek ugyanígy. A fémszemcsék vastagodása természetesen nem csak az adatom-fluxus által kialakított második réteg hatására következhet be, hanem a perematomoknak a második rétegbe történő termikus aktiválásával is. Tehát a folyamatos fémpárolgatás eredménye egy vékony filmréteg növekedése. XPS és más spektroszkópiák esetén az oxidra jellemző csúcsok intenzitása csökken, a lerakódott fém csúcsainak intenzitása nő és közelítőleg az adott fémre jellemző energiánál jelenik meg. Ezek a párolgatás során történő változások információt szolgáltathatnak a film növekedéséről. A rendezett növekedést, pl. egy epitaxiális réteget, nyomon lehet követni különböző diffrakciós technikákkal, főleg RHEED-el. Vastagabb fémszemcsék esetén az elektronmikroszkópos módszerek alkalmazhatóak a leghatékonyabban.

Alapvetően háromféle módon növekedhetnek a vékonyfilmek egy szilárd anyag (hordozó) felületén. Ha a határfelületi feszültség a film és a szubsztrát között alacsony, és a hőmérséklet elég magas ahhoz, hogy fellépjen a felületi diffúzió, akkor az

adszorbeátum folyamatosan növekedhet egy atomi réteg vastagságban, így kialakul az első monoréteg. Az abszorbeátum további növekedése az első monorétegre épülő második, harmadik monorétegben folytatódhat, egy két-dimenziós rétegenkénti („layer by layer”) módban (Frank - Van der Meerve növekedés) valósulhat meg. Ha a határfelületi feszültség a film és a szubsztrát között magas, háromdimenziós szigetek illetve klaszterek alakulnak ki a felületen, amelyeket Volmer-Weber növekedésnek nevezünk. Közbülső esetek is előfordulhatnak, amely esetén kialakul egy kezdő monoréteg, majd ezen nem a következő réteg, hanem háromdimenziós szigetek alakulnak ki, ezt Stranski-Krastanov növekedési módnak hívjuk. Mindhárom növekedési módot megfigyelték már oxidfelületekre párologtatott fémek esetén, habár nem mindig egyszerű megkülönböztetni őket. Sok fémfilm növekedése különbözőképpen valósul meg levegőn, illetve UHV-körülmények között. Az ilyen eredmények azt mutatják, hogy a felületi feszültség az oxid és a fém között nagyon érzékeny a felületi szennyeződésekre és hibákra. A szubsztrát és az adszorbeált atomok kölcsönhatásának eredményeként a növekedésnek gyakran van egy kedvezményezett iránya, amit a szubsztrát geometriai szerkezete határoz meg. Egy „fő” kristálysíkon a leggyakoribb növekedési mód az, amikor a szubsztrát felületével párhuzamosan történik a növekedés, de az adszorbeátum rácsszerkezetét nem befolyásolja a szubsztrát rendezettsége az adott síkban, például az „fcc” (lapcentrált köbös) fémek esetén ez gyakran egy szoros illeszkedésű (111) sík. Néhány esetben az adszorbeátum és a szubsztrát kristályszerkezete olyan, hogy még ezen a „fő” (előnyben részesített) síkon is külön rendezettséget tapasztalunk, tehát a film valamely kristálytani irányban a szubsztrát által meghatározott szerkezetű. Ezt a növekedési módot nevezik epitaxiálisnak, vagy heteroepitaxiálisnak (amennyiben a fedőréteg anyaga más, mint a szubsztráté).

2.4. Felületi diffúzió szerepe a heterogén katalitikus folyamatokban

A jelen fejezetben a heterogén katalitikus folyamatokban szerepet játszó adszorbeált molekuláknak és köztitermékeknek stabil fémklasztereket tartalmazó oxidfelületen történő diffúzióját vizsgáljuk [20]. Egy ideális kristály felületével ütköző gázmolekula energiát veszít az ütközések során, s bizonyos valószínűséggel megkötődik. Ez a folyamat természetesen függ az adszorpció hőtől és a becsapódó molekula kinetikus energiájának disszipációjától, továbbá különösen érzékenyen függ a felületi hibahelyektől, mint pl. az atomi lépcsők koncentrációjától és szerkezetétől. Ez a jelenség alapvetően a koordinációs szám eltéréseivel kapcsolatos a különböző felületi helyeken.

Az atomok és molekulák felületi megkötődésére vonatkozóan két esetet különböztethetünk meg: (i) fiziszorpció és (ii) kemiszorpció.

A fiziszorpció (fizikai adszorpció) során Van der Waals típusú kölcsönhatás létesül az adszorbens és az adszorbeátum között, a molekula felületi diffúzió során fokozatosan elveszíti energiáját és végül adszorbeálódik. A folyamat nem jár kémiai kötések felszakadásával, a fiziszorpcióval kötött molekula megőrzi elektronikai szerkezetét, csupán rezgési állapotaiban történik változás.

A kemiszorpció esetén a felülethez ütköző részecske kémiai kötést képez az adszorbenssel. Az ún. preadszorpció állapotban a részecske a felületen diffundálhat (a szabad úthossz általában csupán néhány atomi távolságra terjed ki), s a folyamat végén energetikailag a lehetséges legalacsonyabb kötési állapotba kerül. A kemiszorbeált molekula bizonyos kötéseit szakadhatnak a felületi atomok lekötetlen vegyértékinek megfelelően (katalitikus hatás). Az adszorbeált részecskék (molekulák, átmeneti formák) a felületi borítottságtól és diffúziós tulajdonságaiktól függően kölcsönhatásba kerülhetnek. Ha az adszorbeátumok vonzzák egymást, akkor szigetszerű képződményekké állnak össze. Az adszorbens és adszorbeátum közötti kölcsönhatás erőssége általában meghatározza az utóbbi mozgékonyágát a felületen. E

mozgékonyosság a katalitikus folyamat egyik lényeges tényezője, mivel az aktivitás akár meg is szűnhet, ha a reaktáns molekulák olyan erősen kötődnek a felülethez, hogy nem képesek vándorolni az adott hőmérsékleten. Általában a diffúzió aktiválási energiája 10-20 %-a az adszorbens-szubsztrát kötési energiájának, és értéke a borítottságtól is függ. A részecskék könnyebben vándorolnak egy teraszon, mint a lépcsőkön, és gyakrabban megkötődnek a felületi hibahelyeken. Mindezek a folyamatok dinamikus szimulációkkal leírhatók, amelyek közül az ún. Monte Carlo algoritmusokat (MC) ma már széles körben alkalmazzák ilyen jelenségek vizsgálatában.

A következőkben - példaként - a felületi diffúzióknak egy adott katalitikus folyamatban játszott szerepére vonatkozó leírást ismertetünk Zhdanov és Kasemo munkája alapján, amelyben a szerzők MC algoritmust használva vizsgálták a $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ típusú reakciók kinetikáját [20].

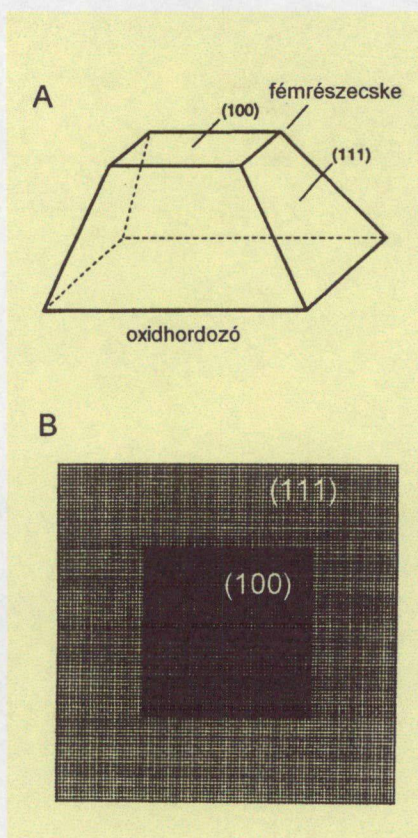
A szimulációs modellben Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanizmust feltételeztek, valamint periodikus peremfeltételeket használtak egy olyan felületen, amelynek közepén néhány nanométer nagyságú fémszemcse területet definiáltak. A szimulált elemi lépések sebességeinek kiválasztása realiztikus arányban történt, amennyiben az LH lépés gyorsabb az "A" és "B₂" adszorpciójához képest, de lassúbb, mint az "A" diffúziója, továbbá a "B" részecskék nem mobilisak. Az eredmények azt mutatták, hogy a nm-es méretű hordozott fémrészecskék esetén a reakció kinetikája lényegesen eltér az kiterjedt (makroszkópikus) fémfelületen tapasztalható kinetikához képest. A paraméterek értékétől függően a reakcióablak a nm-es részecskékkel borított felületen jóval szélesebb vagy keskenyebb lehet. Az alábbiakban ezen jelenség vizsgálatának néhány fontos részletét ismertetjük.

A valódi katalizátorok esetében egyenletesen visznek fel néhány nm átmérőjű fémszemcséket a többé vagy kevésbé inaktív hordozóra. Általában fontos szempont, hogy maximalizálják az egységnyi tömegre, vagy térfogatra eső aktív fémfelületet. Az ún. 2D modellkatalizátorok esetében jól meghatározott feltételek mellett, modern nanotechnológiák alkalmazásával (mint pl. litográfiailag irányított gócképződés és növekedés) hoznak létre katalizátorfelületet. Csak az így kialakított modellrendszerek

alkalmasak arra, hogy az elméleti számítások eredményeit kísérletileg ellenőrizni lehessen. A hordozott nanoszemcséken ill. a makroszkopikus fémfelületeken lezajló katalitikus folyamatok között mutatkozó eltérések régóta ismertek a heterogén katalízisben ("structure-gap", "pressure-gap"). A szimulációk azonban kvantitatív összefüggést adhatnak mindezen jelenségekre. A szerzők jelen esetben vizsgálták a diffúzió vezérelt kölcsönhatást a katalizátorszemcsé különböző részein, valamint a reaktánsok hordozón történő adszorpcióját. Mindkét tényező szerepe jelentős lehet, amelyek megváltoztathatják a reakció kinetikáját a végtelen felületre vonatkozó hasonló számításokhoz viszonyítva. A reakcióban a szomszédos lapok szerepét speciális határfeltételek bevezetésével modellezték. A hordozott nanoszemcsék esetén a következő tényezők bizonyultak fontosnak (amelyek nem jelentkeznek ideális

egy kristályok esetében): a kristálysík orientációjától függő tapadási koefficiens, kötési energia, reakciósebességi állandó, illetve a diffúziós tömegtranszport a nanoszemcsék határain keresztül [20].

Egy néhány nanométer átmérőjű fémszemcsé a tömegének megfelelő felülettel rendelkezik. Az optimális szemcsé konfiguráció a felületi szabad-energia minimalizálása révén az ismert Wulff-konstrukcióval határozható meg. Ez az elv olyan oldallapokat eredményez, amelyekkel a legnagyobb terület tölthető ki stabil, alacsony Miller-indexű lapok segítségével. Amint az a 12. A ábrán látható, a legegyszerűbb esetben a hordozott szemcséknek két típusú oldala van: (111) és (100). A katalizátorszemcsék általános alakját és a felületi atomok stabil elrendeződését az adszorbeátumok is módosíthatják (ismert,



12. ábra

- (A) Jellegzetes fémrészecske-geometria.
 (B) Az MC-szimulációban használt modellrészecske.

hogy a Pt (001) lap spontán újrendeződik), ettől azonban a szerzők eltekintettek. A modellben a $2A+B_2 \rightarrow 2AB$ katalitikus reakciót szimulálták, a katalizátorszemcsén (egy 100×100 -as négyzetlapon) az 50×50 -es központi helyzetű elrendeződés reprezentálja a (001)-es fedőlapot, a külső rész pedig az (111)-es oldallapokat (12. ábra B). Különböző értékeket lehet használni "B₂" (és/vagy "A") tapadási koefficiensére a felületen történő adszorpciókor a centrális lapon és az oldallapon. Mivel a tapadási koefficiens értéke függ a kristálylapok orientációjától, ezért várhatóan ez fontos tényező a nanométeres katalizátorszemcsék reakciói esetében. További tényezők szerepe is vizsgálható a modellel, mint például a peremek hatása, az adszorbeátum-adszorbeátum közötti kölcsönhatás szerepe. A modellszámításaik alapján a szerzők arra az alapvető megállapításra jutottak, hogy a különböző lapokkal rendelkező nanométer nagyságú katalitikus részecskékkel borított felületeken a reakciók kinetikája - a reagensek diffúziós tulajdonságai miatt - lényegesen különbözik a kiterjedt felületeken érvényes kinetikától, különösen akkor, ha a felületi formák diffúziós szabad úthossza összemérhető a nanorészecskék átmérőjével [20].

A katalitikus reakciók kétdimenziós modellanyagokon történő vizsgálata alkalmas a fentiekben ismertetett elméleti számítások igazolására, hiszen előállításuk és vizsgálataik során a kísérleti paraméterek szabályozhatók. Az egyre bonyolultabb, több feltételt figyelembe vevő rendszerek alkalmasak a reális katalizátorok működése során lejátszódó folyamatok modellezésére, értékes információkat szolgáltatva a tanulmányozott reakcióról. A jelen munka célja is többek között az, hogy a további katalitikus vizsgálatokra alkalmas anyagi modellrendszert hozzunk létre.

2.5. A TiO₂ főbb gyakorlati alkalmazásai

A félvezető tulajdonságú nanorészecskék, így például a TiO₂ jelentős szerepet játszik a fotokatalízisben, a heterogén katalízis területén, napelemekben, gázérzékelőkben, korrózióvédelemben, optikában, festékként, valamint orvosi implantátumokban is. A legtöbb heterogén katalizátor egy oxidhordozón lévő fémrészecskékből áll. Számos fémrészecske-növesztést TiO₂ hordozón valósítottak meg először. Ezek a fém/TiO₂ rendszerek modellként szolgálnak a valódi fém/oxid katalizátorokon végbemenő folyamatok ellenőrzött tanulmányozására. Hagyományosan, a TiO₂ komponense a kevert vanádium és vanádium oxid/TiO₂ rendszereknek amelyet szelektív oxidációs reakciókban alkalmaznak [21-25]. Az erős fém-hordozó kölcsönhatás (SMSI) is befolyásolja a folyamatot, mivel bizonyos fémek részecskéi redukált TiO_x fedőréteggel borítódnak be. Ezt a viselkedést felületvizsgálati módszerekkel is igazolták [26-29]. Fokozott érdeklődést keltett az a felfedezés, hogy TiO₂-don finoman diszpergált Au részecskék és más redukálható fénoxidok szokatlanul alacsony hőmérsékleten oxidálják a CO-t. Számos kutatás tárgyát képezi jelenleg is a folyamat pontosabb tisztázása [29-32]. A TiO₂ katalitikus ipari alkalmazására fém/TiO₂ rendszerek esetén láthatunk néhány fontosabb példát az 1. táblázatban.

1.	Sol-gel Cu/TiO ₂ katalizátor alkalmazása a CO ₂ metanollá történő fotokatalitikus átalakítására vizes közegben (üvegházhatás csökkentése + folyékony energiahordozó előállítása napenergia felhasználásával) [33]
2.	A CO alacsony hőmérsékletű (300K) oxidációja Au/TiO ₂ katalizátoron (káros anyagok eltávolítása a levegőből, H ₂ üzemanyag tisztítása) [34]
3.	CO és egyéb anyagok (aldehidek, fenolok) hidrogéneződése magas hőmérsékleteken redukált (SMSI) Pt/TiO ₂ katalizátorokon [35]
4.	Alkoholok szelektív parciális oxidációja VO _x /TiO ₂ katalizátorokon [36]
5.	Nitrogén-oxidok ammóniával történő redukciója VO _x /TiO ₂ katalizátorokon [37]

1. táblázat

Katalitikus ipari alkalmazások (potenciális és tényleges) a fém/TiO₂ rendszerek esetén.

A TiO_2 fotoelektromos és fotokémiai tulajdonságainak kutatása a igen fontos terület. A kezdeti munkák Fujishima és Honda nevéhez fűződnek [38-41]. A víz fotólízisét TiO_2 elektródákkal végezték, azt, hogy a felületi hibahelyek szerepet játszanak a víz H_2 és O_2 -né bontásában a TiO_2 -egykristállyal szimulálták. Sajnos a TiO_2 csupán kis hatásfokkal tudta a napenergiát átalakítani. Kolloid szuszpenziókat alkalmaztak, festék molekulák hozzáadásával próbálták növelni a napelemek hatékonyságát. TiO_2 alapú fotoelektrokémiai konvertereket hoztak létre. A TiO_2 fotokatalízisben betöltött szerepével is számos cikk foglalkozik [42-46].

A TiO_2 alkalmazásának jelenleg legaktívabban kutatott területe a szerves molekulák lebontása fény jelenlétében. A TiO_2 félvezető, a napfény hatására elektron-lyuk pár képződik, és a létrejött töltéshordozók a felületre vándorolnak, ahol reagálnak az adszorbeált vízzel és oxigénnel. Ez reaktív gyökök képződéséhez vezet, amelyek bármilyen adszorbeált szerves molekulát megtámadhatnak, és végső soron teljes CO_2 -dá és H_2O -zé történő lebontásukat eredményezi. A folyamatot alkalmazzák a szennyvizek tisztítására [47].

A TiO_2 -t baktericid hatása miatt fertőtlenítésre is alkalmas, TiO_2 szuszpenzió patkányokba fecskendezve és UV fényvel megvilágítva lassíthatja, vagy akár meg is állítja a daganatos sejtek burjánzását [48-51].

Gázmolekulák adszorpciójának hatására megváltozik a félvezető fénoxidok vezetőképessége. Ezt a tulajdonságukat kihasználva alkalmazhatók gázérzékelőként [52]. A TiO_2 -t oxigén gázérzékelőként, valamint az autó motorokban a levegő/üzemanyag keverék ellenőrzésére elterjedten használják.

TiO_2 -t tartalmazó festékekből jelenleg 4 millió tonnát gyártanak évente. A festék nem mérgező, biztonságos, könnyen diszpergálható a felületre. Márványt védő festékréteggént alkalmazzák (pl. görög szobrok védelme a környezetszennyezéstől). Élelmiszeripari és kozmetikai alkalmazása is ismert [53-56].

A TiO_2 -ot széleskörűen alkalmazzák optikai vékonyfilm rétegek előállítására. A fény reflexiójának és transzmissziójának hányadosát a refrakciós indexszel adják meg (amely a TiO_2 esetében a legmagasabb értékű). Egymásra rétegezve egymáshoz közeli

optikai indexű vékonyfilm-rétegeket üveghordozón, olyan reflexió/transzmissziós tulajdonságú réteg alakítható ki, amely számos területen alkalmazható. Például dielektrikus tükröknél lézerek számára, valamint megnövelt reflexióképességű fém tükrök esetében [57].

A nanoszerkezetű TiO_2 elektródák ma egyre növekvő figyelemben részesülnek. Különösen érdekes terület a TiO_2 nanokrisztallit-filmek elektronikai eszközökben történő alkalmazása. Ilyen típusú eszközök vezérlik a fény transzmisszióját ablakokon, vagy a fény reflexióját tükrökön és kijelzőkön. Ezek két kiegészítő elektródán alapulnak (pl.: TiO_2 és WO_3) amelyek megváltoztatják a színüket elektromos áram indukált redukció/oxidáció hatására [58].

Az emberi testben alkalmazott fém implantátumok jelentős része is TiO_2 -ből készül, mivel korrózióállóságot biztosít, valamint megfelel a megkövetelt biológiai körülményeknek a szervezetben [59].

3. Kísérleti háttér

3.1. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

A kísérletek alatt az atomi tisztaság eléréséhez alapvetően szükséges az ultranagyvákuum (UHV) biztosítása. A reális katalitikus folyamatokban több nagyságrenddel nagyobb nyomás a szokásos, de a katalitikus reakciók elemi lépései reális körülmények között is a katalizátor felületén adszorbeált monomolekuláris rétegben (MR) játszódhatnak le, amelyet UHV körülmények között is biztosíthatunk. Ez alapján ma már lényegében elfogadott, hogy az UHV-ban nyert eredmények bizonyos körülményekkel, de a reális körülmények között lejátszódó folyamatok jellemzésére is felhasználhatók. Napjainkra számos olyan módszert fejlesztettek ki, amely képes a szilárdtestfelület és az azon kialakult felületi formák anyagi összetételének jellemzésére.

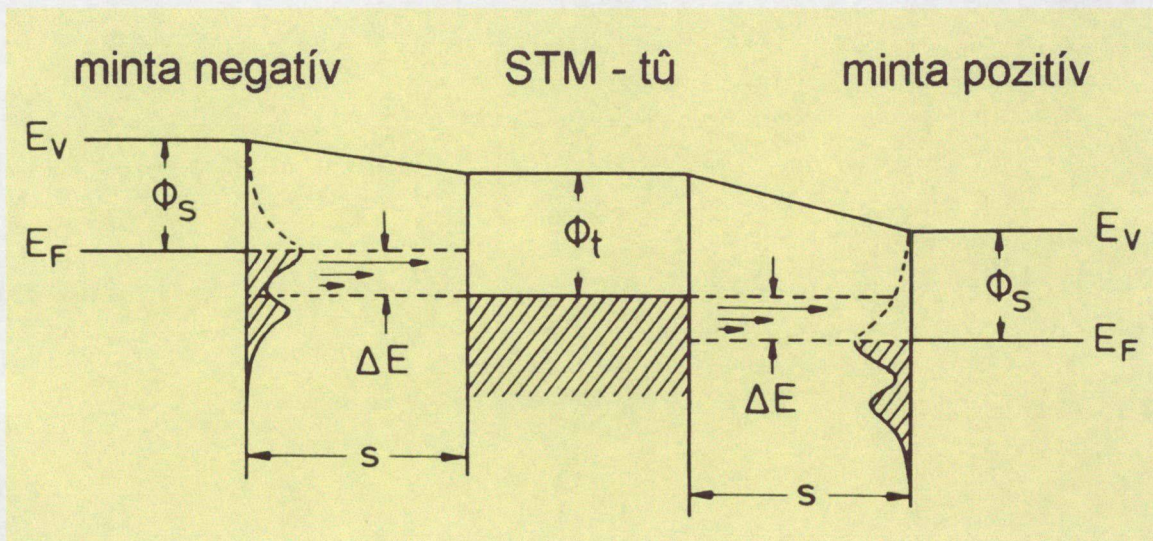
3.1.1. Pásztázó alagútmikroszkópia (STM)

A szilárdtestek atomi léptékű leképezése már sok évvel az STM felfedezése előtt is elérhetővé vált (térlionizációs és téremissziós mikroszkópia - FIM és FEM - segítségével), mégis a pásztázó alagútmikroszkópia alapvetően új lehetőségeket nyitott a szilárdtestek felületi szerkezetének kutatásában. Az atomi erők vákuum-alagutazásban játszott szerepének felismerése vezetett az AFM (atomerő-mikroszkóp) felfedezéséhez is. G.Binnig, H. Rohrer és munkatársaik az IBM zürichi kutató laboratóriumában (1981) sikeres kísérleteket hajtottak végre a kifejlesztett pásztázó alagút-mikroszkópiái (STM) berendezésükkel, s azóta ez a módszer igen széles alkalmazásra talált a legkülönbözőbb kutatási területeken. A kezdeti időszak néhány elképzelése mára már megvalósult és olyan jövőbeli alkalmazási lehetőségek is kirajzolódtak, - főleg a nanotechnológia területén - amelyek korábban megvalósíthatatlannak tűntek. Az első sikeres STM-kísérletek után 5 évvel G. Binnig és Rohrer fizikai Nobel-díjban részesült 1986-ban Ruskával együtt, aki az elektronmikroszkópia fejlesztése terén végzett kiemelkedő munkát. Az 1980-as évek

közepétől a laterális felbontás területén forradalmi változást hoztak az atomszondás pásztázó módszerek (Scanning Probe Microscopy - SPM), így a pásztázó alagútmikroszkópia (Scanning Tunneling Microscopy - STM). Ma már egyértelműen látható, hogy ezen eljárások nyitották meg az utat az ún. nanotechnológiai kutatások irányába, mivel nem csupán arra alkalmasak, hogy információt szolgáltatassanak a felületek szerkezetéről, hanem lehetővé teszik az atomi léptékű manipulációt is (atomok, molekulák szándékos mozgása).

Az elektron-alagutazás jelenségét már a kvantummechanika elveinek megalapozásakor felismerték. A kvantummechanika egyik fontos feltevése, hogy egy elemi részecske (pl. elektron) hullámfüggvénnyel jellemezhető, ily módon az elektron véges valószínűséggel tartózkodhat a klasszikus mechanika szerint tiltott energiatartományokban is, képes áthatolni olyan véges magasságú és véges szélességű potenciálgáton, ami a potenciális energiája alapján nem volna lehetséges. Ezt a jelenséget hívjuk alagutazásnak. Az alagutazás valószínűsége a potenciálgát szélességével és magasságával exponenciálisan csökken. Az STM-technika lehetővé teszi, hogy a vizsgált felület tulajdonságait, ill. azok helyről helyre történő változását kövessük, azáltal, hogy a minta felületétől néhány tized nm távolságra lévő szonda (tű) végigpásztáz egy nagyobb területet. A vizsgált felületen a tű atomi pontossággal illeszthető az előre kiválasztott hely fölé és így lokális spektroszkópai mérések is végezhetők. Ez a képesség, valamint az a tulajdonság, hogy nem periodikus felületi szerkezetek is vizsgálhatók - mindenképpen jelentős előnye az STM-nek a többi felület-analitikai technikával szemben. A tű mozgására piezoelektromos vezérlő rendszert és negatív visszacsatolást alkalmazva a felület topográfiája feltérképezhető. Az STM-mel elérhető nagy laterális felbontást alapvetően az eredményezi, hogy az alagútáram és a tű-minta távolság közötti exponenciális összefüggés érvényes. A távolságot 0,1 nm-rel csökkentve az alagútáram kb. egy nagyságrenddel nő. A piezoelektromos pozícionáló kristályokhoz rögzített - W vagy Pt-Ir ötvözetből készült - tű x-,y-,z- irányban tized nm pontossággal mozgatható. Elektromos feszültséget kapcsolva a piezoelektromos alkatrészre, az kitágul, vagy összehúzódik. Ha az x-piezóra fűrészfogjelet, az y-piezóra

emelkedő feszültséget kapcsolunk, a tű pásztázni fog az xy-síkban. Ha a tűt néhány tized nm-re közelítjük a mintához és közéjük (előfeszítő) feszültséget kapcsolunk, elektromos áramot hozhatunk létre, amit alagútáramnak nevezünk. (A fentebb említett potenciálgát szélességét - első közelítésben - éppen a minta és a leképező tű közötti távolság jelenti, a potenciálgát magassága viszont a minta anyagának lokális kilépési



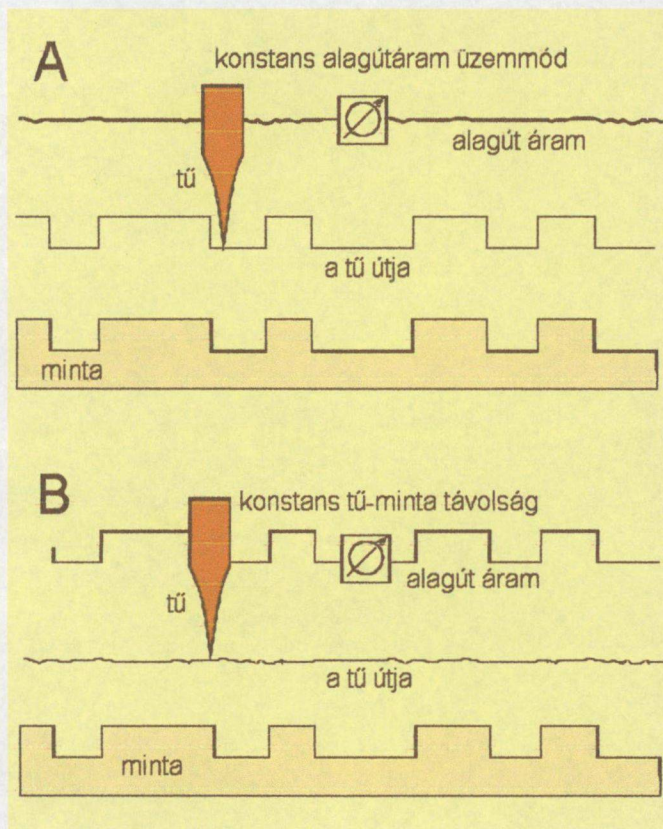
13. ábra

Az elektron alagutazás sávszerkezeti sémája:

E_V , E_F -vákuumszint ill. Fermi szint, s - a minta-tű távolság, Φ_S , Φ_t a minta ill. a tű kilépési munkája, ΔE - minta-tű közé kapcsolt feszültség különbség (U).

munkájának felel meg.) Az alagútáram a tű Fermi-szintjéhez közeli betöltött elektronállapotokból a minta üres energia szintjeire történő elektronátmenettel jön létre, ha a mintára pozitív feszültséget kapcsolunk. Amennyiben a leképező csúcs a pozitív, akkor a tű betöltetlen (ill. a minta betöltött) állapotain keresztül történik az alagutazás (13. ábra). Az alagútáramot felerősítve és feszültségjellé alakítva, az elektronika összehasonlítja egy referenciaértékkel, s ennek alapján szabályozza a z-piezo hosszát. Ha az alagútáram nagyobb a referenciaértéknél, a tű távolodik a felülettől és fordítva. Állandó alagútáram mellett pásztázva az xy síkban megkapjuk a z-piezo egyensúlyi helyzetét, amely képi információvá alakítható. Általános megegyezés alapján a mélyebb magassági helyzeteket sötétebb színtónussal jelöljük.

A legáltalánosabban használt STM működési mód az ún. konstans-áram üzemmód (14. ábra). A visszacsatoló áramkör a z-piezó segítségével a tűt adott



14. ábra

STM leképezés fajtái:
 (A) konstans alagútáram;
 (B) konstans tű-minta távolság.

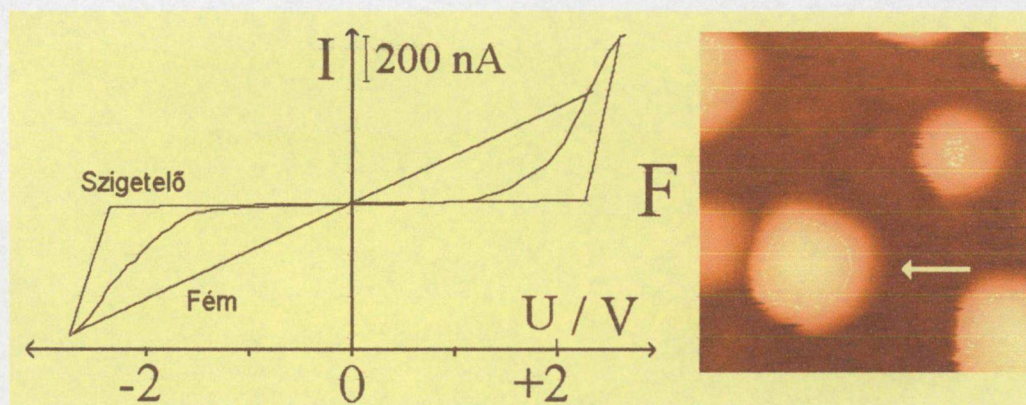
távolságban tartja a minta felületétől, hogy az alagútáram állandó maradjon. Erősen korrugált felületek esetén a pásztázás sebessége korlátozódik, a visszacsatoló áramkör véges reakcióideje miatt. Ekkor az ún. konstans-magasság üzemmódot alkalmazhatjuk, amikor a tű gyorsan pásztázhat a minta felett egy állandó magasságban. Az alagútáramban bekövetkező gyors változások regisztrálása tartalmazza a felület topográfiai tulajdonságait. Az STM az atomszondás pásztázó mikroszkópiákhoz tartozik, amelyek közös jellemzője, hogy a zajcsökkentés igen fontos feltétel.

STM-mérések sokféle környezetben végezhetőek: ultravákuumban, levegőn, inert gázban, folyadékokban, akár elektrolitokban is. A működési hőmérséklettartomány is igen széles (10 K -1000 K). A jövőre nézve érdekes fejlesztési területe az STM-nek az egyes atomok mozgatása a tűvel. Lehetővé válik a felületen egy struktúra (atomi méretű kapcsoló, dióda) felépítése atomról atomra, ami a nanoelektronikában fontos, például új adathordozók megjelenését teszi lehetővé. A tűvel egymáshoz közel vihetünk két atomot, vagy molekulát, és leképezhetjük a reakciótermékeket. Napjainkban egyre inkább terjednek az úgynevezett video-STM készülékek, amelyekkel az igen gyors (>1 kép/sec) felvételi sebesség révén kinetikai mozgásokat „in situ” követhetünk.

3.1.2. Alagútáram spektroszkópia (STS)

Az STM a képalkotó üzemmód mellett spektroszkópai üzemmódra is alkalmas, amely során a lokális elektronszerkezetre vonatkozóan kaphatunk információt, az eljárás neve pásztázó alagútspektroszkópia (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS). Az első STS felvételeket Feenstra és munkatársai készítették. Mivel atomi skálájú a módszer felbontása, lokális információt szolgáltat a minta vizsgálni kívánt néhány nanométernyi területéről. Ez az eljárás jelentős előnye más felületvizsgálati módszerekkel szemben (UPS, AES, EELS), amelyek a felület elektronikus szerkezetéről ennél jóval nagyobb területről adnak információt. Olyan felületi folyamatok, mint az adszorpció, hibahelyek, korrózió, epitaxiális növesztés és nanoszerkezetek előállítása vizsgálhatóak a módszer segítségével nagy felbontásban, lehetővé téve a helyi elektromos állapotok feltérképezését.

I-U spektroszkópia esetén a mérés során a tűszondát a minta egy adott pontja felett megállítva az előfeszítő feszültség - alagútáram függvényt rögzítjük az STM-mel (15. ábra). Mivel az alagútáramhoz a minta Fermi-nívója és az előfeszítő potenciál



15. ábra

STS spektrum: szigetelő és fémes anyagra jellemző ideális spektrum, és az STM-képen bejelöllet kristallit felett készült reális spektrum.

közötti állapotok adnak járulékot, a minta állapotsűrűség - energia függvényét, azaz a minta elektron-sávszerkezetét tanulmányozhatjuk, ami információt ad a lokális

elektronállapotok eloszlásáról (állandó minta-tű távolság mellett). A mért alagútáram a tű és a minta elektron állapotsűrűségének konvolúciója (DOS). Az alagútáram/feszültség összefüggésére a következő általános kifejezés adható:

$$I = 4ne/h \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \times \rho_s(E_F - eV + \epsilon) \rho_t(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon,$$

ahol $f(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$ a Fermi-eloszlásfüggvény,

$\rho_s(E_F)$ és $\rho_t(E_F)$ a két elektród állapotsűrűségei (DOS).

Az alagútmátrix elem, M , egy felületi integrál az adott felületi pont felett a tű és a minta között: $M = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\chi^*_{\nu} \Delta \psi_{\mu} - \psi_{\mu} \Delta \chi^*_{\nu}) dS$, ahol ψ a minta hullámfüggvénye módosítva a tű potenciáljával és az χ a tű hullámfüggvénye, módosítva a minta potenciáljával. A tű és a minta DOS-a szimmetrikus módon jelenik meg, meghatározva ezzel az alagútáramot. Legegyszerűbb esetben, amikor a hőmérséklet alacsony és az alagutazási mátrix elem állandó, akkor az alagútáram a tű és a minta állapotsűrűségének a konvolúciója a 0 - eV tartományban:

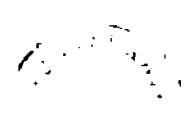
$$I \approx \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + \epsilon) \rho_t(E_F + \epsilon) d\epsilon.$$

Általában az STS kísérleteknek az a célja, hogy megvizsgálja a mintafelület állapotsűrűség-függvény eloszlását. Az előző egyenlet azt jelenti, hogy ez a mérés csak akkor értelmezhető, ha a tű állapotsűrűsége az energia függvényében korábbi mérések alapján ismert. Ha a tű állapotsűrűség eloszlása állandó, akkor az egyenlet ezt jelenti:

$$dI/dV \approx \rho_s(E_F - eV + \epsilon),$$

azaz, ha a tű állapotsűrűsége konstans, akkor a dinamikus alagút-vezetőképesség arányos a minta DOS-ával. Ez az egyszerű eset csak speciális esetben érvényes, a tű egy adott szerkezetére vonatkozóan. Kísérletileg reprodukálható mintafelületet nyilvánvalóan könnyebb készíteni, mint egy reprodukálható tűt.

Az I-Z spektroszkópia esetén a tűszondát a minta egy pontja felett Z irányban rezgetjük, és a távolság-alagútáram függvényt rögzítjük az STM-mel. A Z irányú mozgás a potenciálgát paramétereit változtatja, végső soron a minta kilépési munkájának, más megfogalmazásban kémiai potenciáljának meghatározását teszi lehetővé. Az alagútáram exponenciális távolságfüggése miatt már néhány nm rezgési

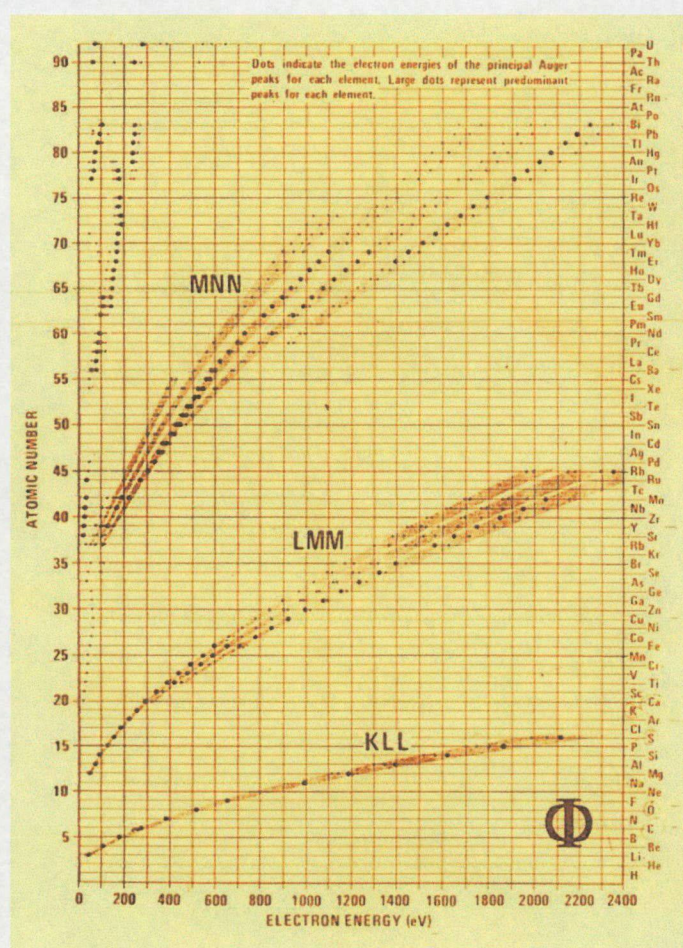


amplitúdó is több nagyságrendnyi áramváltozást okoz, ezzel szemben az I-U spektroszkópia műszeres szempontból könnyebben megvalósítható és könnyen értékelhető eredményt szolgáltat. A félvezetők vizsgálata esetén például a félvezető Fermi-nívója környezetében nincsenek elektronállapotok, így az STS spektrumon a 0 V körül egy vízszintes, 0 áramú szakasz látható. Amennyiben a kapott görbe lineáris, vagyis az áram az Ohm-törvény szerint változik a feszültséggel, akkor a vizsgált felületi forma vezető tulajdonságú (15. ábra). Szigetelő anyagok esetében a görbe egy szakaszán az áram (I) nem változik a feszültséggel, egy platót mérünk, amely hossza első közelítésben megfelel az adott anyag tiltott sáv szélességének. Tehát a felvett spektrum alakjából következtetni lehet a felületen lévő anyag fémes vagy nemfémes jellegére. A pásztázó alagútáram spektroszkópia (STS) a felület illetve a rajta kialakult formák lokális elektromos tulajdonságairól szolgáltat fontos információt, ezért e módszert egyre inkább alkalmazzák a kétdimenziós modellkatalizátorok (2DMC) tanulmányozására [60, 61]. Sajnos néhány korlátozó tényezőt is meg kell említeni a módszerrel kapcsolatban: (i) csak a Fermi-szinthez közeli energiatartományban használható; (ii) az I-U görbék (áram-feszültség) finom felbontása erősen függ a leképező tű minőségétől; (iii) a hordozott nanokrisztallitok felett felvett spektrum a kristallitok és a hordozó tulajdonságait egyaránt jellemzi [60-62].

3.1.3. Auger-elektron spektroszkópia (AES)

Az egyik legelterjedtebb és legérzékenyebb felületanalitikai módszer az Auger-elektron spektroszkópia (AES), amely ma már szinte minden felülettudományi berendezésben elengedhetetlen [63]. A módszer elsősorban arra alkalmas, hogy megállapítsuk: egy bizonyos elem jelen van-e a felületen. Az AES módszer számos felületanalitikai technikával kombinálható vagy kiegészíthető. Az AES berendezés központi egysége egy 3-5 keV energiájú elektronágyú, amely elegendő primer elektron-energiát biztosít ahhoz, hogy a felületi atomok egyik belső héjáról egy elektront eltávolítson. Az így keletkező lyukat betölti egy külső héjról jövő elektron. A folyamat

során keletkező energianyereség elegendő ahhoz, hogy egy elektron távozzon a külső héjról. Ezt az elektront nevezzük Auger-elektronnak. Az AES-berendezés elektronenergia analizátora érzékeli és - az előre beállított energiatarományban energia szerint - szétválogatja a keletkező AES-elektronokat, valamint rögzíti az egyes energiaértékeknél detektált elektronok számát. Hengertükör analizátor esetén az így kapott spektrumon az Auger-elektronok dN/dE értékei szerepelnek az energia függvényében. Az Auger-elektronok kinetikus energiája jellemző arra az elemre, amelyből kiléptek, tehát az AES elemspecifikus módszer. A kilépő AES-elektron energiája a lyuk betöltésével nyert energia és a kilépéshez szükséges energia



16. ábra

Az elemek AES-energiaértékeinek táblázata.

különbsége, vagyis független az elsődleges gerjesztő elektron energiájától. A módszer a hidrogén kivételével az összes elem kimutatására alkalmas.

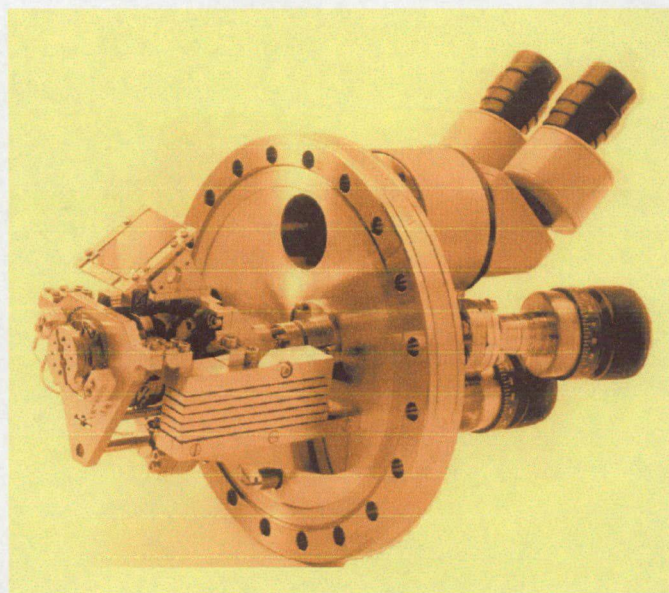
A 16. ábra mutatja, hogy a különböző elemek esetén milyen energiaértékeknél várható az Auger-jel. Szembetűnő a módszer elemérzékenysége, valamint az, hogy nincs két olyan elem, amely ugyanannál az energiaértéknél szolgáltat AES-jel. A kapott spektrumon megjelenő csúcsok nagysága első közelítésben arányos a felületen lévő megfelelő elemek relatív mennyiségével. Az AES-jel finomszerkezete utalhat a

vizsgált anyag kémiai kötéseire is, mivel az módosíthatja az elem pályáinak energiáját.

A méréshez nem kell monokromatikus energiájú fényt (vagy elektront) kibocsájtó forrást alkalmazni. Az AES-spektrum segítségével a felületi összetételről kaphatunk információt. Az AES nagy felületi érzékenysége az (50-1000 eV) elektronok rendkívül kicsi szabad úthosszának köszönhető. A behatolás mélysége energiától és anyagtól függően mindössze 0,5-2 nm, ami általában 2-4 atomi réteget jelent.

3.2. A kísérleti berendezés

A pásztázó alagútmikroszkópiai méréseket egy WA-Technology gyártmányú STM-mérőfejjel végeztük (17. ábra), amely rozsdamentes acélból készült ultravákuum-

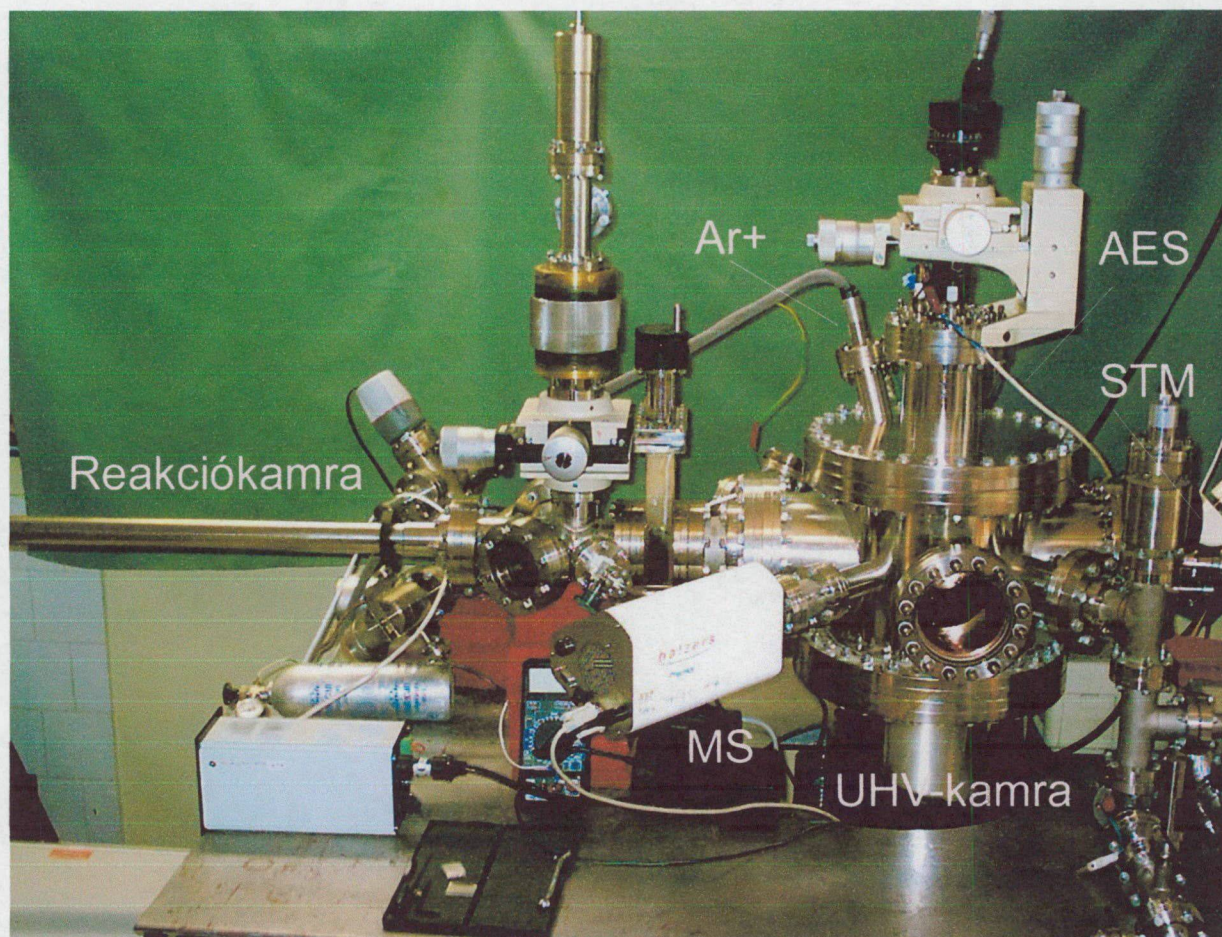


17. ábra

Az alkalmazott STM-mérőfej.

kamrába volt beépítve (18. ábra). A kísérleti berendezésnek ez a része tartalmazta az AES-mérőfejet, a különböző fémforrásokat, illetve a minta tisztításához szükséges Ar^+ ágyút. A gáztér összetételének ellenőrzésére egy quadropol tömegspektrométer (Balzers) szolgált. A minta bejuttatását és mozgását az STM fejtől a központi manipulátorig - ahol a különböző kezelések történtek - egy UHV-kompatibilis tolórendszerrel

végeztük (18. ábra). Ez egy villásvégű mozgatható rúd, amely alapállapotban a nagyvákuumtól elzárt, kapuszeleppel csatlakozó reakciótérben található. A berendezés ez utóbbi részében a vákuumot egy turbomolekuláris pumpával biztosítottuk. Itt tudtuk elvégezni továbbá a minta nagyobb ($\sim 10^2$ Pa) nyomású gázkezeléseit is. Nagyon fontos eleme volt a berendezésnek a reakcióteret a központi vákuumtérrel összekötő kapilláris rendszer. Ennek köszönhetően a reakciókamrában 10 mbar nyomáson jelenlévő gázokat analizálni lehetett a fővákuumkamrába beszerelt tömegspektrométerrel. A kiegészítő manipulátorrendszer segítségével a mintát 1-2 mm-es távolságba lehetett közelíteni a kapilláris nyílásához. A főkamrában 10^{-8} Pa nagyságrendű vákuumot sikerült elérni egy Varian gyártmányú iongetter szivattyú (250 l/sec) segítségével. Itt a minta mozgását az x, y, z irányban mozgatható és z tengely körül forgatható központi manipulátor segítségével végeztük, annak megfelelően, hogy fűteni, különböző gázokban kezelni



18. ábra

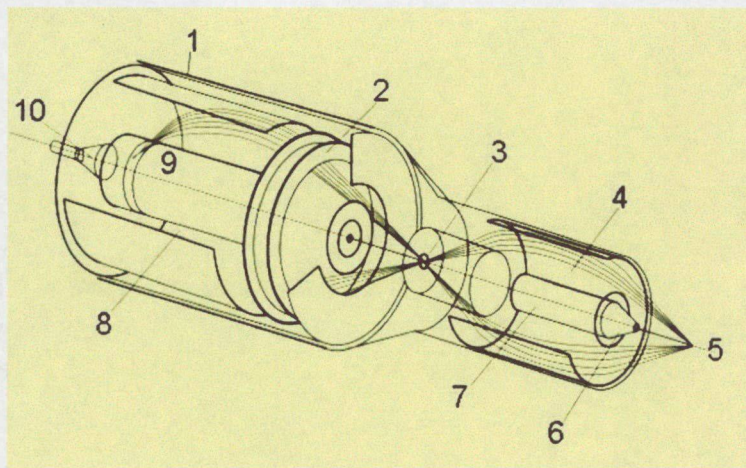
Az alkalmazott STM berendezés.

akartuk-e a mintát, vagy pedig Auger-spektrumot kívántunk felvenni. A mintát AREMCO típusú kétkomponensű oxidragasztóval ragasztottuk a fűtést biztosító W izzószálhoz és a mintatartó patronhoz. Az izzószál fűtése elektromos árammal történt, ami akár az 1200 K mintahőmérséklet elérését is lehetővé tette. A minta hőmérsékletét egy vékony NiCr-NiAl (K-típusú) termoelempár segítségével mértük, melyet a minta széléhez ragasztottunk. Az STM-leképezés során alkalmazott W-tűt kémiai úton marattuk és "in situ" hegyeztük a TiO_2 felület közelében 5-10 V-os impulzusokat alkalmazva. Az előállítási folyamatot figyelembevéve megállapíthatjuk, hogy a tű végén lévő leképező atom lehet O vagy Ti atom/ion. A leképezés során általában +1.5 V és 0.2

nA-t használtunk, ennél magasabb alagútáram vagy 3 V feletti feszültség a felület lokális újrendeződését okozhatja.

A minta és az STM leképezőtű közelítése optikai mikroszkópon keresztül nézve manuálisan, egy durva és egy finomabb beosztású mikrométer csavarral történik. A mikroszkóp nagyítása arra elegendő, hogy 0,01 mm pontossággal tudjuk a leképezőtűt a mintához közelíteni. A megközelítés végső fázisában elektronikus visszajelzés révén szabályzott rendszerrel közelítettük a mintához a tűt, amíg elértük a megfelelően kis tű-minta távolságot az alagútáram kialakulásához. A megfelelő paramétereket számítógépes vagy kézi vezérléssel lehetett beállítani (alagútáramot, minta-tű feszültséget, stb.). A mérés során az x-piezora fűrészfog, az y-ra lineárisan növekvő feszültséget kapcsolva a tű végigpásztázza az xy sík adott tartományát. Az atomi felbontás eléréséhez szükséges volt a rendszer rezgésmentesítése: mérés közben az STM-fej vitonygyűrű-acéllemez párnán helyezkedett el. Szükség esetén az egész készüléket tartó pneumatikus antivibrációs lábakat is működésbe hoztuk.

Az Auger-spektrumokat egy STAIB CMA berendezés segítségével vettük fel, amelynek alapja a DESA-100 analízátor (19. ábra). A hengeres geometria biztosítja a



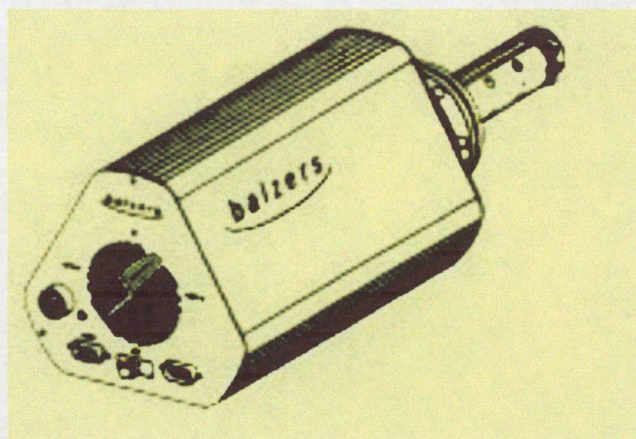
19. ábra

DESA100 analízátor sematikus rajza: (1) fém árnyékolás, (2) lassító optika, (3) közvetítő lencsenyílás, (4) CMA bemeneti optika, (5) minta, (6) pásztázó lencse, (7) integrált elektron ágyú, (8) CMA energia analízátor, (9) kimeneti nyílás, (10) detektor.

lehető legnagyobb felbontást. A fókuszálás a külső és a belső hengerek között történik. A részecske belép a hengertükör által keltett térbe, és anélkül halad át a lencsenyíláson, hogy beütközne a henger falába. A részecske lelassul mielőtt a detektorba jutna. A változó felbontást a lassító faktor szabályozásával érhetjük el és így szabályozhatjuk a

spektrométeren keresztülhaladó részecske energiáját is. Energia szerinti felbontást az egyenfeszültséggel szabályozhatjuk 100 meV-től 6 eV-ig. Kísérleteink során a felület tisztaságának ellenőrzésére, valamint a párologtatott fém mennyiségének ellenőrzésére használtuk.

Az STM-készülék egy QMS-Blazers típusú kvadrupol tömegspektrométerrel is ki van egészítve, melynek képe 20. ábrán látható. Kétfajta mérési mód lehetséges a QMS-



20. ábra

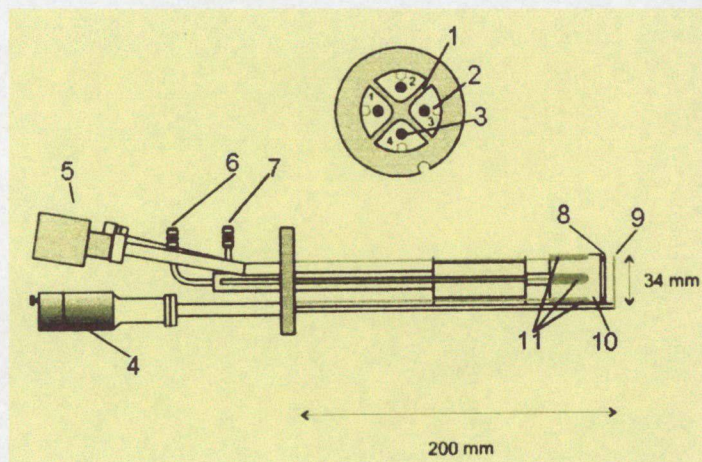
*QMS-Blazers típusú kompakt tömegspektrométer
raja.*

Blazers berendezés esetén: (i) a Faraday-féle mérés, amikor közvetlenül az ionáramot mérjük; (ii) másik lehetőség, amikor az ionáramra adott elektronáram-választ erősítjük egy elektronsokszorozó (Channeltron) segítségével. A tömegspektrométer alkalmazásával a mintán reakciókat vizsgálhatunk és ellenőrizhetjük a háttér gázösszetételét is.

A megfelelő fémrétegeket egy

EGN4 típusú elektronbombázással működő párologtató segítségével vittük fel a mintára (21. ábra). A berendezés magas olvadáspontú anyagok ellenőrzött körülmények közötti párologtatásra használható 0,1-5 nm/perc párologtatási sebesség tartományban. Elektronsugár-indukált fűtéssel melegítjük a tárgyanyagot arra a hőmérsékletre, melyen a kívánt párologtatási sebességet elérhetjük. A műszernek négy, egymástól különálló rekesze van, melyekben a párologtatandó fémek egymás hatásától védve vannak. A magas olvadáspontúak rúd formában, míg az alacsonyabb hőmérsékleten olvadók egy mini tégelyben kerülnek beszerelésre. Minden rekesz külön fűtőszállal van ellátva, ami lehetővé teszi a gyors és egyszerű elektronikus váltást a párologtatandó fémek között. A fűtőszál 2 kV feszültségen tartva, abból elektronok lépnek ki, melyek a fémrúd és a fűtőszál között kialakuló nagy térerő miatt felgyorsulva csapódnak a rúd csúcsába. A elektronnyaláb 10 mA áramerősséget hoz létre, amelyből adódik, hogy a maximális

teljesítmény 200 W. Ez sokkal több, mint amennyi a legmagasabb olvadáspontú W elpárologtatásához szükséges. Mialatt az elektronsugár hatására a forrásfém párolog, a folyamatosan keletkező fémgőz ionizálódik. A megjelenő ionok úgy jelzik számunkra a párologtatás szintjét, hogy a műszerben lévő negatív elektródák érzékelik a kis koncentrációjú ionfluxust, amely számértéke nA értékben olvasható le a műszer kijelzőjén. A párologtatófej állandó hőmérsékletének biztosítását működés közben közvetlen vízhűtéssel oldották meg. A mintát a párologtatandó anyagtól egy kívülről manuálisan elfordítható árnyékoló lemezzel elkülöníthetjük, mely lehetővé teszi, hogy a fémgőzt nagy koncentrációban, ellenőrzött módon vihezzük fel a célyanyagra. Az eszközben egy elektronikai áramkör biztosítja, hogy az ionkoncentráció (vagyis a párologtatás) hirtelen növekedése esetén az áramkör lezárjon, majd visszaálljanak a beállított értékek.



21. ábra

EGN4 fém párologtató rajza: (1) forrás elkülönítő lemez, (2) filament, (3) párologtatott fém foglalata, (4) árnyékoló lemez pozicionáló dob, (5) kábelcsatlakozó, (6-7) hűtővíz bevezetés, (8) ionáram érzékelő, (9) árnyékoló lemez, (10) hűtő, (11) filament.

3.3. A minta előkészítése

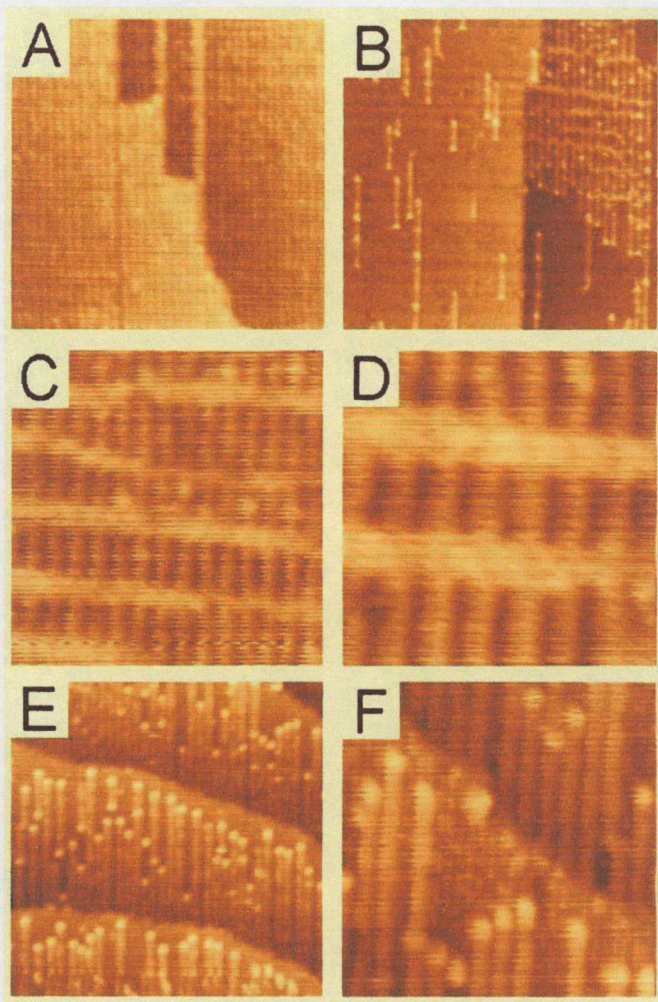
A 0,5° pontossággal orientált, polírozott TiO₂(110) egykristályt a PI-Kem cégtől vásároltuk. A TiO₂(110) egykristály eredeti állapotban vizuálisan áttetsző, ugyanis nincs fényelnyelése a látható hullámhossztartományban. Ultravákuumban, 900 K-en történő tartós (néhány nap) fűtés hatására azonban a kristály tömbi fázisa fokozatosan redukálódik, azaz oxigénhiányos helyek alakulnak ki. Ily módon a minta vezetőképessége (n-típusú félvezető) olyan mértékűvé válik, hogy pásztázó alagútmikroszkópiai mérésekre is alkalmas lesz. A több napig tartó magas hőmérsékletű hőkezelés hatására a tömbi fázisból szennyező anyagok diffundálnak az egykristály felületére, melyeket Ar⁺-ion bombázással (5x10⁻⁶ A/cm², 1,5 keV, 10 perc) lehet eltávolítani. Még magasabb hőmérsékleteken végzett fűtés hatására a felület (1xn) rendezettségűvé válik, ahol n=2-5. Az 5 x 5 x 1 mm³ méretű TiO₂(110) egykristályt oxidragasztóval rögzítettük (Ceramobond 571, AREMCO Products) egy Ta-huzalhoz, valamint egy mozgatható mintatartóhoz, ami a minta 1200K-re történő hevítését is lehetővé tette. A minta hőmérsékletét a széléhez ragasztott króm-alumel termoelem segítségével mértük. A kísérletek során szükséges gázokat nagytisztaságú gázokat tartalmazó minipalackokból (Linde) engedték a rendszerbe.

4. A kísérleti eredmények ismertetése

4.1. A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ felület szerkezete

4.1.1. A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ felület jellemzése pásztázó alagútmikroszkópiával

A $\text{TiO}_2(110)$ felületet már számos tanulmányban vizsgálták, felületszerkezeti



22. ábra

A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ néhány jellemző szerkezete.

A képek mérete: (A, B, E) 50 nm x 50 nm;

(C, F) 20 nm x 20 nm;

(D) 10 nm x 10 nm.

jellegzetességeit leírták [34].

Kimutatták, hogy néhány jellemző tulajdonság az

előkészítési folyamatoktól és a kristály előéletétől függően alakul

ki. A munkánk során észlelt néhány jellegzetes rekombinált

$\text{TiO}_2(110)$ felületet mutatunk be a 22. ábrán.

A kísérleteink során 1000 K feletti hőkezelés, vagy például

szénhidrogénekkal történő reakció hatására a felületen

megjelent az (1x2) rekonstrukció, ahol a sortávolság 13 nm (22. ábra A).

900 K - 1000 K hőkezelést, valamint lágyszén (0,5 keV) Ar^+ bombázást követően az

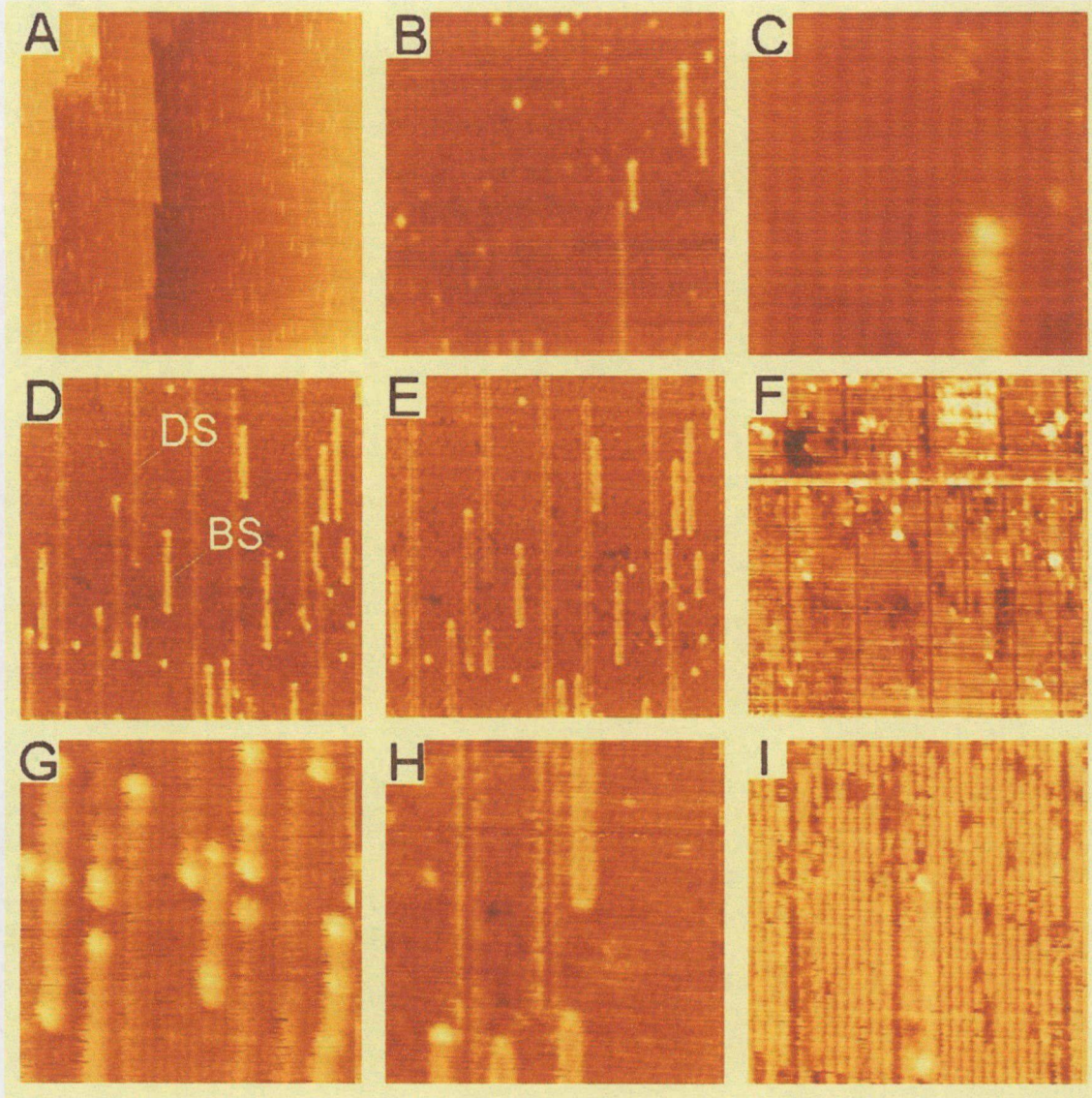
alkalmazott TiO_2 minta jellemzően nagy (1x1) teraszokat mutatott, ahol a sorok

távolsága 0,65 nm volt (de ebben a képméretben nem látható) (22.

ábra B). A kép bal oldali részén 1D sorok figyelhetők meg, változó távolságra egymástól, ez az (1x1) rekonstrukció, a jobb felső részen az (1x2) rekonstrukció periódikusan ismétlődő soraira merőleges irányban elhelyezkedő 1D struktúra figyelhető meg („cross linked” (1x2)). Ez utóbbi területet kinagyítva a szerkezetet még jobban láthatunk a 20 nm x 20 nm, ill. 10 nm x 10 nm területű STM-felvételeken (22. ábra C, D). A 22. ábra E, F felvételein egy viszonylag kisméretű terasz lépcsőiből kiinduló 1D-kiemelkedések sorozata figyelhető meg a [001] irányban, amelyek az (1x2) felületi rekonstrukció megjelenését mutatják. A sorok végein világosabb színű pontok látszanak, amelyek redukáltabb állapotú helyekhez rendelhetők.

Az (1x1) rendezettséget mutató TiO₂ egykristály legfontosabb jellemző tulajdonsága az átlagosan 100 nm-es teraszok jelenléte, melyeket [001] irányú lépcsők választanak el, amint ezt a 23. ábra (A) 200 nm x 200 nm-es területű STM-felvételén is láthatjuk. Ezen lépcsők mentén szabályos elrendeződésben sokkal rövidebb, 3-10 nm-es [110] és [111] irányú lépcsők is találhatóak. Azon esetekben, amikor az utóbbi lépcsők kiterjedtebbek, a jól ismert (1x2)-es rekonstruált elrendeződés jelenik meg a felületen, de jelen esetben a minta felületének csak kis területét (<2%) fedte be. A tömbi fázisnak megfelelő (1x1)-es teraszokon sorokat (1D vonalszerkezet) észleltünk, amelyek a [001] irányba tartottak, és a felületen 0D pontok is elhelyezkedtek (23. ábra B). A sorok közötti területek (1x1)-es szerkezetét közel atomi felbontásban jól lehet látni a 10 nm x 10 nm-es felvételen (23. ábra C). Megjegyezzük, hogy ezen az STM-képen egy kiemelkedő sor is látszik.

Az észlelt 1D szerkezeteket alapvetően két csoportra oszthatjuk (23. ábra D): egy jellemzően rövidebb (20-25 nm-es) világosabb (BS), és egy hosszabb (150-200 nm-es) kevésbé világos típusúra (DS) (az ábrán bejelölve). A világosabb 1D epitaxiális sorok Ti₃O₅ sorokként azonosíthatóak [9], amelyek végén fénylő pontok találhatóak (23. ábra D, G). A különböző 1D vonulatok azonosítása jelenleg is tudományos vita tárgyát képezi [9, 64]. Az általunk végzett kísérletek során a hosszabb és sötétebb 1D kiemelkedések meglepően viselkedtek a leképező csúcs állapotától függően. A csúcsot



23. ábra

A tiszta TiO_2 (110) felület:

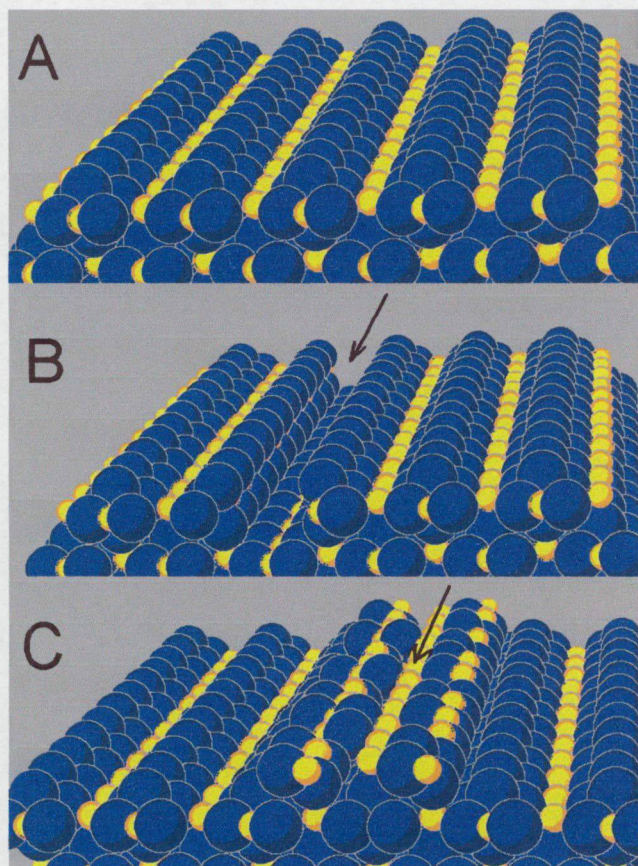
(A) $200 \times 200 \text{ nm}^2$, (B) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, (C) $10 \times 10 \text{ nm}^2$. A leképező csúcs három különböző állapotában

(1: D, G; 2: E, H; 3: F, I)

(D-F) $50 \times 50 \text{ nm}^2$; (G-I) $20 \times 20 \text{ nm}^2$.

enyhe feszültség impulzusokkal kissé megváltoztatva, mindkét típusú 1D szerkezet dupla sorrá válik szét (23. ábra E, H). További impulzus hatására a tú olyan állapotba jutott, ahol a DS szerkezet határozott sötét vonulatként jelentkezik, a BS szerkezet viszont csak nagyon halványan látszik (23. ábra F, I). A $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ -es felvétel (I)

különösen jó felbontást mutat, ahol az (1x1)-es sorok is kiválóan látszanak. Az (1x1)-es elrendeződés közepén sötét és rövid szigeteket találtunk, amelyek valószínűleg a felületen adszorbeált szennyeződésének vagy a Ti^{4+} hibás helyeinek a következménye (23. ábra I). A képalkotás radikális változása valószínűleg a csúcsot képező képalkotó atom változásából ered. Tapasztalataink szerint az 23. ábrán (D, G) közölt képek



24. ábra

(A) TiO_2 (110)(1x1) felület; (B) DS sor; (C) BS sor golyó-modellje (Ti-sárga, O-kék).

nem geometriai kiemelkedő alakzatok, hanem az (1x1)-es felszín 1D hibás (hiányzó, TiO_2 sztöchiometriájú) területei. A feltételezett azonosítás szerinti BS és DS sorokat az ábrázolt golyómodell szemlélteti (24. ábra).

leképezését sokkal könnyebb volt elérni (stabilisabbnak mutatkozott), mint az 23. ábráknak (F, I) megfelelő képalkotást. Mivel az esetleges szennyeződések hosszú 1D elrendeződését valószínűleg kizárhatjuk, a hosszú 1D sötét sorok (DS) a TiO_2 sorok (Ti^{4+}) hibahelyei lehetnek. Ezt az is alátámasztja, hogy a sötét sorok középső vonala jól illeszkedik az (1x1)-es elrendeződés világos sorainak periodicitásába. A könnyebben elérhető leképezési típustól a legjobb felbontásig végbemenő átalakulást ismereteink szerint még nem közölték. Feltételezhető, hogy a sötétebb sorok

4.1.2. Az eredmények értékelése

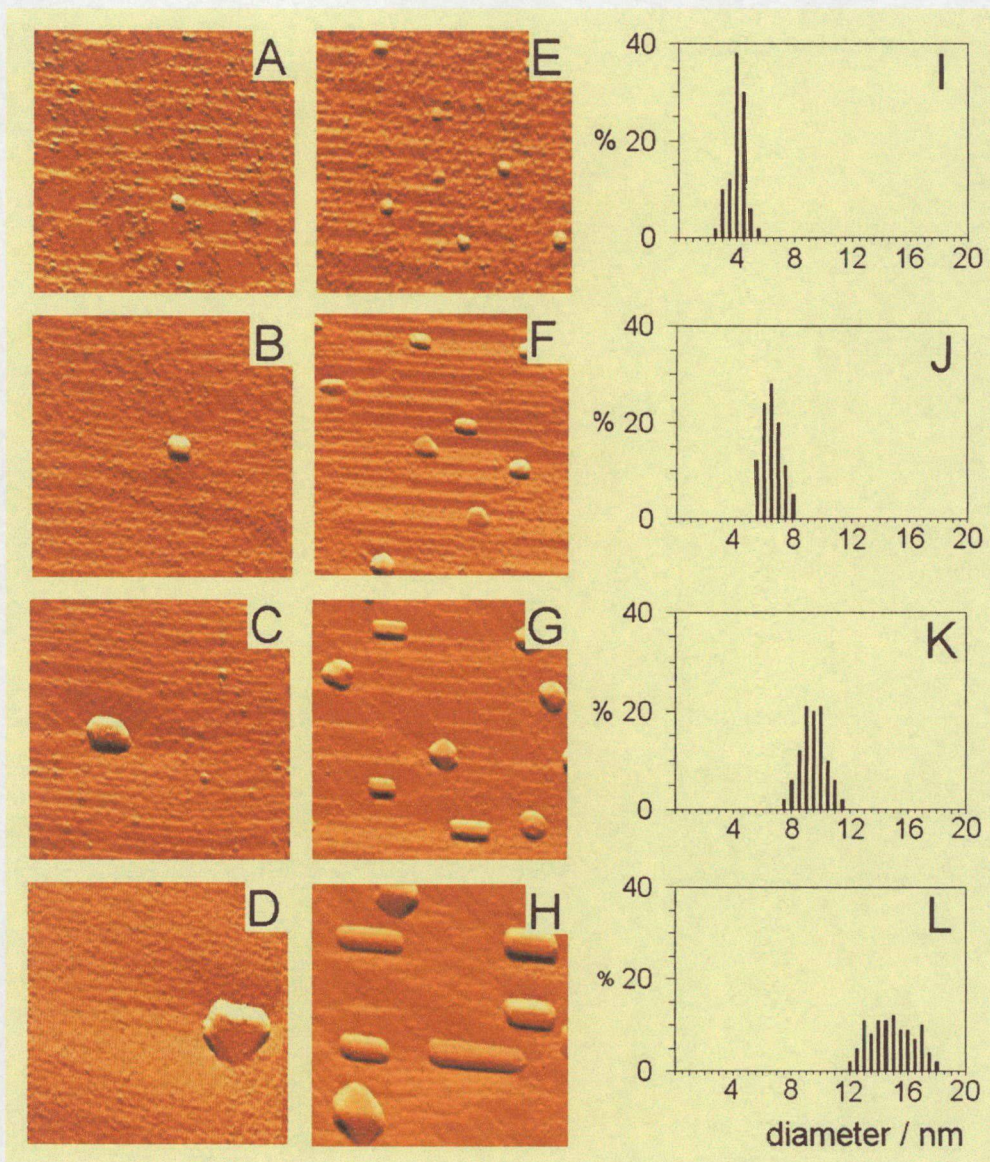
A kísérletek során alkalmazott TiO_2 minta jellemzően nagy (1x1) teraszokat tartalmazott, amelyeket kétféle 1D szerkezet dekorált véletlenszerűen: egy rövidebb (10-20 nm) jól kiemelkedő sor (BS), illetve egy hosszabb (100-150 nm) sötétebb sor (DS). A bemutatott STM-képeken látszik, hogy a BS és DS sorszerkezet különböző kontraszttal képezhető le. Ezt nem a felület szerkezeti változása, vagy a leképezési paraméterek megváltozása okozza, hanem a leképező tű állapotának változása. A mérések alapján az is nyilvánvalóvá vált, hogy a háromféle kontraszt előfordulási valószínűsége nem egyenlő. A legtöbb esetben a leképezés során kétféle (0,07 nm és 0,14 nm) magasságú kiemelkedő sort láthatunk, ahol az (1x1) szerkezet sorainak magassága 0,02 nm (23. ábra D, G). Az átmeneti állapotban a képeken jellemzően dupla sorok láthatóak a BS és DS sorok esetében egyaránt (23. ábra E, H). A tű ezen leképezési állapota nem tartós, gyorsan átalakul a harmadik típusúba, ahol a hosszabb sorok sötét 0,11 nm-es mélységű árok szerkezetként látszanak, ugyanolyan periodicitásban, mint az (1x1) 0,04 nm magasságú világos sorok (23. ábra F, I). Ez láthatóan ellentmond a DS struktúra korábbi leírásával. Takakusagi és társai a DS szerkezetet egy redukáltabb Ti_3O_5 1D sorként azonosították tripla kötéssel. Számításba véve a mi kísérleti eredményeinket, amelyek azt mutatják, hogy az 5-szörös Ti^{4+} -hoz rendelt világos sorok némileg perturbáltak a mély sorok szomszédságában. Ez alapján a DS sorok az (1x1) tömbi szerkezet 1D hiányzó sorhibái (5-szörös Ti^{4+} és a szomszédos O sorok hiányoznak) (24. ábra B). A BS és DS szerkezet oxigénhiányos jellegű az (1x1) tömbi szerkezethez képest. A BS sor kiemelkedő 1D Ti_3O_5 sztöchiometriájú sorként azonosítható (24. ábra C).

4.2. A $\text{TiO}_2(110)$ felületre párologtatott Rh nanoszerkezetének és reakcióinak tanulmányozása

4.2.1. Rh-nanokristallitok növesztése $\text{TiO}_2(110)(1 \times n)$ hordozón

Számos eljárást fejlesztettek ki, amelyek alkalmasak a részecskeméret-eloszlás nagyon szűk tartományban történő beállítására [65-75]. A kutatócsoport korábbi eredményei alapján jól elkülönülő Ir-nanokristallitok hozhatók létre a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times n)$ felületen [76].

Az általunk végzett kísérletsorozatban szisztematikus mérésekkel igazoltuk a módszer rendkívüli hatékonyságát Rh esetében. A megtisztított $\text{TiO}_2(110)$ felületre 300 K-en 0,005 MR illetve 0,02 MR mennyiségben párologtattunk ródiumot, majd a mintát UHV-körülmények között 1100 K-en fűtöttük 10 percig. Az így képződött nanoszemcsék átlagos mérete 2-3 nm (25. ábra A,E). Az előállított Rh-kristallitok hexagonális alakot mutatnak, 3-5 atomi réteg magasságúak egy (111)-es a hordozó felülettel párhuzamos fedőlappal. A Rh-kristallitok a [001] irányba mutató teraszélek közelében találhatóak. Megállapítottam, hogy a két különböző borítottság esetében a 100 nm x 100 nm területen képződött kristallitok átlagos száma 1-2, ill. 7-9 darab. A kristallitok elhelyezkedése egyenletes, az egymáshoz közelebb lévő teraszélek környezetében sűrűbben találhatóak. A ródium nanokristallitokkal borított felületre 1100 K-en további ródiumot párologtatva a kristallitok száma nem változik, csupán méretnövekedést tapasztalunk (25. ábra B-H). Méretük növekedéséből arra következtethetünk, hogy ilyen párologtatási sebesség (0,1 MR/perc) és hőmérséklet esetén a szabadon diffundáló ródium atomok nagyon kis valószínűséggel ütköznek úgy diffundáló atomokhoz, hogy újabb kristallit jöjjön létre, hanem inkább a már a felületen lévő nanokristallitokhoz kötődnek. Körülbelül 1 MR utánpárologtatott Rh esetében a fém-nanorészecskék mérete elérte a 12-18 nanométert (25. ábra D, H). Amint a 25. ábrán (I-L) látható, a méreteloszlás féltérték szélessége valamelyest növekszik a részecskék



25. ábra

Rh-krisztallitok növesztése:

(A és E) 0.005 MR és 0.02 MR Rh párologtatása 300 K-en, majd 10 perc 1100 K-es hőkezelést követően UHV-ban;

(B-D) és (F-H) a kialakított Rh centrumok továbbnövesztése utánpárologtatással 1100 K-en;

(I-L) A kialakított Rh-krisztallitok méreteloszlása (E-H)-ra vonatkozóan.

Az STM-képek mérete: 100 nm x 100 nm.

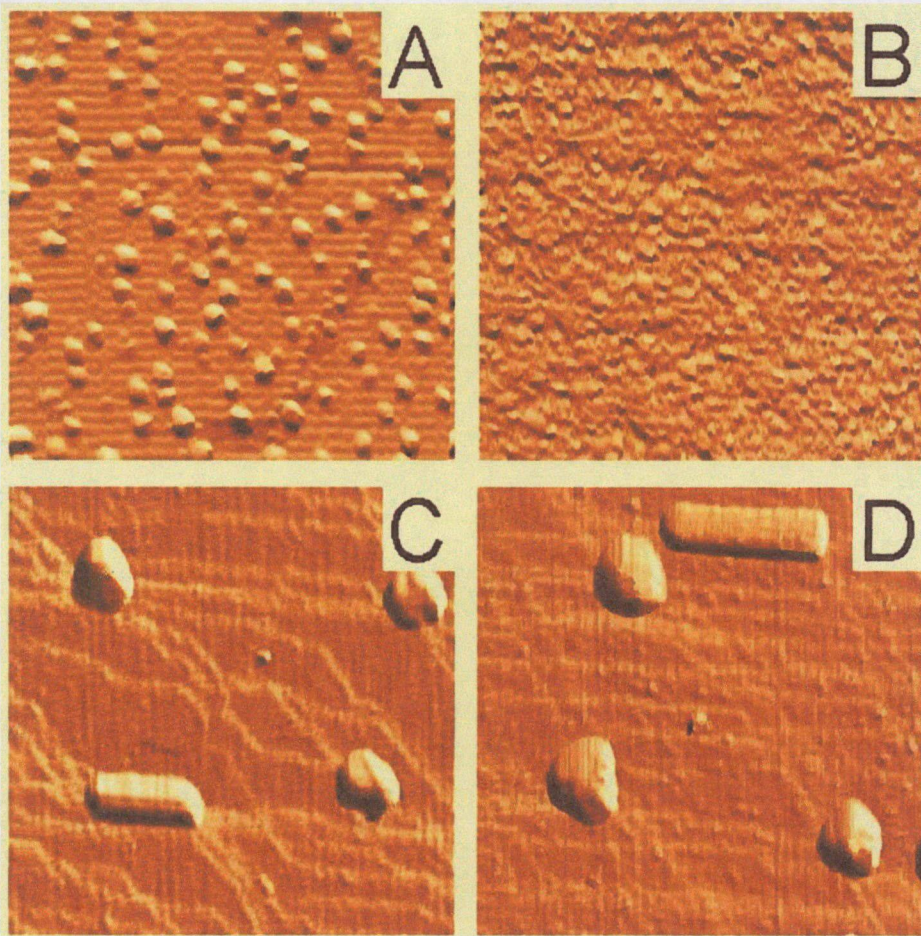
átlagos méretének növekedésével, de még 15 nanométeres átlagos átmérő esetén is kisebb, mint 3 nm, ami körülbelül 20 %-os eltérést jelent. Az alkalmazott módszerrel nyert részecskék monodiszperzitása tehát kiváló. Lényeges, hogy a Rh-szemcsék közötti

átlagos távolság változatlan maradt a növesztési sorozat folyamán. Kétféle alakú Rh-krisztallitot különböztethetünk meg. Hatszöges krisztallitokat, melyek egyik oldala párhuzamos a hordozó [001] orientációjával; valamint elnyúlt, körülbelül 40 nm-es, téglalatest alakú Rh-krisztallitokat figyelhetünk meg (25. ábra D,H). A hatszöges Rh-krisztallitok átlagos nagysága 30 nm, sokszögű határuk van, és lapos a tetejük. Az elnyúlt krisztallitok átlagos hossza 50 nm és kevésbé magasak.

4.2.2. Rh-nanokrisztallitok adszorpció indukált változása

Az előző tanulmányok már bemutatták, hogy egy adott kisméretű krisztallit állapota függ a környező gázatmoszférától, a hőmérséklettől és a nyomástól. A CO adszorpciója például a Rh-krisztallitok méretének csökkenéséhez (diszrupció) vezet, végső soron különálló Rh-atomokat kapunk [77-83]. A folyamat hajtóereje a Rh-CO kötés erőssége, amely körülbelül 145 kJ/mol energiájú, ami erősebb a Rh-Rh kötésnél (121 kJ/mol). A Rh-részecskék diszrupciója monoatomos, semleges ródiumdikarbonil kialakulásához köthető, amelyet egy hidroxid csoport utólag oxidál (stabilizál) a hordozón. A reakció első része nagy koordinációs számú Rh-atomok esetén játszódik le. A CO felületi, vagy nagyobb Rh-krisztallitokon történő megkötődésének adszorpciós energiája szignifikánsan kisebb, mint a karbonilok Rh-CO kötéséhez tartozó energiája, így a részecske dezintegrációja kedvezményezetté válik. A 26. ábrán bemutatott STM képek mérete 50 nm x 50 nm (A, B), illetve 100 nm x 100 nm (C, D). 0,02 MR ródiomot párologtattunk szobahőmérsékleten, a kialakult Rh-krisztallitok egyenletes eloszlásban találhatóak a hordozón, méretük 1-2 nm (26. ábra A). 10 Pa CO expozíció hatására a krisztallitok eltűntek, a Rh atomos formában van jelen a felületen, a Rh-részecskék diszperzitása megnőtt (26. ábra B). A korábbiakban leírt módon utánnövesztett nagyobb méretű Rh-krisztallitok esetén is megvizsgáltuk a felületi morfológia változását. A felületen nagyobb méretű (15-20 nm) krisztallitok figyelhetők meg, az alakjuk hosszúság, a hordozó [001] fő kristálytani irányában elnyúlt; illetve kompaktabb hexagonális, (111) fedőlappal. (26. ábra C). Enyhén emelt hőmérsékleten (400K), ahol

még nem következik be a CO disszociációja, 10^3 Pa CO expozíció hatására sem tapasztalható lényeges változás (26. ábra D). Mindezek alapján nyilvánvaló, hogy a



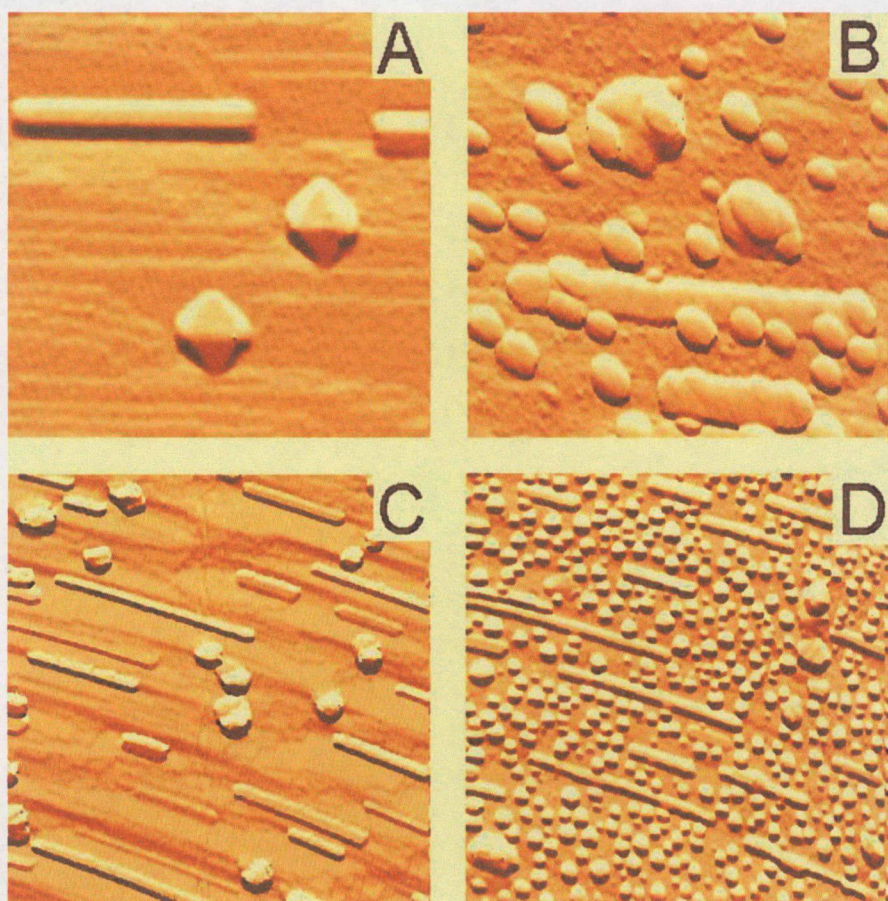
26. ábra

*CO adszorpció hatása Rh/TiO₂(110)-(1x2) rendszeren kétféle részecskeméret esetén:
 (A, B) 2 nm, (C, D) 10-12 nm;
 (A, C) CO adszorpció előtt,
 (B, D) CO adszorpció után, (B) 10 Pa, 300 K; (D) 10³ Pa, 400 K.
 A képek mérete: 50 nm x 50 nm (A, B); 100 nm x 100 nm (C, D).*

folyamat érzékenyen függ a Rh-klaszterek méretétől. Az 1-2 nm-es Rh nanorészecskék már 10 Pa CO expozíció hatására szétszakadnak (26. ábra A, B), míg a 15-20 nm-es Rh-kristallitok ellenállnak a CO-nak még 10 mbar CO esetén is (26. ábra C, D). Kissé bonyolultabb méretfüggést tapasztaltak Frank és társai [75], a szerzők a kristallitok szerkezetének feldurvulásával értelmezték a jelenséget.

4.2.3. A CO disszociációjából származó felületi széndepozitok vizsgálata

A CO disszociációja során keletkező szén általában katalizátorméregként viselkedik, de bizonyos esetekben ez a fő reakcióút különböző széntartalmú termékek előállítására, például a fullerének esetében. A CO disszociációja során keletkező szén felületi morfológiáját már részletesen vizsgálták korábban STM-mel [74]. Ezek alapján a CO disszociációja a lépcsős, hibahelyes, nyíltabb (210) Rh-lapokon megy végbe, de nem



27. ábra

*Felfűtés hatása Rh/TiO₂(110)(1x2) felületre 10³ Pa CO atmoszférában:
(A,C) felfűtés előtt, (B) 2 perc felfűtés CO-ban 500 K-en; (D) 5 perc 500 K, majd rövid ideig 900 K-en UHV-ban. A képek mérete 200 nm x 200 nm (A,B), ill. 400 nm x 400 nm (C,D).*

történik meg a szorosán illeszkedő (111) kristálylapokon. A jelenség bővebb vizsgálatával a szén felületi diffúziójáról szerezhethetünk értékes információkat [74, 82]. Az

általunk végzett kísérletekben nagy szeparáltságban növesztett, különböző alakú részecskék szerepét vizsgáltuk a 450-500 K-en már bekövetkező disszociációs folyamat során. A korábban már leírt növesztési módszert alkalmazva előre meghatározott méretű (30-40 nm) Rh-krisztallitokat állítottunk elő, amelyek jól megkülönböztethetők a keletkező szén klaszterektől, jellemző alakjuk és eloszlásuk miatt. A 27. ábra (A,C) a Rh/TiO₂(110)(1x2) modellkatalizátor felületét mutatja be 200 nm x 200 nm és 400 nm x 400 nm területű képeken. Kétféle alakú Rh-nanokrisztallitot láthatunk: (i) hatszöges alakút, (111) fedőlappal; (ii) elnyúlt alakúakat a hordozó [001] -es irányába orientálódva. A 27. ábrán (B) látható a Rh/TiO₂ felület, miután CO-ban (10³ Pa, 2 perc) exponáltuk 500 K-en. Az eredeti Rh-krisztallitok változatlan formában azonosíthatóak, ugyanakkor új nanorészecskék jelentek meg, többé-kevésbé jellemző méretűek (15-20 nm) és korong alakúak. A kép alsó részén két hosszúkás Rh-nanokrisztallit látható, a kép felső részén pedig két hatszöges alakú. Ez utóbbiakon adréscskék vannak a fedőlapon, míg a hosszúkás alakú Rh-krisztallitokon jellemzően nem fordulnak elő, inkább mellettük figyelhetők meg az újonnan képződött szén klaszterek. Ez azt sugallja, hogy a hexagonális alakú Rh-szemcsék erősebben kötik a fedőlapjukon a szén-klasztereket, mint a hosszúkás alakúak. A 27. ábrán (D) egy 5 perces 500K-en 10³ Pa CO-ban exponált majd rövid ideig 900 K-re UHV-ban felfűtött minta felülete látható. Az eredeti Rh-nanokrisztallitok nem változtak, ugyanakkor a krisztallitok közötti területen többé-kevésbé egyenletesen helyezkednek el a körülbelül 15 nm-es nagyságú szénrészecskék. Az is megfigyelhető, hogy a hatszöges krisztallitok körül a szénszemcsék nagysága és koncentrációja valamivel nagyobb, mint a hosszúkás Rh krisztallitok közötti részen. Jellemzően elkülönülnek a Rh-krisztallitoktól, amelyeken képződtek. A szénrészecskék erősebben kötődnek a TiO₂ hordozóhoz, mint a fém krisztallitokhoz, vagy a fém-hordozó határfelülethez. A folyamat során a Rh-krisztallitokon képződő szén a hordozó felületére diffundált.

4.2.4. Az eredmények értékelése

Az utóbbi években számos eljárást fejlesztettek ki, amelyek alkalmasak kétdimenziós modellkatalizátorok (2DMC) előállítására, amelyek lehetővé teszik a részecskeméret-eloszlás nagyon szűk tartományban történő beállítását [65-75]. Jól elkülönülő nemesfém nanokristallitok hozhatók létre a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times n)$ felületen az alábbiak szerint [76]. A szobahőmérsékleten kis mennyiségben (<10% monoréteg) végzett párologtatás hatására a nemesfém (Rh, Ir) atomok, illetve a néhány atomos klaszterek alakulnak ki egyenletes eloszlásban a felületen, amelyek hőkezelésével (1100-1200 K), a kezdeti fémborítottságtól függően, 2-3 nm átmérőjű kristallitok képződnek. A képződött kristallitok elsősorban a teraszélek mentén figyelhetők meg, s ezen kristallitok már nem képesek diffundálni a felületen. A 0.10 MR alatti tartományban, a felületi koncentrációval közel egyenes arányban jelennek meg nanokristallitok az oxidhordozón. A párologtatott fém mennyiségének STM és AES méréseken alapuló kiszámítását korábban már leírták [84, 85]. A képződő nano-kristallitok mérete nem változik lényegesen a különböző felületi koncentrációk esetén, csak a kristallitok sűrűségében van eltérés. Így lehetőségünk van előre meghatározott felületi koncentrációban kristallitok létrehozására. A módszer ezen első fázisát magképződési folyamatnak tekinthetjük. Ezt a szakaszt követi az előállítási technológia második fázisa, amely során további nemesfém 1100 K-en történő párologtatásával a már meglévő nanokristallitokat növeszthetjük tetszőleges méretűre (20-30 nm), anélkül, hogy további kristallitok jönnének létre a felületen. Tehát kísérletileg bizonyítottuk, hogy a párologtatási körülményeinek alkalmas megválasztásával egyenletes eloszlásban, előre meghatározott méretben és nagyon szűk méreteloszlásban növeszthetők Rh-nanokristallitok a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times n)$ felületen a következő jellemzőkkel: a nanorészecskék átlagos átmérője 4-15 nm, a méreteloszlás félértékszélessége minden esetben kisebb mint az átlagos átmérő 25%-a.

Megállapítottuk, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ felületen növesztett Rh-kristallitok alapvetően két különböző morfológiát mutattak: (i) hatszöges kristallitok, melyek egyik oldala

párhuzamos a hordozó [001] orientációjával és fedőlapja (111) orientációjú; (ii) (001) irányban erősen elnyúlt krisztallitok, amelyek fedőlapja (100) orientációjú. A hatszöges Rh-krisztallitok átlagos nagysága 30 nm, sokszögű határuk van, és lapos a tetejük; az elnyúlt krisztallitok átlagos hossza 50 nm és kevésbé magasak. A létrehozott nagy szeparáltságú Rh-krisztallitok jól felismerhetők jellegzetes alakjuk és eloszlásuk miatt.

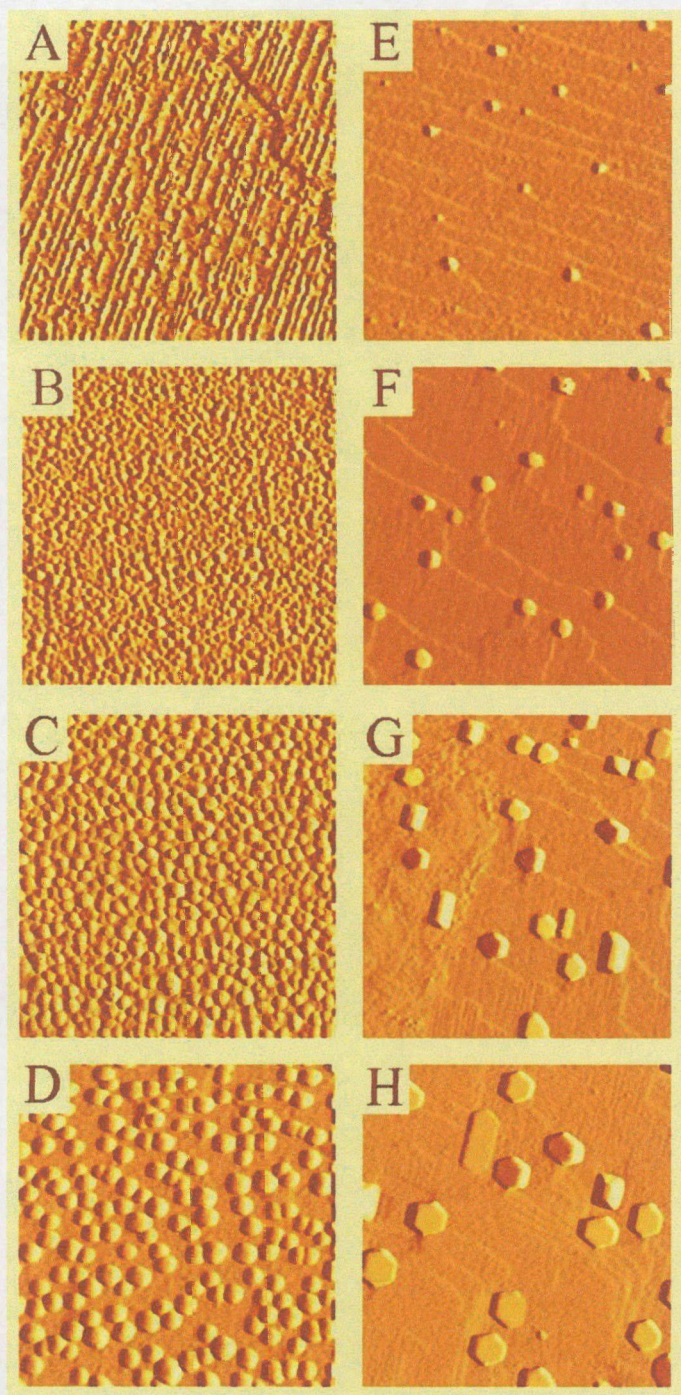
A CO adszorpciója a Rh-krisztallitok méretének csökkenéséhez vezet, amely végső soron valószínűleg különálló Rh-atomok kialakulásához vezet. A folyamat érzékenyen függ a Rh-klaszterek méretétől. CO-ban (10^3 Pa, 2 perc) 500 K-en történő exponálás után az eredeti Rh-krisztallitok változatlan formában észlelhetők a felületen, ugyanakkor új szénklaszterek jelentek meg. Azt tapasztaltuk, hogy a hatszöges alakú Rh-szemcsék erősebben kötik a fedőlapjukon a szén klasztereket, mint a hosszúkás alakúak. Ha rövid ideig 900 K-re UHV-ban felfűtjük a mintát, a Rh-krisztallitokon képződő szén a hordozó felületére diffundált.

4.3. A $\text{TiO}_2(110)$ felületre párologtatott Pt nanoszerkezetének és reakcióinak tanulmányozása

4.3.1. Pt-nanokrisztallitok növesztése tervezett eloszlásban és méretben

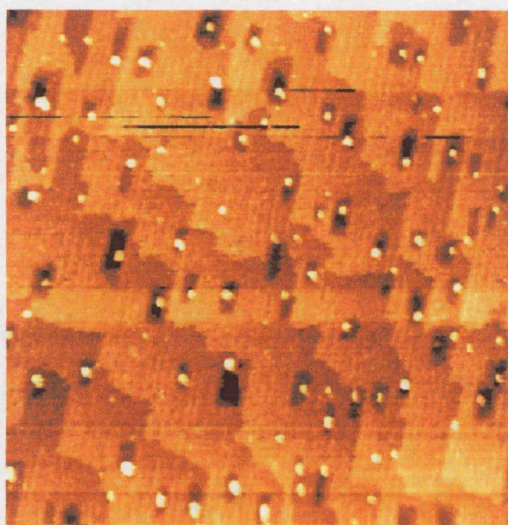
A fentiekben jellemzett $\text{TiO}_2(110)$ felületen kétféle módszerrel hoztam létre Pt-nanokrisztallitokat: (i) fémpárologtatás 300 K-en, majd fokozatos felfűtés egyre magasabb hőmérsékletre 10 percig; (ii) jól elkülönülő Pt-nanorészecskék előállítás (1-2 % MR párologtatásával 300 K-en, felfűtés 1100K-re 10 percig), majd magas hőmérsékleten (1100K) történő további Pt párologtatása. A 28. ábrán (A) látható a tiszta $\text{TiO}_2(110)$ felület jellemző szerkezete, a 28. ábrán (B-D) az 1.5 MR Pt szobahőmérsékleten történő párologtatása után különböző hőmérsékletekre történő felfűtést követően: (B) 500 K; (C) 1000 K; (D) 1200 K. Jól látható a Pt-szemcsék fokozatos méretbeli növekedése: a B, C és D képeken átlagosan 3 nm, 5 nm, és 7 nm. A magasság/átmérő arány megközelítőleg 0.25 minden esetben. A szemcsék egyenletesen helyezkednek el a hordozón, félgömb alakúak. A jobboldali oszlopban látható képek megfelelnek a második módszerrel növesztett krisztallitoknak (28. ábra E-H). Ebben az esetben 300 K-en 0.01 MR platinát párologtattunk a $\text{TiO}_2(110)$ felületre, majd felfűtöttük 1100 K-re 10 percig (28. ábra E). A következő lépésekben 1100 K-en további Pt párologtatással növesztettük tovább a már kialakult krisztallitokat (28. ábra F-H). Az átlagos Pt-részecske átmérő 5 nm-ről 30 nm-re növekedett. A krisztallitok jellemzően kétféle alakúak: a többségük hexagonális alakú, széles (111) irányú fedőlappal, a többi pedig a hordozó fő kristálytani irányában [001] elnyúlt, minden krisztallit egyik oldaléle párhuzamos ezzel az iránnyal.

Megemlítjük, hogy egy érdekes jelenséget figyeltünk meg kis Pt borítottságnál (0.08 MR), 1100 K -re történő felfűtést követően $\text{TiO}_2(110)$ felületen. Néhány Pt-krisztallit környezetében a hordozó teraszon egy-két atomi mélységű nanogödröcskét



28. ábra

STM felvételek különbözően előkészített Pt/TiO₂(110) felületen: (A) Tiszta hordozó, 1,5 MR párologtatott Pt szerkezete 300 K-en és különböző hőmérsékletekre történt felfűtést követően: (B) 500 K; (C) 1000 K; (D) 1200 K 0,01 MR Pt párologtatása 300 K-en, felfűtés 1100K-re (E), majd utánnövesztés, újabb Pt párologtatás: (F) 0,25 ML, (G) 1,25 ML, és (H) 2,8 ML 1100 K-en. A képek mérete: (A-D) 100 nm x 100 nm; (E-H) 200 nm x 200 nm

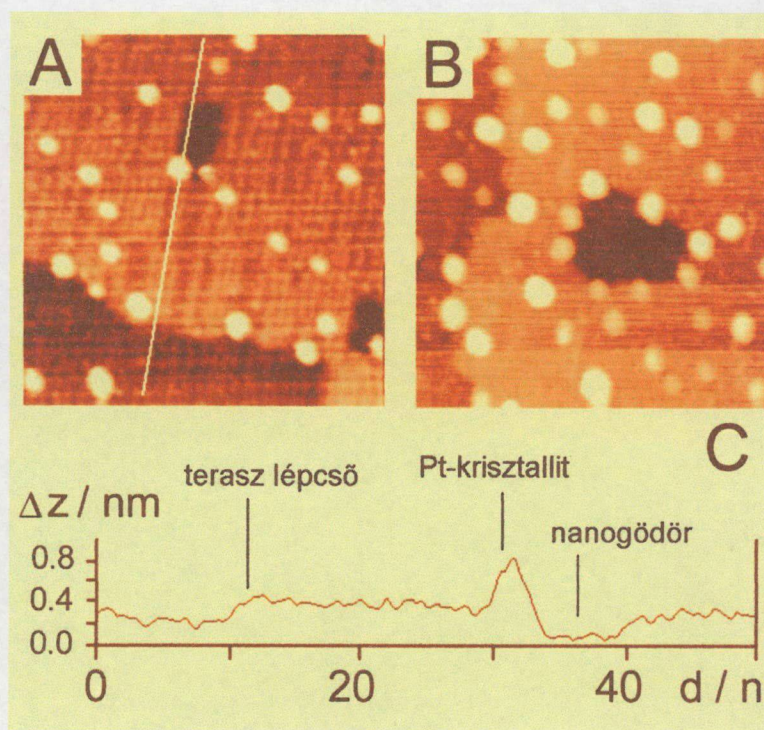


29. ábra

*Nanogödrök
300 K, 0.08 MR Pt felfűtés 1100 K
A kép mérete: 200 nm x 200 nm.*

vettünk észre (29. ábra). A kialakult nanogödröknek jellegzetes, a [001] irányban elnyúlt alakjuk van, és legalább egy Pt-nanorészecskét tartalmaznak. A Pt-kristallitok megtalálhatóak a gödrökben, a teraszélek mentén, valamint a teraszok belsejében is. A kezdeti párologtatott Pt-mennyiséget változtatva kétféle jellemző felületi forma kialakulását figyelhetjük meg: (i) alacsony borítottságnál (<0,10 MR) az egy gödör/1 kristallit a jellemző (30. ábra A), (ii) magasabb (>0,15 MR) borítottság esetén egy nanogödör

több kristallitot is tartalmazhat, amelyek jellemzően a mélyedés szélénél helyezkednek el (30. ábra B). A 30. ábrán (C) látható az A képen bejelölt fehér vonal mentén felvett magasság-profil görbe. Erről leolvasható, hogy a gödör mélysége megegyezik a terasz lépcső magasságával (0.19 nm), ami azt jelenti, hogy a nanogödör mélysége pontosan egy monorétegnek felel meg a hordozó



30. ábra

*(A) 0,08 MR Pt-val borított felület szerkezete 1100K-es hőkezelést követően;
(B) 0,15 MR borítottság esetén; (C) magasság-profil görbe. Az STM-képek mérete: 50 nm x 50 nm.*

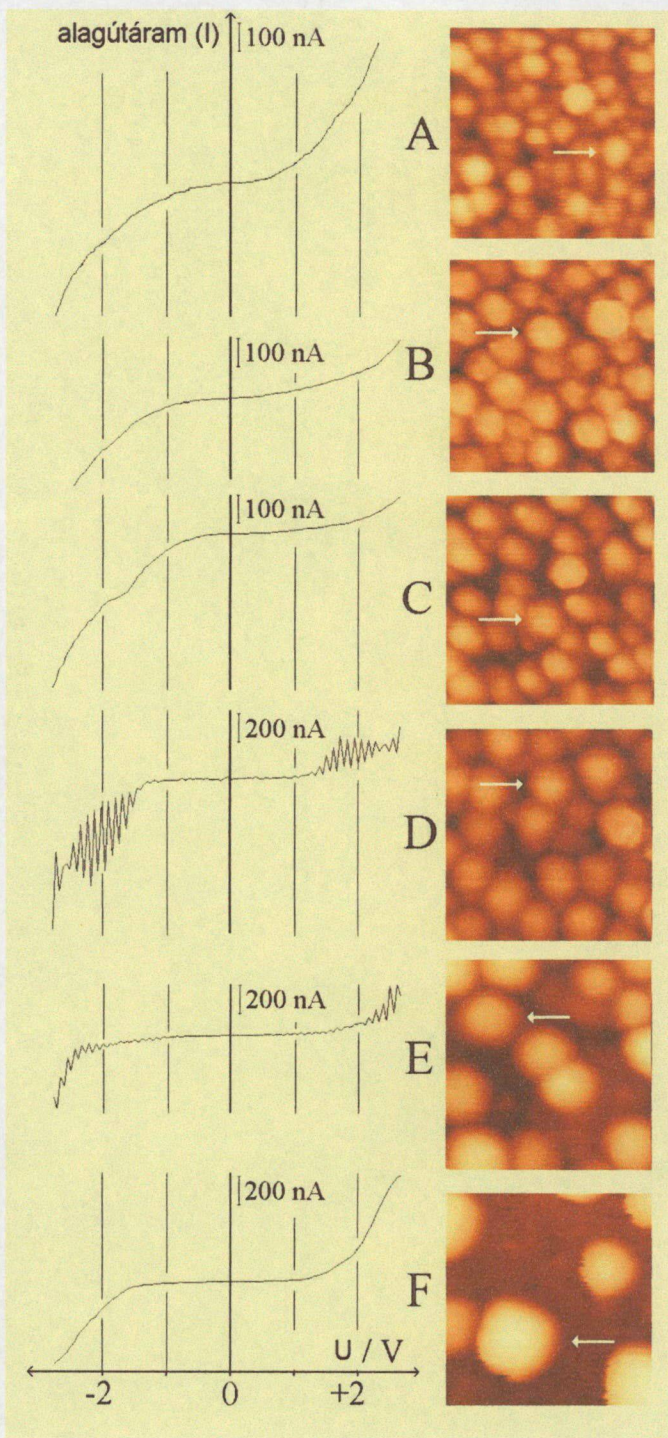
teraszban. Megjegyezzük, hogy néhány esetben két monoréteg mélységű nanogödrt is megfigyeltünk. Feltételezhető, hogy a hordozott Pt hatására OD-s Ti_xO_y szemcsék diffúziója aktiválódik a felületen, az erős fém-hordozó kölcsönhatás során a Pt-kristallitokat a hordozó befedi.

4.3.2. Alagútáram spektroszkópiai vizsgálatok a Pt/TiO₂(110) rendszeren

A tiszta TiO₂ (110)-(1x1) felületen 300K-en felvett I-U spektrum azt mutatja, hogy a konstans áram tartomány a nulla tű-minta feszültség körül lecsökken a felület redukálása során [87]. Ez a megfigyelés összhangban van azzal, hogy a nulla-áram tartomány mutatja meg az adott anyag tiltott sáv szélességét. A hordozott klaszterek esetében két alagutazási gát létezik az anyagok találkozásánál: (i) a tű és a kristallit; (ii) valamint a kristallit és a hordozó között. Elfogadva, hogy a kristallit egy tiszta fém-részecske, az I-U görbén lévő formák megfelelnek a fém/hordozó határfelület elektromos tulajdonságainak. Redukálható oxidok esetén (mint a TiO₂) a magas hőmérsékletű kezelés UHV-ben a hordozott kristallitokon egy dekorációs réteg kialakulásához vezethet (SMSI-állapot) [86-90].

Az alábbi mérésekben a TiO₂ (110)-(1x2) felületen hordozott Pt tulajdonságait vizsgáltuk meg STS-módszerrel, a kristallitok méretétől függően. A 31. ábrán bemutatott I-U görbék a 300 K-en párologtatott, majd egyre magasabb hőmérsékletre fűtött ((B) 700 K, (C) 900 K, (D) 1000 K, (E) 1100 K és (F) 1200 K) felületeken, a kristallitok közepén (az ábrán bejelölve) készültek. A szobahőmérsékleti párologtatást követően kialakuló 2,5 nm-es Pt-kristallitok fémes jelleget mutatnak, a spektrum a 0 V feszültség közelében nullától eltérő meredekségű (31. ábra A). Ez a fémes elektromos tulajdonság csak kis mértékben változik a 700 K (B) és 900 K (C) hőkezelést követően. Az átlagos részecskeméret (3 nm) 20%-kal megnőtt. Az 1000 K-es felfűtés hatására mind

a pozitív, mind a negatív feszültségtartományban áramingadozás jelenik meg a



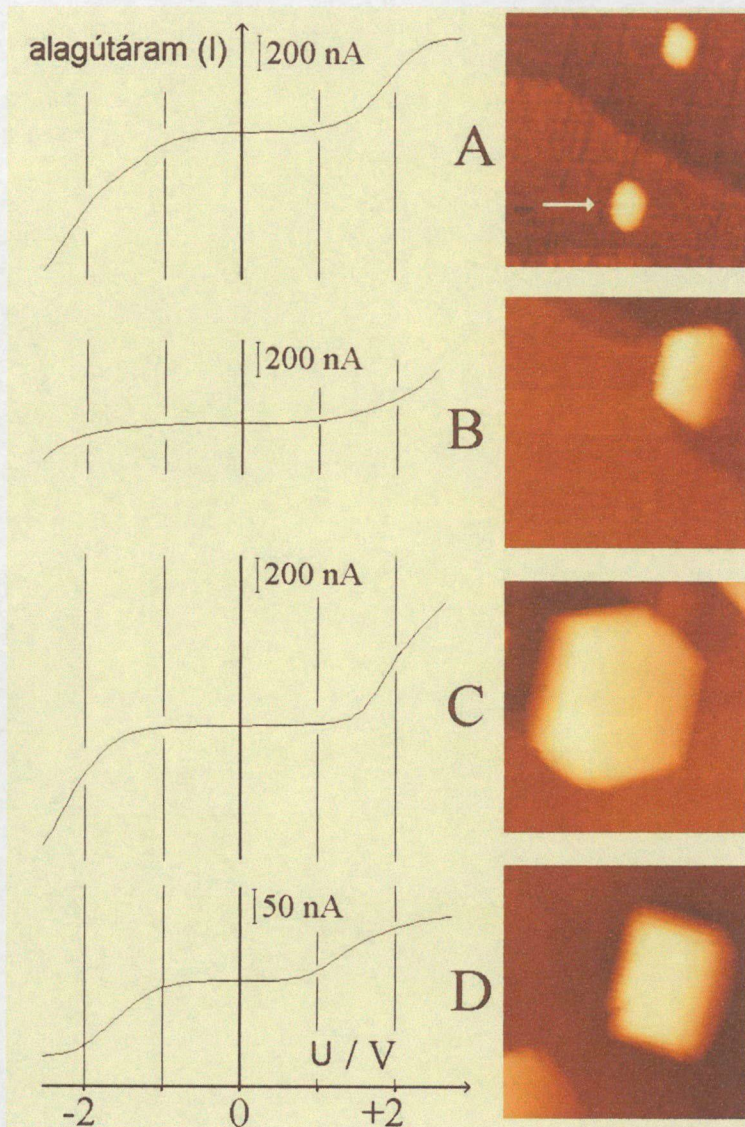
31. ábra

A hagyományos módszerrel előállított Pt-klaszterek STS és STM-felvételei hőkezelést követően (B) 700 K, (C) 900 K, (D) 1000 K, (E) 1100K és (F) 1200K. Az STM-képek mérete 20 nm x 20 nm.

spektrumokon, amelynek a maximuma - 1,9 V és + 1,8 V körül jelentkezik (31. ábra D). Mint ismeretes, ezen a hőmérsékleten már valószínűleg lejátszódik a Pt-kristallitok dekorációja [84]. A tapasztalt ingadozás tehát valószínűleg kapcsolatba hozható a TiO_x nanoklaszterekkel, amelyek a 4 nm-es Pt kristallitok tetején alakulnak ki. A hőmérséklet további emelése (1100 K) az oszcilláció amplitúdójának csökkenését eredményezi (31. ábra E), majd teljesen eltűnik 1200K-en (31. ábra F). A kristallitok mérete 6,3 nm-re növekedett és az I-U görbe széles platót mutat a nulla álagútáram tartományában (2,2 eV), ami a vizsgált terület szigetelő jellegére utal (31. ábra F). Közel azonos spektrumot észleltek korábban a tiszta TiO_2 (110)-(1x2) felületen [88]. Ez a megfigyelés összhangban van azzal, hogy a Pt-nanokristallitok teljesen teljesen

beborítódnak a hordozó anyagával 1000 K-en végzett felfűtés hatására [89].

Az utánnövesztéses módszerrel készített különböző méretű és alakú Pt-



32. ábra

Utánnövesztett, különböző méretű Pt-kristallitok STS és STM felvételei: (A) 6,1 nm; (B) 9,5 nm; (C) 28 nm; (D) 17,5 nm. A képek mérete: 50 nm x 50 nm.

kristallitok tetején felvett jellemző I-U spektrumokat láthatjuk a 32. ábrán, ahol a nanorészecskék átmérője növekvő sorrendben 6,1 nm, 9,5 nm, 28 nm és 17,5 nm. A Pt-kristallitok növekedésével a fémes jelleg erősödését vártuk, ezzel szemben a spektrumokon a zéró alagútáram tartományban egyre szélesedő platók láthatók, ami a szigetelő jelleg erősödését mutatja (32. ábra A, B, C). Ez az ellentmondás azzal magyarázható, hogy a Pt-kristallitok tetején szigetelő jellegű TiO_x réteg alakul ki [89]. A 33. ábrán egy növesztett hexagonális alakú Pt kristallit jellemzése látható.

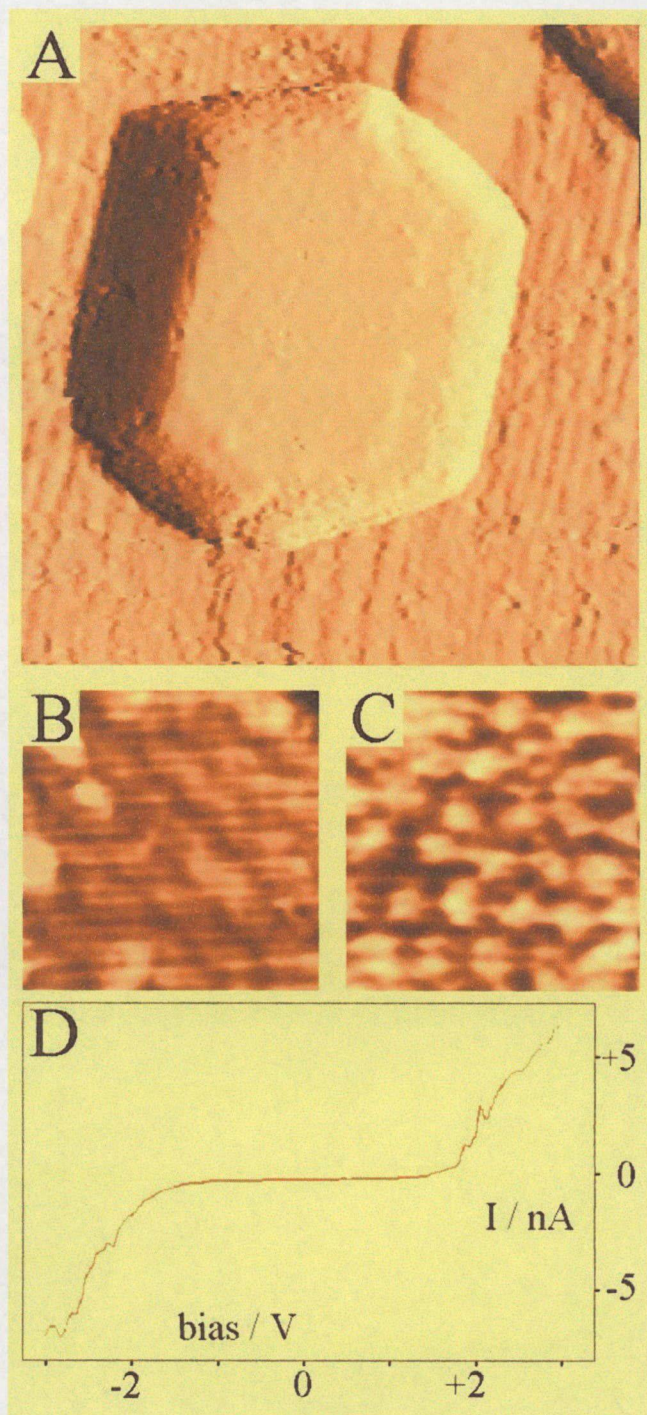
Megfigyelhető, hogy a kb. 30 nm átmérőjű kristallit oldala párhuzamos a $\text{TiO}_2(110)$

hordozó sorszerkezetével, vagyis [001] irányban orientált (33. ábra C). A kristallit fedőlapja a szimmetria alapján valószínűleg (111) orientációjú. A (001) fedőlappal záródó kristallit közepén is felvettünk egy I-U spektrumot (33. ábra D). Azt vártuk, hogy a növesztett nagyméretű kristallitok esetén már nem érvényesülhet a hordozó

hatása, és várhatóan fémes tulajdonság észlelhető. Az STS görbe meredeksége azonban

a kis feszültségek tartományában szigetelőre utalt.

Dulub és társai már bemutatták, hogy a hexagonális Pt részecskéken, amelyeket 300K-en történő párologtatással és 30 percig 1000 K-en végzett izzítással hoztak létre, rendezett szerkezetű $\text{TiO}_{1.1}$ réteg jött létre [86, 89]. Esetünkben is sikerült kimutatni, hogy az utánnövesztett Pt-nanorészecskéket is egy hasonlóan rendezett ultravékony TiO_x film borítja. Látható a sorszerkezet, ami párhuzamos a kristallit oldalával (33. ábra B, C). A sorokon belül cikcakkos szerkezet figyelhető meg. A fenti kísérletek alapján fontos megállapítani, hogy a dekoráció (rendezett TiO_x fázis kialakulása a Pt kristallit tetején) nem akadályozza meg, hogy rendezett szerkezetű Pt-kristallitok növekedjenek a korábban ismertetett magképződés + növesztés módszer alkalmazásával.



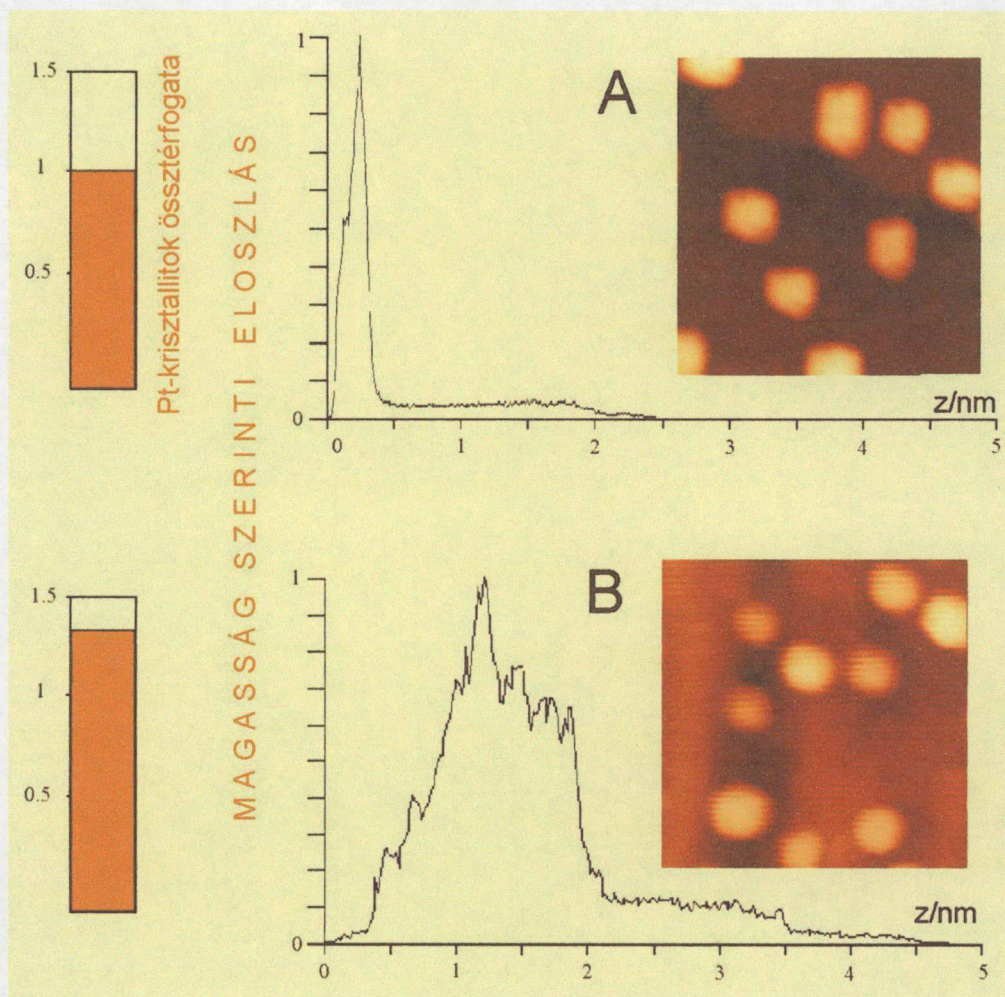
33. ábra

(A) Utánnövesztett Pt kristallit; (B-C) fedőlapon felvett STM kép; (D) STS spektrum (szigetelő jelleg). A képek mérete: (A) 50 nm x 50 nm; (B, C) 10 nm x 10 nm.

4.3.3. Ar⁺ bombázással kialakított nanomélyedések Pt-kristallitokkal borított TiO₂(110) hordozón

A bombázás, illetve porlasztás egy olyan folyamat, amelyben a lövedék egy atom, molekula vagy ion, a törmelék pedig a céltárgyból kilőtt atomok, molekulák, klaszterek. A mikroszkópikus méretű bombázásokat sokoldalúan fel lehet használni az anyagok morfológiájának megváltoztatására, alakítására, mind az iparban, mind a kutatásban. Nagy és kisenergiájú ionokat rutinszerűen alkalmaznak felületek tisztítására, vékony filmek létrehozására is. Az alkalmazott modellkatalizátor tisztítása során figyeltük meg, hogy a TiO₂(110) felületen a Pt kristallitok jelenléte lényegesen megváltoztatja a magas hőmérsékleteken végzett Ar⁺ bombázás hatását, amennyiben a felület durvasága jelentősen növekszik. A következőkben ezen jelenség pásztázó alagútmikroszkópiával történő vizsgálatát ismertetjük.

A TiO₂(110)(1×n) felületre 300 K-en 0.68 MR Pt párologtattunk, majd felfűtöttük 1100 K-re 10 percig (34. ábra A). A korábbiak (4.3.2. fejezet) alapján feltételezhetjük, hogy az utánnövesztett Pt-nanorészecskéket rendezett szerkezetű TiO_x (x~1.1) réteg borítja. Jelen esetben a részecskék átlagos átmérője kb. 5,2 nm. A következő lépésekben Ar⁺ bombáztuk (1100 K-en 1,5 keV) a felületet, egyre növekvő időtartammal. Számításaink szerint az egységnyi felületre egységnyi idő alatt becsapódó ionok mennyisége $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ értéket mutat, amit a mintán bombázás közben átfolyó áram mérésével határoztunk meg. A 34. ábra (B) az 1 perc bombázás után regisztrált morfológiát mutatja. Ar⁺ bombázás hatására a kristallitok hemiszférikus alakúvá változtak, átlagos átmérőjük valamelyest csökkent 4,5 nm-re. Az Ar⁺ bombázás után a kristallitok inkább korong alakúak, és a hordozó felülete feldurvult, árkok láthatóak a Pt-kristallitok környezetében. Ugyanezen területekről magasság szerinti eloszlásprofil is látható. A bombázás előtt (A) a kisebb magasság értékeknél látható kiugró csúcs a hordozó alacsonyabb részeihez rendelhető, a TiO₂ sorszerkezetének, ill. a teraszlépcsőknek felel meg. A magasabb helyek a skála jobb oldali részén, kisebb

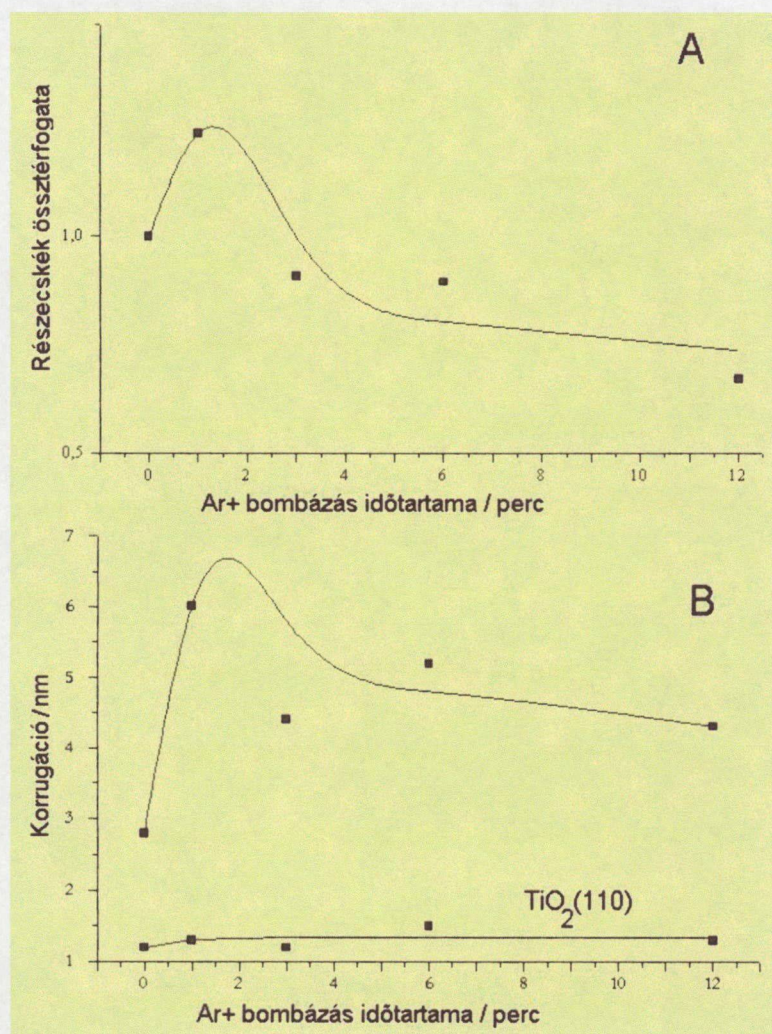


34. ábra

A képpontok magasság szerinti eloszlása az Ar^+ bombázás előtt (A) és 1 perc Ar^+ bombázást követően (B). Az STM-képek mérete 50 nm x 50 nm.

számban találhatóak, (max. 2,5 nm). A Pt-kristallitok összterfogatát az első esetben egynek vesszük, ami a bombázás hatására szignifikánsan megnőtt, kb. 30 %-kal (oszlopdiagramm). Az Ar^+ bombázás után felvett magasság szerinti eloszlásgörbén az látható, hogy a hordozó kisebb magasságú helyeire vonatkozó csúcs kiszélesedett, több csúcsból áll (ami a hordozó feldurvulására utal), a maximum értékek pedig kitolódtak (2,5 nm-ről 4,5 nm-re) (34. ábra B). A részecskék összterfogatata a kezdeti növekedést követően csökken az Ar^+ bombázás időbeli előrehaladtával (35. ábra A). A 35. ábra (B) grafikonján a Pt-kristallitokkal borított hordozó felületének korrugáció változását

mutatja. A korrugáció az 1 perces Ar^+ bombázás esetén kiugró értéket mutat; nem



35. ábra

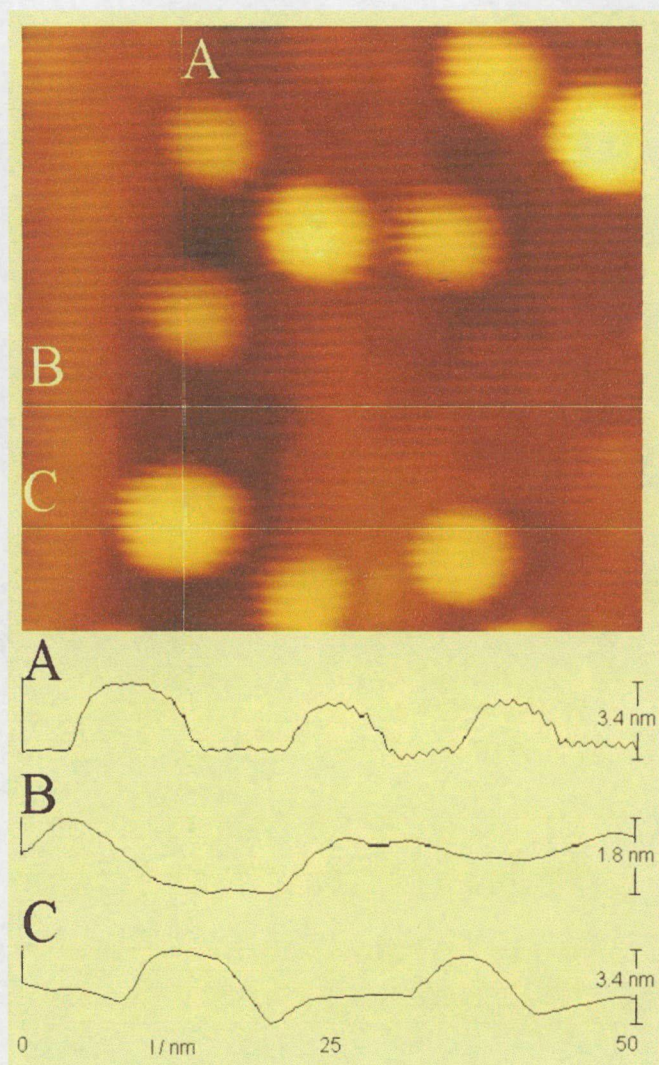
A részecskék összterfogat (A) és a korrugáció (B) változása Ar^+ bombázás hatására, egy 100 nm x 100 nm-es területen.

csökkenő tendenciát, amint azt váránk (35. ábra B). Ez azzal magyarázható, hogy a bombázás hatására a TiO_2 diffúziója erősödik, a felület perturbált jelleget mutat. A felületen a kristallitok környezetében árkok, anyagiányok jeletkeznek. A 35. ábra (B). alsó részén látható a tiszta $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ korrugáció változása ugyanolyan módon elvégzett Ar^+ bombázás hatására. A korrugáció szinte alig változik, a Pt-kristallitokkal borított felület esetéhez képest elhanyagolható mértékű a felület feldurvulása. Ez a

megfigyelés megerősíti azt a feltételezést, hogy a hordozott Pt-kristallitok jelentős szerepet játszanak a hordozó felület korrugációjának növekedésében.

Egy 50 nm x 50 nm-es STM felvételen látható az 1 perces Ar^+ bombázás hatására kialakult felületi szerkezet (36. ábra). A korrugáció 4,6 nm, a félgömb alakú Pt-kristallitok környezetében [001] irányú nanoárkok láthatóak. Az STM képen 3 vonalat

jelöltünk be, amely mentén magasságprofil görbéket vettünk fel; ezek a felület szerkezetéről adnak értékes információt. Az első a képen függőleges irányban lévő fehér vonal (A) mentén mutatja egy mélyedésben lévő 3 Pt-kristallit magasságát, a második (B) vízszintes vonal mentén a tiszta hordozó magasságviszonyait mutatja, nem érint



36. ábra

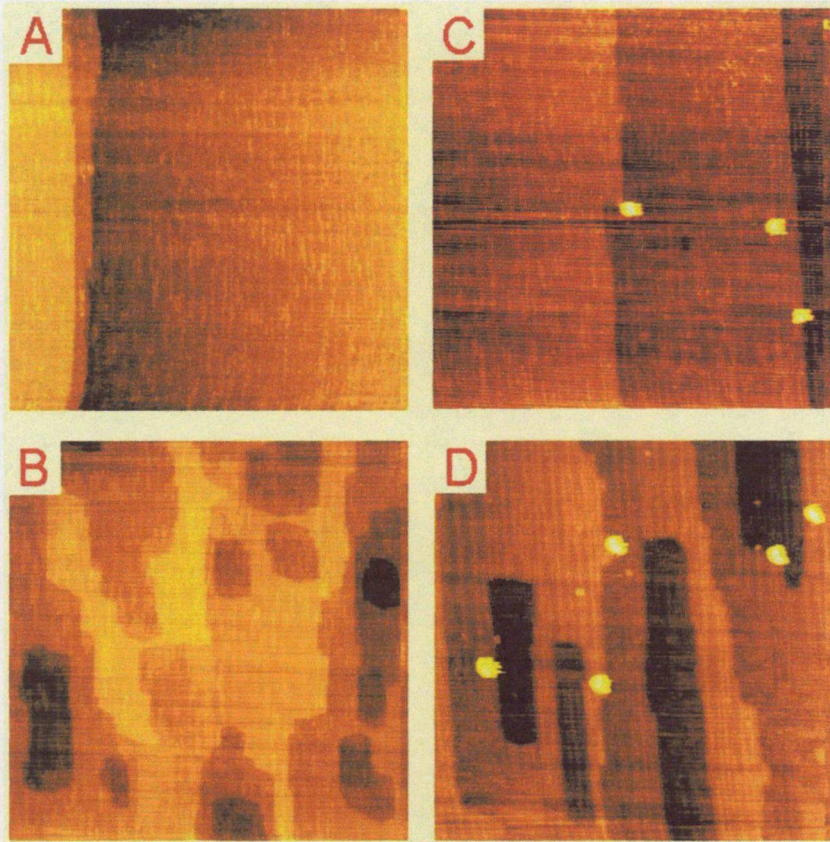
*1 perces Ar⁺ bombázás hatása;
a morfológia 3 profilvonal mentén.
Az STM-kép mérete: 50 nm x 50 nm.*

kristallitot. A harmadik (C) vonal mentén egy kristallit látható a mélyedésben (baloldalt), illetve egy kisebb méretű kristallit a magasabb teraszon helyezkedik el. Az utolsó mélységprofilon illetve az STM-felvételen is jól látható, hogy a Pt-kristallitok szélénél anyaghiány alakul ki az egy perces Ar⁺ bombázás hatására. A korrugáció nagy mértékű megnövekedése a Pt-kristallitok jelenlétében alakul ki, a bombázás, vagy a fűtés önmagában nem idéz elő ekkora korrugáció változást a tiszta oxidhordozón.

A fenti esetben a kristallitok viszonylag közel helyezkednek el egymáshoz, ezért a kialakult anyaghiány folytonos árkokat alkot. Amennyiben a Pt-nanokristallitok távolabb

helyezkednének el egymástól, nem befolyásolnák egymás környezetét, azt várnánk, hogy a bombázás körülményeitől függően hosszabb-rövidebb, (001) irányú bemélyedések jelenjenek meg, egymástól függetlenül. A következő STM képeken a

tiszta $\text{TiO}_2(110)(1 \times n)$ hordozó (37. ábra A-B), illetve a szeparált Pt kristallitokkal borított hordozó (37. ábra C-D) esetében látható a felület szerkezetének változása 1,5 perc Ar^+ bombázás hatására 900K-en (37. ábra B-D). Az első esetben nem nagyon

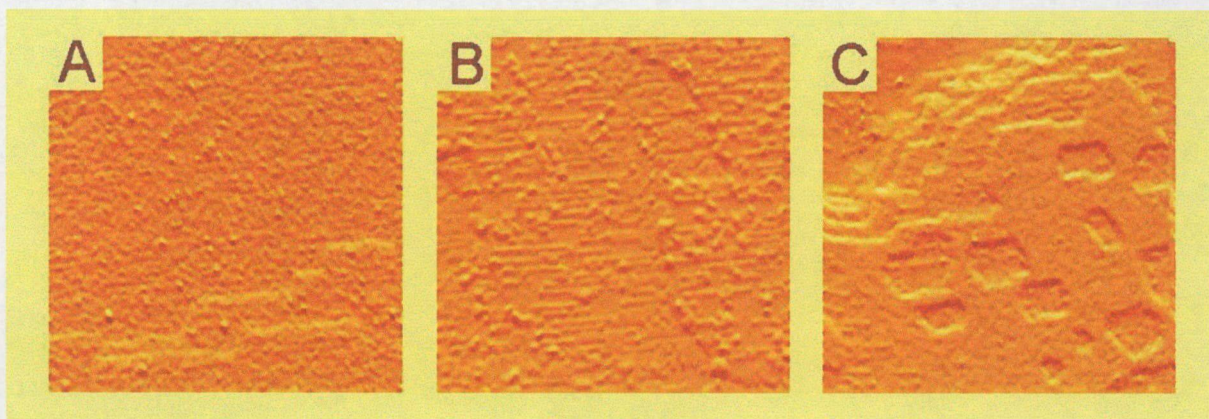


37. ábra

1,5 perc Ar^+ bombázás hatására 900K-en:
 (A-B) tiszta $\text{TiO}_2(110)(1 \times n)$;
 (C-D) szeparált Pt-kristallitokkal borított hordozó esetén.

változik a korrugáció, a felület kissé tagolt, 1 rétegnyi mélyedések láthatóak. Pt-kristallitok jelenlétében szintén kialakultak gödrök, s ezek kissé elnyúltabbak, kialakulásukat valószínűleg befolyásolták a kristallitok. A bombázás valamennyi anyagot porlaszt le a felületről, és ezen a hőmérsékleten még nem rendeződik teljesen a felület. A 36. ábra alapján az árokban, ill. a teraszon lévő nagy kristallitok mérete ugyanaz, de az árokban lévő mintegy besüllyedt, kb félig (1,5 nm), a tetejükön pedig TiO_x van, ugyanez érvényes a kisebb méretű Pt-kristallitokra is.

Kontrollkísérletet is végeztünk, amely során a tiszta $\text{TiO}_2(110)(1 \times n)$ felületen ugyanazokat a kezeléseket hajtottunk végre, mint amit a Pt-krisztallitokkal borított felületen a fentiekben bemutatunk. A 20 percig, 1200 K-en, UHV-ban hőkezelt TiO_2



38. ábra

A tiszta $\text{TiO}_2(110)-(1 \times n)$ felület Ar^+ bombázás (A) előtt és (B) 1 perc illetve (C) 6 perc bombázás után. Az STM képek mérete: 100 nm x 100 nm.

felületéből látszik egy 100 nm x 100 nm-es részlet, ahol a korrugáció 1.2 nm (38. ábra A). A 38. (B) ábrán az 1 perces Ar^+ bombázás utáni felület látható, a felvétel mérete az előzővel megegyezik, és gyakorlatilag a korrugáció is változatlan (1 nm). Felületén jól látszik az (1×2) -es szerkezet, a rövid bombázás hatására jelentős szerkezeti változás nem történt, természetesen nanoárkok sem fejlődtek ki. A 38. ábrán (C) egy rendkívül érdekes jelenség látható. A kép az előzőekhez hasonló méretű és korrugációjú (6 perces Ar^+ bombázás utáni felvétel). Lépcsős szerkezet látható rajta, a legfelső teraszon bemélyedésekkel. A magas hőmérsékleteken végzett bombázás minden esetben eltávolít atomokat a felszínről, de az így létrehozott hibahelyek felületi diffúzió révén feltöltődnek, ha a hőmérséklet elég magas. A hőmérséklet emelésével az atomok diffúziója megnő, és ez által az önrendeződés sebessége is nagyobb lesz. A diffúzió sebessége egy-egy terasz felületén nagyobb, mint a kristály belsejéből a felület felé, és anizotróp jellegű. Ez utóbbira utal a bemélyedések egyenes oldala az adott orientációban, amelyből arra lehet következtetni, hogy a leggyorsabb diffúziós irány a $[001]$. A 38. ábrán (C) az önrendeződésnek valószínűleg egy olyan stádiumát sikerült

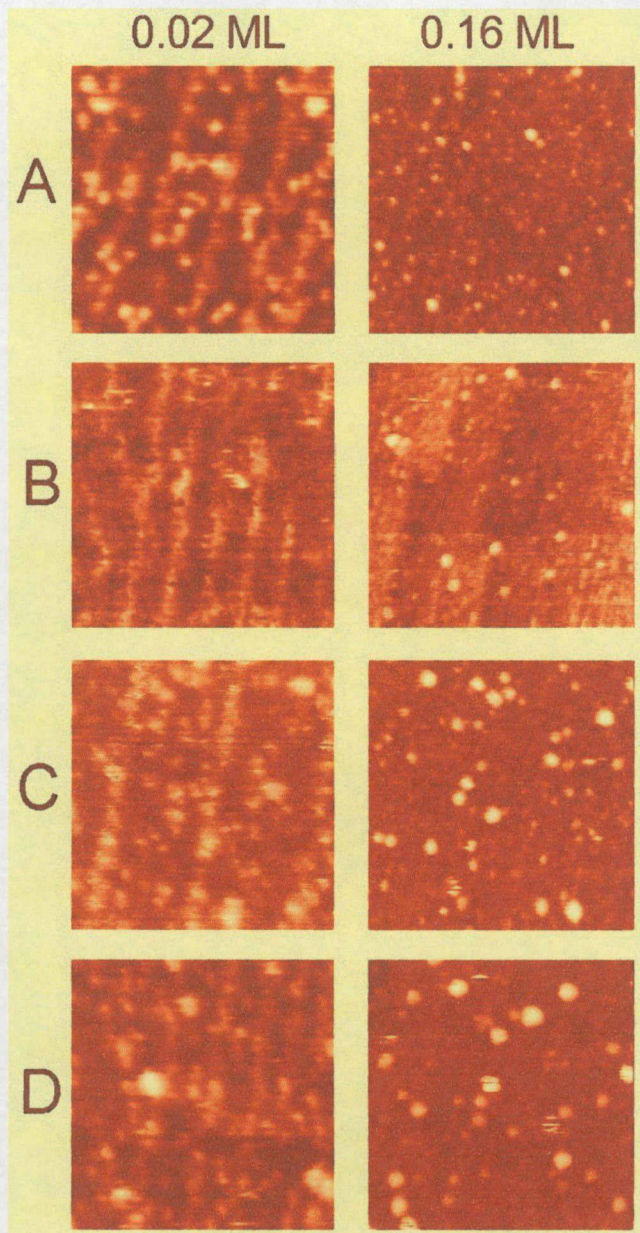
leképezni, amikor a keletkezett hibahelyek már nagyobb kiterjedésű bemélyedésekké alakultak át, de még nem tűntek el a felületről, pl. valamely lépcsőbe beolvadva. Az elrendeződés kellően homogén. Az előzőek alapján, ebből az ábrából megállapítható, hogy a 6 perces Ar^+ bombázás a felületi atomok kb. 30 %-át porlasztotta le. Ha ezt összevetjük azzal, hogy a platinával borított felületen 1 perc alatt kb. 2 MR TiO_2 távozik, akkor láthatjuk, hogy a felületi Pt-kristallitok jelentősen megnövelték a porlasztás sebességét.

4.3.4. CO expozíció hatása platinával borított $\text{TiO}_2(110)$ felületen

A heterogén katalitikus folyamatok szempontjából nagy jelentőséggel bír a hordozott nemesfém-nanorészecskék különböző gázok hatására történő morfológiai változása [20, 78, 79]. Széles körben elfogadott, hogy a hordozott kristallitok morfológiai változása előidézhető erősen adszorbeáló gázokkal, különösen nagyobb nyomásokon ($p > 10^2$ Pa). Ezen folyamat lejátszódása természetesen függ a fém-nanorészecskék méretétől [66]. A gázadszorpció során végbemenő részecske-újrarendeződés egy speciális esete az úgynevezett oxidatív diszrupció és redukzív agglomerizáció, amely hordozott fém nanorészecskék (Rh, Ir, Ru) esetén CO atmoszférában 300 K-en megfigyeltek [78, 79]. Sokféle felületérzékeny módszerrel vizsgálták már a fémrészecskék szerkezeti változásait, kísérleteink során STM-val követtük a $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ felületen hordozott Pt-kristallitok morfológiai változásait CO atmoszférában.

Kétféle borítottságban (0.02 MR és 0.16 MR) párologtattunk platinát a felületre 300K-en, majd enyhe 400K-es hőkezelést alkalmaztunk (39. ábra A). Annak érdekében választottam ezt a mérsékelt hőkezelést, hogy a Pt/ TiO_2 rendszer esetén fellépő dekoráció jelenségét bizonyosan elkerüljem. A Pt-nanorészecskék eloszlása egyenletes, a kisebbek (1-2 nm) az (1×1) -es teraszokon, a nagyobbak (3-4 nm) főleg az 1D-s sorok végeinél helyezkednek el. A CO hatását 0,02 MR borítottságnál a 39. ábra (B-D) baloldalán, míg 0,16 MR esetén a jobb oldalán láthatjuk. A bemutatott STM képek

mérete 20 nm x 20 nm (bal oldal) ill. 50 nm x 50 nm (jobb oldal). A CO expozíció (10 perc, 10^{-1} Pa) hatására az 1-2 nm-es kristallitok eltűntek, csak nagyon finom eloszlású pontok figyelhetők meg (39. ábra B). Ez a Pt-kristallitok dezintegrációjának jeleként



39. ábra

(A) CO expozíció előtt (300 K);

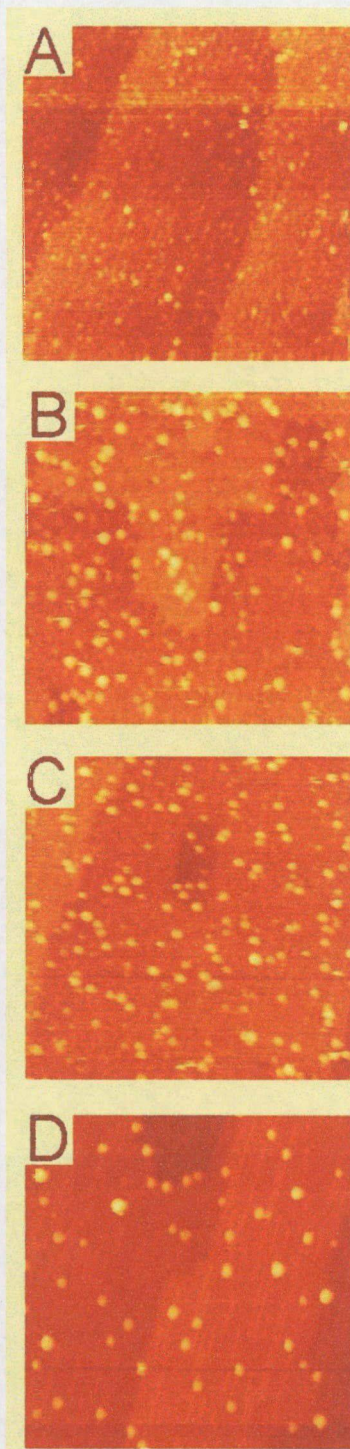
(B) CO expozíció hatása (10 perc, 10^{-1} Pa, 300 K);

(C) (10 perc 10 Pa, 300 K);

(D) (10 perc, 10^3 Pa, 300 K).

A képek mérete: bal oldal 20 nm x 20 nm;
jobb oldal 50 nm x 50 nm.

értelmezhető. Ez a tendencia megfordul, a CO expozíciójának növelésével (10 perc, 10 Pa): az 1-2 nm-es részecskék újra megjelennek, hasonló koncentrációban (39. ábra C). Még magasabb CO expozíciónál (10 perc, 10^3 Pa) a részecskék agglomerizációja figyelhető meg, néhány nagyobb (2-3 nm) kristallit látható. Fontos megemlíteni, hogy a felület felfűtése 1100K-re UHV-ban csak kis mértékű további változást eredményez. Ugyanezt a CO kezelést alkalmaztuk a 0,16 MR Pt-át tartalmazó modellkatalizátor esetében is (39. ábra). A Pt-kristallitok 1-3 nm-esek voltak eredetileg, ami a CO expozíció (10 perc, 10^{-1} Pa) hatására csak kis mértékben változott, a nagyobb klaszterek száma nőtt néhány százalékkal (39. ábra B). További CO expozíció (10 perc 10 Pa) hatására a nagyobb klaszterek koncentrációja és átlagos mérete kétszeres faktorral növekedett (39. ábra C). További CO expozíció



40. ábra

*Pt/TiO₂(110)(1x1) rendszeren
bekövetkező változások CO
jelenlétében.*

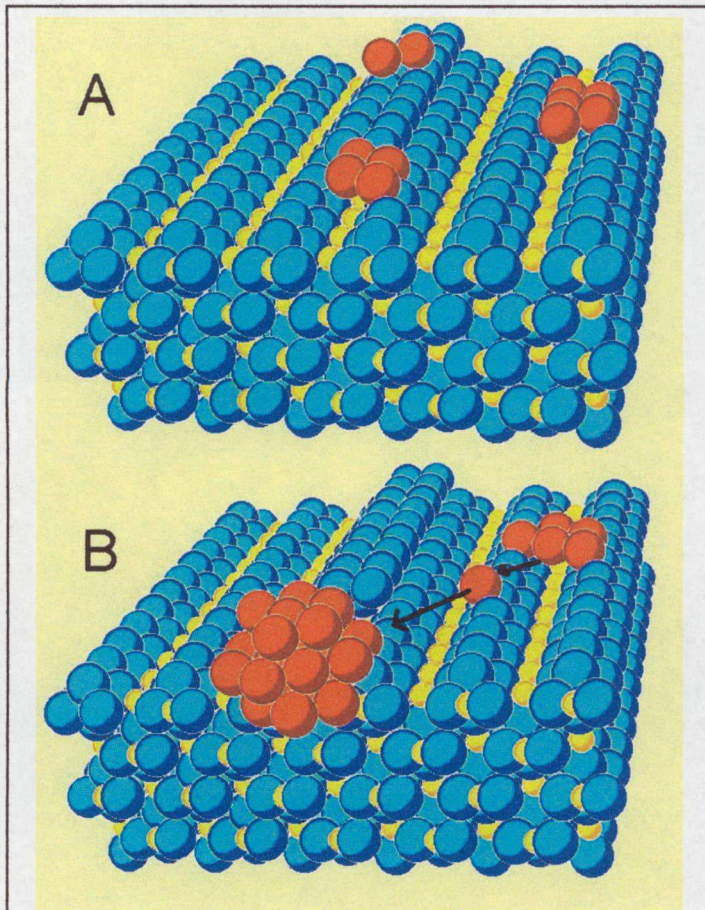
hatására (10 perc, 10^3 Pa) már csak kisebb mértékű változások észlelhetők.

A 40. ábra STM-képein nagyobb területen (100 nm x 100 nm) figyelhetők meg a Pt/TiO₂(110)(1x1) rendszeren bekövetkező változások CO jelenlétében. A felületre párologtatott Pt mennyisége ebben az esetben 0,16 MR volt (40. ábra A). Az 1-3 nm-es Pt-kristallitok sem a terasz lépcsőket, sem az 1D sorok végeit nem dekorálják szelektíven, láthatóan egyenletesen helyezkednek el a hordozón. A korábban bemutatott eredményekkel összhangban, a CO expozíció (10 perc, 10^3 Pa, 300K) következtében a részecskék átlagos átmérője 5 nm-re növekszik (40. ábra B). 500 K-en, ugyanolyan nyomáson a CO csak kis mértékű változást okoz a felület morfológiájában (40. ábra C). Ezt követő felfűtés (1100 K) hatására a kristallitok száma valamelyest csökken, méretük pedig kis mértékben növekszik.

4.3.5. Az eredmények értékelése

A Pt már nagyon kis borítottságok ($>0,05$ MR) és 300K-en végzett párolgtatás esetén is 3D-s növekedést mutat a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times n)$ felületen. Ez azt mutatja, hogy a Pt nem nedvesíti a TiO_2 felületet, ami viszonylag nagy felületi energia jelenlétére utal. Ez nem váratlan, mivel a Pt kis oxigén-affinitású és általában nem alakít ki stabilis oxidokat. A Pt oxidjai (PtO és PtO_2) kevésbé stabilisak, mint a TiO_2 . Ez azt eredményezi, hogy a Pt és TiO_2 felülete közötti kölcsönhatás gyenge. A Pt háromdimenziósan növekszik a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ -es és (1×2) -es felületen is, de a klaszterek különbözően viselkednek. Az (1×1) -es felületen véletlenszerű az eloszlásuk, míg az $(1 \times n)$ -es felületen a Pt klaszterek inkább a kiemelkedő (1×2) -es felületi helyeken a Ti_2O_3 sorokhoz kötődve helyezkednek el (41. ábra A), ami azt mutatja, hogy a kétféle felület platinával való kölcsönhatása különböző. Másrészt azonos Pt borítottságnál az (1×2) -es felületen megfigyelhető Pt klaszterek kisebb méretűek az (1×1) -es felületen lévőkhez képest, ami a Pt (1×2) -es felülettel való erősebb kölcsönhatására utal. Az (1×1) -es felülethez képest az (1×2) -es szerkezete nagyobb korrugációval bír az atomi sorokra merőleges irányban. A Pt diffúziója az (1×2) -es felület atomi sorain keresztül nem csak koordinációváltást jelentene, hanem a Pt- TiO_2 kölcsönhatás számára kevésbé előnyös helyeket is érint. Következésképp a Pt-klaszterek sorokon át történő diffúziója során egy nagy diffúziós gát lép fel. Ezzel szemben két szomszédos Ti^{3+} közötti távolság a sor mentén sokkal kisebb, és a Pt diffúziója ebben az irányban nem tartalmaz koordinációváltást. Ez a feltétel, az erősebb Pt/ Ti^{3+} kölcsönhatással együtt (amely részleges töltés-átvitelt is eredményez) elősegíti a Pt-klaszterek diffúzióját az atomi sorok irányában. A Pt-klaszterek kollektív diffúziója közvetlenül befolyásolhatja a klaszterek eloszlását a TiO_2 felületeken, de ez a mechanizmus valószínűleg csupán nagyon kis, 10-20 atomból álló klaszterek esetén számottevő. Különösen magas hőmérsékleteken (nagyobb Pt-klaszterek esetén) az Ostwald-feldurvulás mechanizmus a döntő, melynek során a kisebb klaszterekből kihasadó mozgékony, magányos Pt-atomok a már létező nagyobb klaszterekhez diffundálnak (41. ábra B).

A különböző méretű Pt-nanokristallitokon felvett I-U spektrumok azt mutatják, hogy az átlagos részecskeméret növekedésével a fémes jelleg nem erősödik. Ez a meglepő viselkedés a kristallitokat magas hőmérsékleten beborító TiO_x réteggel



41. ábra

(A) Fémrészecskék három különböző elhelyezkedésben;
 (B) Az Ostwald-feldurvulás folyamata.

magyarázható. Megfigyeltük, hogy a részlegesen dekorált kristallitokon felvett spektrumokon alagútáram ingadozás figyelhető meg. Az alagútáram hasonló ingadozásáról Xie és társai már beszámoltak korábban, részlegesen oxidált Si(100) és Si(111) felületeken is [90]. A szerzők azzal magyarázták észlelésüket, hogy az elektron csapdaként működő oxid-szemcséken az elektronok csapdába eshetnek, illetve kiszabadulhatnak, ami áramingadozást okoz. A mi esetünkben is hasonló lehet a magyarázat a dekoráció és az oszcilláció párhuzamos megjelenésére. A hőmérséklet

további emelése (1100 K) az oszcilláció amplitúdójának csökkenését eredményezi, majd teljesen eltűnik 1200K-en. Ez a megfigyelés összhangban van azzal, hogy a Pt-nanokristallitok beborítódnak a hordozóval a felfűtés hatására.

$\text{TiO}_2(110)$ felületen a Pt kristallitok jelenléte lényegesen megváltoztatja a magas hőmérsékleteken végzett Ar^+ bombázás hatását, mivel a felület durvasága jelentősen növekszik. A részecskék összterfogata csökkent az Ar^+ bombázás időbeli előrehaladtával, a várákozásnak megfelelően. A korrugáció az 1 perces Ar^+ bombázás

esetén azonban kiugró értéket mutat. Érdeemes megvizsgálni, hogy miért főként az árkokban helyezkednek el a nanokristallitok. Mivel a diffúzió mértéke a (001) irányban a legnagyobb (anizotróp diffúzió), a felfűtés illetve bombázás hatására aktivált atomi spécieszek ebben az irányban kezdenek el mozogni. Mikor ezek elérkeznek egy Pt szemcséhez, a dekorálódás során annak tetejére kerülnek, ahonnan nagyobb valószínűséggel lebombázhatóak. Így tehát a kristallitok környezetében anyaghiány jelentkezik. A jelenség tehát azzal magyarázható, hogy ezen a hőmérsékleten (1100 K, 10 perc) a diffúzió már jelentős, fellép az SMSI jelenség. A TiO_x feldiffundál a Pt-kristallitokra, de ugyanakkor a bombázás hatására részben el is porlasztódik, más területre, vagy a felületről eltávozik, így alakul ki az anyaghiány. A kristallitok összterfogata az első két esetben (felfűtés) nem változik, de már az 1 perces Ar+ bombázás hatására növekszik az összterfogat, ami részben a Pt-kristallitokat dekoráló TiO_x -hoz köthető. A hordozott nanorészecskék alakjának megváltoztatása számos elemi lépésből áll, amelyet a rendszer lokális kémiája befolyásol. A felületen lévő anyagok diffúziója szintén fontos szerepet játszik, ugyanakkor a környező gáz nyomása sem elhanyagolható, mivel a folyamatosan beütődő gázmolekulák befolyásolják a helyi energiaegyensúlyt.

Morfológiai szempontból kétféle kristallitátalakítás különböztethető meg: (i) a kristallit alakjának megváltoztatása (kiterjedés, oldallapok) (ii) részecske integritás megváltozása (diszrupció és agglomerizáció). Alapvető különbség, hogy az első esetben a fématom diffúzió a kristallitokon, a második esetben a hordozón történik. Mindkét esetben az adszorbeálódó gáz molekula gyengíti a fém és szomszédja közötti kötést, megkönnyítve a felületi anyagtranszportot.

A kísérleti eredményeink alapján a 10 Pa-nál nagyobb CO nyomás esetén a hordozott Pt még szobahőmérsékleten is nagyon gyors agglomerizációt mutat. Ez is alátámasztja azt, hogy a CO jelentős anyagtranszportot idéz elő a fém-nanorészecskék között. Gázindukált Ostwald feldurvulás megy végbe, a folyamat során a kevésbé stabilis (kisebb) kristallitok atomokat veszítenek a gázadszorpció hatására, amelyek a stabilisabb (nagyobb) kristallitokhoz kerülnek.

4.4. A $\text{TiO}_2(110)$ felületre párologtatott Mo nanoszerkezetének tanulmányozása

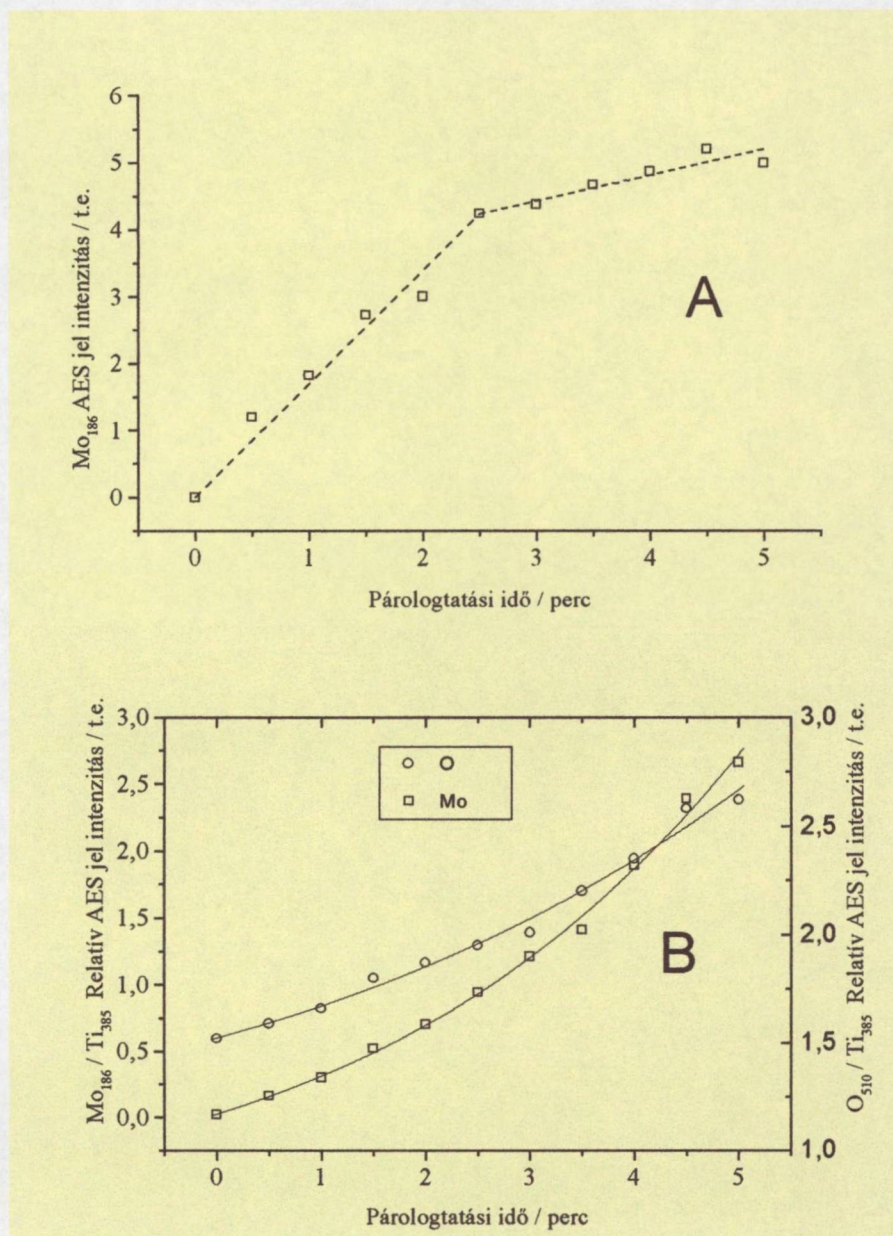
4.4.1. A $\text{TiO}_2(110)$ felületre párologtatott Mo szerkezete szobahőmérsékleten

Az VB-VIIB csoportba tartozó fémek (W, Mo, Ta) oxid-, karbid-, nitrid- és szulfidvegyületei nanométeres kristallitjainak katalitikus viselkedése napjainkban az érdeklődés homlokterébe került, mivel az említett vegyületek katalitikus tulajdonságaik miatt kiválthatják a sokkal drágább nemesfémeket a heterogén katalitikus reakciókban. Ezen anyagok hordozott nanorészecskéi fontos szerepet játszanak új katalizátorok kifejlesztése során a szénhidrogének finomítása, valamint a gyógyszeripar területén is. Elektron szerkezetüket tekintve kovalens, ionos és fémes kötések kombinációjával rendelkeznek. A különböző típusú reakciókban az átmenetifémek karbidjainak és nitridjeinek aktivitása és szelektivitása gyakran jobb, mint a nemesfémeké, nem korrodálódnak el a reakció során, ellenállóak a katalitikus mérgekkel szemben is. A gyakorlatban keménybevonatként, elektron-emitterként és az atomreaktorok belső falaként is használják ezen anyagokat [91]. A molibdén-karbid az előnyös katalitikus tulajdonságú fémkarbidok közé tartozik, amelyek aktivitása katalizátorok aktivitása és szelektivitása nagyban függ a felületük szerkezetétől.

Számos munka jelent meg az oxidhordozós katalizátorok előállításával kapcsolatban, de oxidhordozós Mo, MoO_x és Mo_xC nanorészecskék előállításával és főleg ezek STM vizsgálatával csak néhány cikk foglalkozott [92-97]. Meghatározó kérdések a témával kapcsolatban: a MoO_x felületi formák szerepe a vékony Mo film kialakulásában; a Mo- MoO_x -nanokristallitok szerkezetének a meghatározása; a Mo depozíció sebességének hatása a felület oxidációs állapotára. A korábbi tanulmányok alapján a Mo-nanoklaszterek szinterelődéssel szembeni ellenállása a Mo felületi oxigénnel szembeni nagy aktivitásával magyarázható. A folyamat során a Mo ultravékony rétegek növekedési módja érzékenyen reagál a TiO_2 sztöchiometriájára. A Mo-atomok felületi diffúziójának kinetikája és a felületi oxigénnel való reakció

egymással versengő folyamatok, ezért a párologtatási sebesség és a hőmérséklet változása érzékenyen befolyásolja a MoO_x felület kialakulását. Az alábbi kísérleteinkben a Mo-réteg kialakulását a tiszta TiO_2 (110) felületen 300 K hőmérsékleten Auger-elektron spektroszkópiával és STM-mel követtük.

A 42. ábrán (A) a Mo(LMM) 186eV-nál észlelhető AES-jelintenzitásának változása

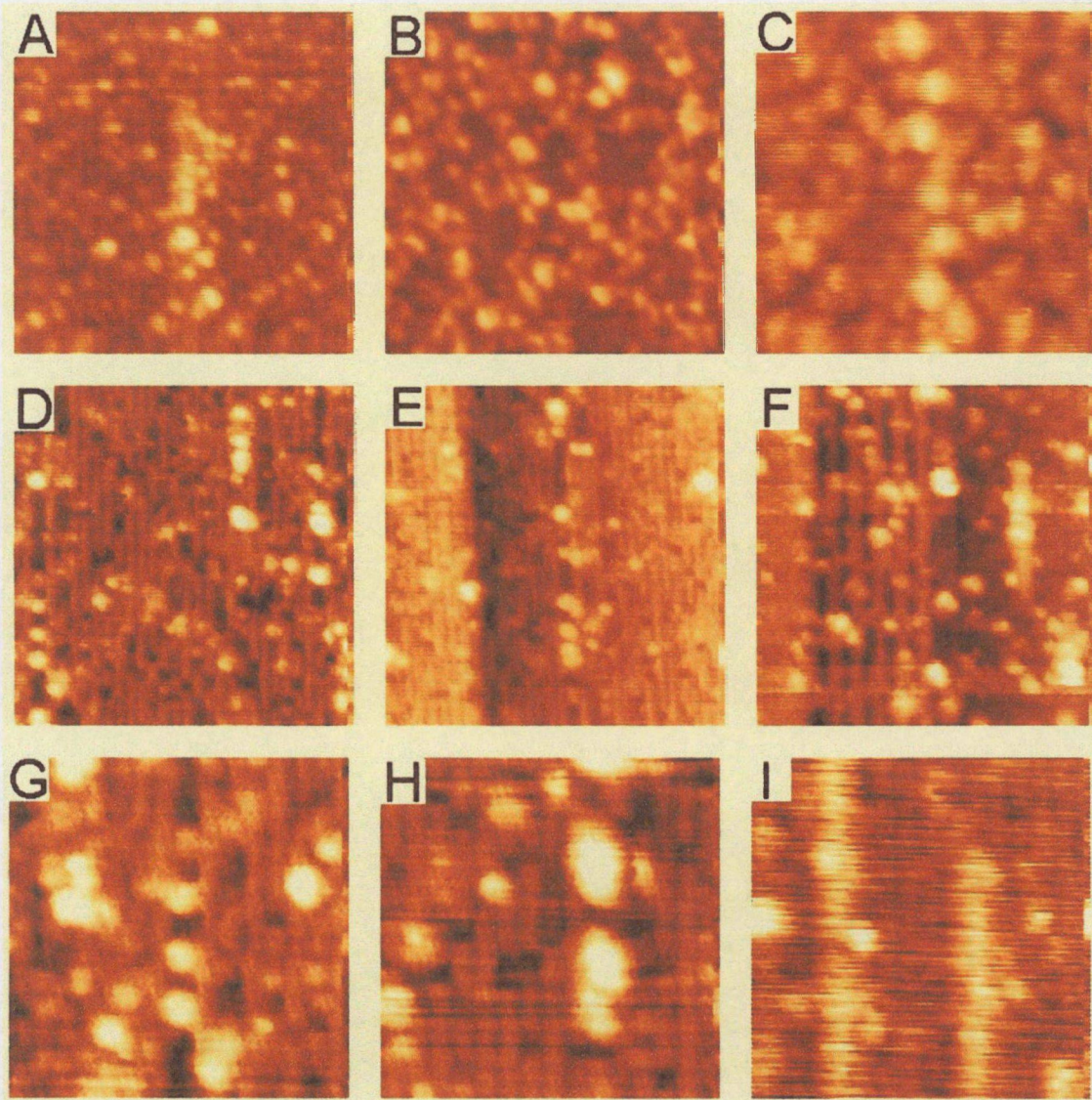


42. ábra

(A) A Mo (186eV) AES-jelének, ill.;
 (B) a Mo(186eV)/Ti(385eV) és O(510eV)/Ti(385eV) relatív AES-jelek változása a párologtatási idő függvényében.

látható a párologtatási idő függvényében. A Mo AES-jelének abszolút intenzitása lineárisan nő a párologtatási idő függvényében, de 2,5 percnél határozott meredekségváltozást mutat. A meredekség hirtelen változása arra utal, hogy az első Mo monoréteg (MR) kialakulása 2,5 perc után fejeződik be. Fontos megjegyezni, hogy a kísérlet során az AES-spektrométer működési paramétereit (elektronsugár árama, a spektrométer feszültségei és a minta helyzete) szigorúan állandó körülmények között tartottuk. Meghatároztuk a Mo és az O relatív (a Ti abszolút jeléhez viszonyított) AES-jel intenzitásokat (R_{Mo} , R_O) az idő függvényében. (42. ábra B). Az R_{Mo} hányados folyamatosan nő, töréspont ebben az esetben csak alig látszik. Leolvasható, hogy a relatív AES hányados körülbelül $R_{Mo} = 0.80$ azon a felületen, amely 1 MR Mo-nel van borítva 300K-en. Meglepő, hogy az oxigén relatív AES-jele szintén nőtt a felület Mo tartalmának növekedésével. Ezt a jelenséget különféle folyamatokkal magyarázhatjuk: (1) a felület Ti helyeit a Mo lerakódás jobban leárnyékolja; (2) a Mo ultravékony réteg valamelyest telítődik oxigénnel; (3) a lerakódott Mo réteg szennyeződik oxigén tartalmú adszorbátummal. Meg kell említenünk, hogy némi szén-szennyeződést észleltünk 1-2 MR Mo borítottságnál. Mo-mentes TiO_2 (110) felületen, $R_O = 1.5$ értéket mértünk, 1MR-es Mo-fedettségénél ez az érték 1.9, 2 MR esetén 2.6-ra nőtt.

A 300 K-en történt párologtatást követően STM-felvételeket készítettem (43. ábra A, B, C). A 20 nm x 20 nm-es STM felvételeken a TiO_2 (110) felületet láthatjuk, különböző Mo borítottságok esetén: (A) 0.02 MR, (B) 0.08 MR és (C) 1.00 MR. A 43. ábrán (A) az (1x1)-es felület halvány vonalai látszanak, a felvétel közepén egy 1D-s kiemelkedő szerkezet is megfigyelhető, a teraszokon kb. 1 nm-es Mo-nanorészecskék képződtek. A Mo-borítottság növelésével a Mo-nanorészecskék mérete fokozatosan kb. 2 nm-ig nőtt (43. ábra B, C). A harmadik kép közepén kiemelkedő vonulaton találhatjuk a legnagyobb részecskéket (43. ábra C).



43. ábra

TiO₂ (110) felület STM képei különböző Mo borítottság esetén: (A) 0,02MR, (B) 0,08 MR, (C) 1,0 MR, valamint (D-I) <0.01MR.

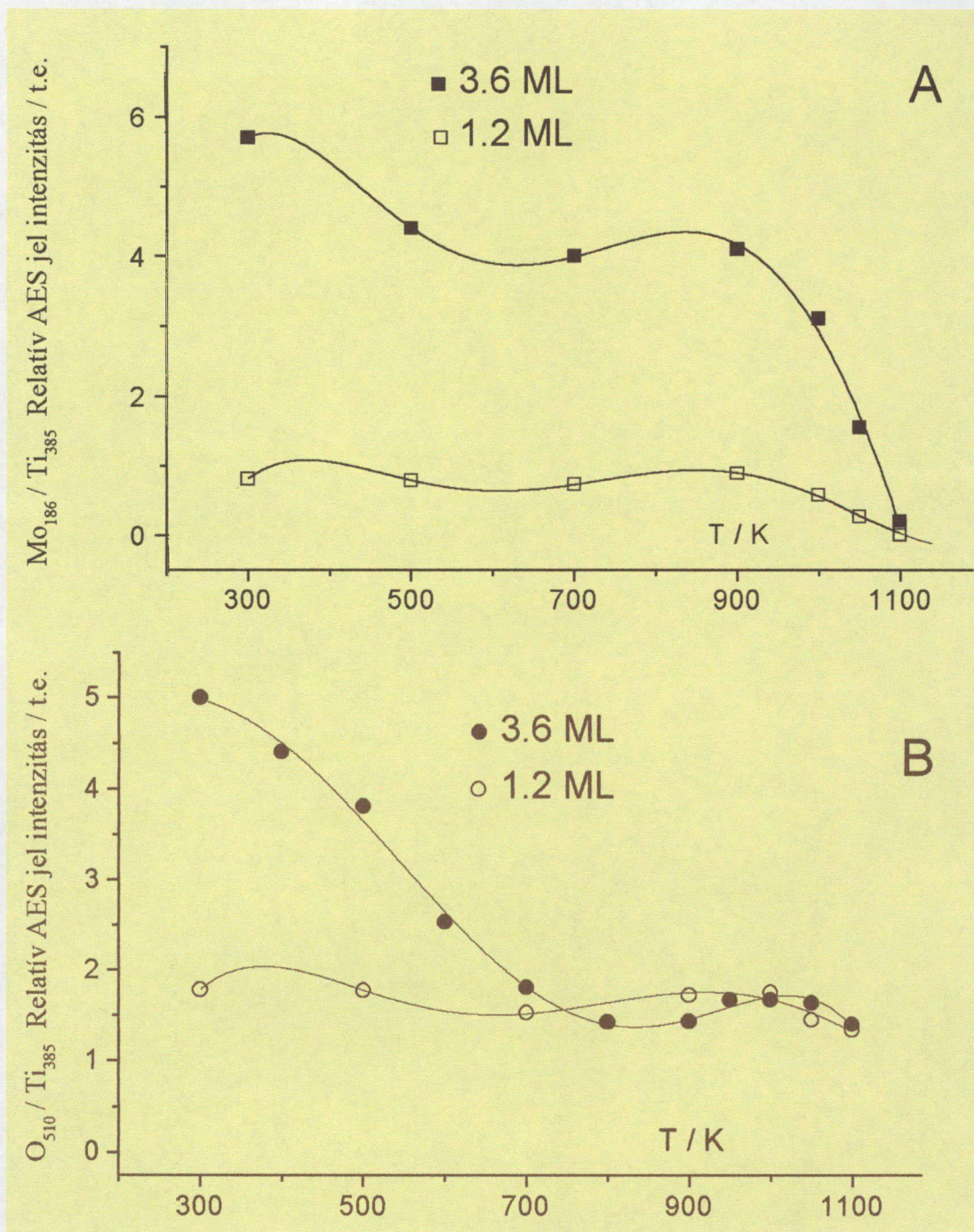
A képek mérete: (A-F) 20 nm x 20 nm, (G-I) 10 nm x 10 nm.

Az STM-felvételek azt mutatják, hogy a Mo nagy diszperzitásban vonja be a TiO₂(110) felületet. A **43. ábrán (D-I)** sokkal részletesebb STM-felvételek láthatók nagyon alacsony Mo-borítottság esetén. A minta különböző területein 20 nm x 20 nm-es (**43. ábra D, E, F**) és 10 nm x 10 nm-es (**43. ábra G, H, I**) STM-képeket vettünk fel. Látható, hogy a sík (1x1) területeken a nagyobb Mo-részecskék inkább a korábban ismertetett ún. BS és DS vonulatokon helyezkednek el (4.1. fejezet), habár az (1x1)

elrendezésű területeken is mutatkoznak kisebb nanoszemcsék (43. ábra D, G). A nagyobb (valószínűleg 3D) nanorészecskék megjelenése annak tulajdonítható, hogy a Mo-atomok felületi diffúziójának aktiválási energiája kisebb a DS és BS régiókban. Az 43. ábrán (E) egy [001] irányú atomi lépcső azonosítható. Jól látható, hogy a lépcsőn nem található szelektíven kötődő Mo nanorészecskék. Ebben az esetben szintén lényeges alaktani tulajdonság a DS régió krisztallitos mintázata a kép közepén. A következő 20 nm x 20 nm képen (1x2) rekonstrukciójú terület látható, ahol a Mo nanorészecskék szelektíven helyezkednek el a redukáltabb Ti_2O_3 sztöchiometriájú kiemelkedő sorokon (43. ábra F).

4.4.2. A molibdénnel borított $TiO_2(110)$ felület hőkezelésének hatásai

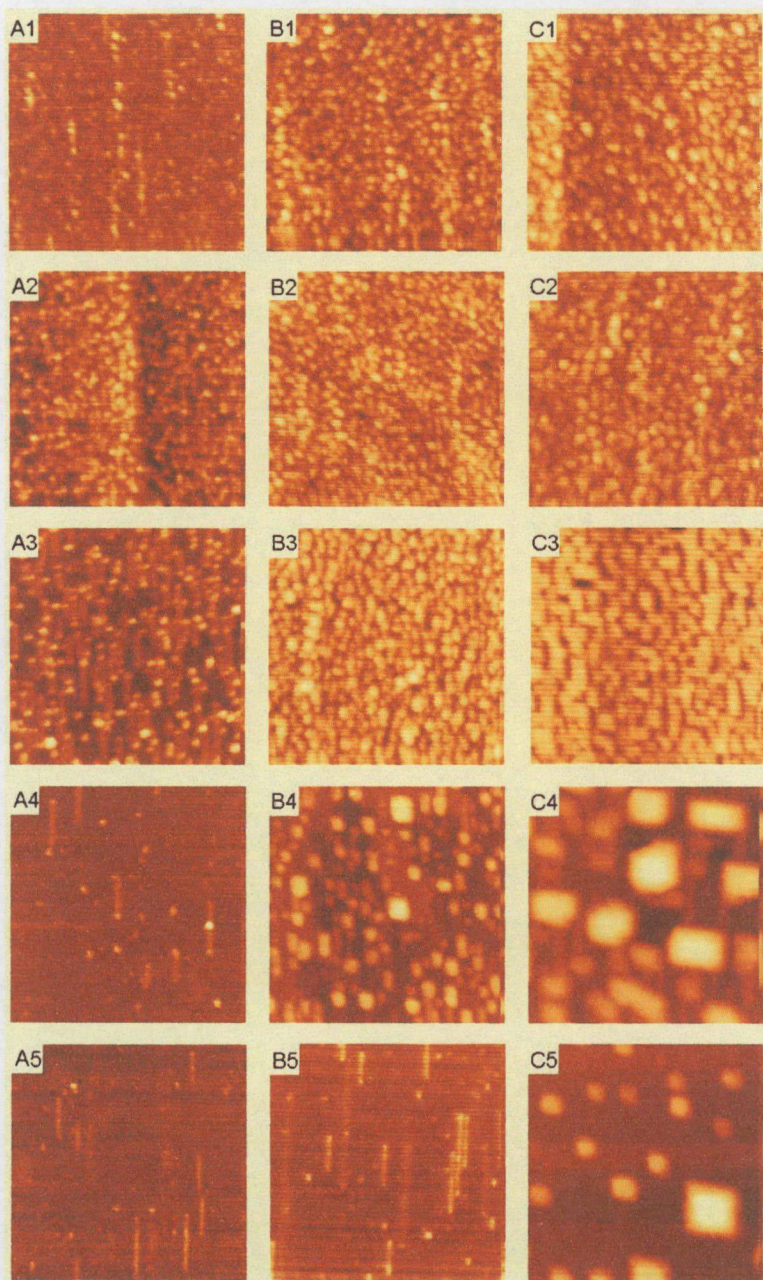
A 44. ábrán a molibdénnel borított $TiO_2(110)$ felületen a Mo-ra és az O-re vonatkozó relatív AES-jelek ((A)- R_{Mo} , (B)- R_O) változását kísérhetjük figyelemmel UHV-ben történő hőkezelés hatására két különböző kezdeti fémborítottságnál (1.2 MR; 3.6 MR). A görbék jellemző viselkedése lényegében ugyanaz: a relatív AES-jel (R_{Mo}) fokozatosan csökken 300 K és 700 K között, 800 K fölött növekszik a borítottságtól függően egészen 1000 K-ig, ezt követően 1100 K-ig közel nullára csökken (44. ábra A). Ezekben a mérésekben a felületet fokozatosan felfűtve a görbén látható hőmérsékleteken tartottuk 2 percen keresztül, és az AES-spektrumok felvétele előtt a mintát közel szobahőmérsékletre hűtöttük vissza. Az oxigén relatív AES-jele (R_O) kb. ugyanúgy viselkedett, mint a molibdéné, kivéve, hogy a 800 K és 1000 K közötti növekedés nem volt annyira erőteljes, ugyanakkor a hőkezelést követően a tiszta oxidfelületre jellemző értékre állt be (kb. 1.5) (44. ábra B).



44. ábra

Az (A) Mo és a (B) O relatív AES-jeleinek változása különböző Mo-borítottságú ((i)- 1.2 MR; (j)- 3.6 MR) Mo/TiO₂ (110) felületek hőkezelésének hatására.

A különböző Mo-borítottságú felületeken az UHV-ben történő hőkezelések hatására végbemenő morfológiai változásokat STM módszerrel is követtük. Az 50 nm x



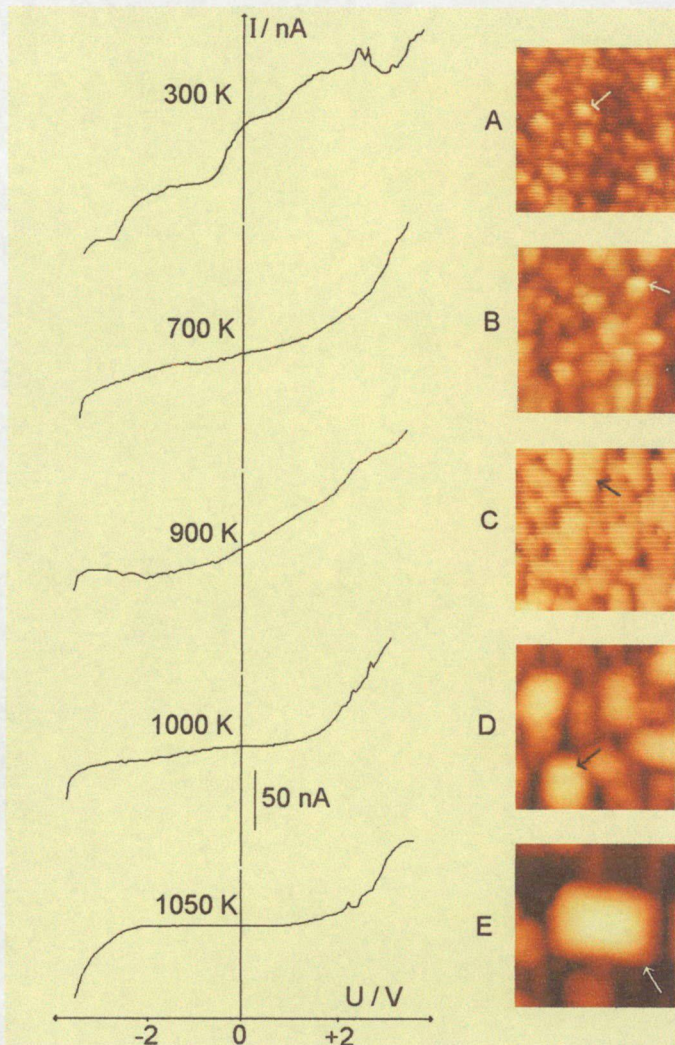
45. ábra

*STM-képek három különböző kezdeti Mo-borítottságú $TiO_2(110)$ felületről a hőkezelés egyes fázisaiban: (A1-A4)- 0.09 MR, (B1-B5) 1.2 MR, (C1-C5) 3.6 MR.
A képméret: 50 nm × 50 nm.*

50 nm területű STM-felvételeket a 45. ábrán gyűjtöttük össze. A változásokat három különböző kezdeti borítottság esetén vizsgáltuk: (A1-5) - 0.09 MR; (B1-5) - 1,2 MR; (C1-5) - 3,6 MR. A legkisebb borítottság esetében (1x1) teraszokat láthatunk, amelyeken a világos 1D sorokon (BS) jelennek meg a legnagyobb nanorészecskék, míg a (1x1) teraszokon inkább kisebb részecskék mutatkoznak. Ahogy a kezdeti borítottságot növeltük, a BS vonulatok látszólag a teraszokba olvadtak és a részecskék átlagmérete fokozatosan növekedett: 1,2 MR-nél 2-3 nm, 3,6 MR-nél 3-4 nm. A 2 percig tartó hőkezelés hatására (700 K-en) 1,2 MR

és 3,6 MR-nél a felület nanoszerkezete nem változott észrevehetően (45. ábra B2, C2), azonban 0.09 MR-nél a részecskék átlagmérete egyértelműen növekedett (45. ábra A2). Az utóbbi esetben főleg a teraszokon lévő kisebb részecskék olvadtak össze nagyobbakká, ami eredményezhette BS vonulatok csökkenő kontrasztját. A kép közepén megjelenő lépcső nem mutat különösebb Mo-részecske felhalmozódást. Mind a három borítottság esetén észrevehetőbb változások a 900 K-en történő 2 perces hőkezeléseket követően alakultak ki (45. ábra A3, B3, C3). A fő jellemző a részecskék [001] és [110] irányultsága és átlagos méretük növekedése volt. Kiemeljük, hogy alacsony borítottság esetén (0.09 MR) nagy koncentrációban jelentek meg kiemelkedő 1D sorok, amelyeknek végein egy nanorészecske található. Nagy Mo-borítottság esetén (3,6 MR) a részecskék tetragonális morfológiája tisztán észlelhető (45. ábra C3). Mindazonáltal a felület korrugációja (a kép legalacsonyabb és legmagasabb pontjára vonatkozó magasságkülönbség) nem változott meg jelentősen. Ezzel szemben a 2 percig tartó 1050 K-en végzett hőkezelés kifejezett változást hozott mind a felület, mind a részecskék morfológiájában (45. ábra A4, B4, C4). A legalacsonyabb borítottságnál (0.09 MR) ezen a hőmérsékleten a felületről elpárologtak a Mo-részecskék, csak kiemelkedő 1D világos sorok és néhány 0D nanopötty látszott a képen (45. ábra A4). 1,2 MR borítottságnál a teraszok széttöredeztek, és [001] irányban kissé elnyúlt nanorészecskék jelentek meg, amelyeknek méreteloszlása viszonylag széles volt (2-5 nm). A legnagyobb tetragonális részecskék a $\text{TiO}_2(110)$ hordozó fő kristallográfiai irányjaiban ([001], [110]) rendeződtek. A legnagyobb Mo-borítottságnál (3,6 MR) az 1050 K-en végzett hőkezelés nagy (10-12 nm) részecskéket eredményezett. Az 1,2 MR Mo-borítottságnál a további hőkezelés (1100 K) hatására a tiszta $\text{TiO}_2(110)$ felület újra megjelent, amelyet BS és DS szerkezetek tarkítottak (45. ábra B5). Ez a változás nem fejeződött be 3,6 MR kezdeti borítottság esetén, bár itt is a hőkezelés drasztikus csökkenést okozott a Mo-részecskék mennyiségében, s a Mo-kristallitok közel négyzetes alakot vettek fel. Az AES-mérések azt mutatták, hogy többszöri és hosszabb 1100 K-en UHV-ban végzett hőkezeléssel az Mo-részecskék teljesen eltávolíthatóak a felületről.

Párhuzamos kísérletekben, a hőkezelés különböző fázisai során I-U görbéket (STS) vettünk fel a Mo-krisztallitok tetején. Azt vártuk, hogy a részecskék lokális



46. ábra

3,6 MR Mo-nel borított TiO₂ (110) felület különböző hőmérsékleteken végzett hőkezelések hatására kialakult kristallitok tetején felvett I-U görbék (a jobboldali 20 nm x 20 nm STM-képeken bejelölve).

spektroszkópiája információval szolgálhat az egyes nanorészecskék oxidációs állapotáról. A 46. ábrán látható I-U spektrumok a 3,6 MR molibdénnel borított felület hőkezelésének különböző fázisaiban készültek. Szobahőmérsékleten az I-U görbe, amelyet egy kiemelkedő Mo-részecskén (lásd a 20 nm x 20 nm-es képen) vettünk fel, ohmikus jellegűt mutatott, némi ingadozással (46. ábra A). Ezt a viselkedést valószínűleg a részecske/hordozó határfelület rendezetlen (esetleg redukáltabb) szerkezete eredményezte. A felület 700 K-en UHV-ban történő hőkezelése után a kristály tetején felvett I-U görbe is ohmikus viselkedést mutatott, s ugyanez igaz a 900 K-en végzett hőkezelés után is (46. ábra B, C). Az ohmikus jelleg némileg gyengült az 1000 K-en történt hőkezelés után, amint ezt a 46. ábra D mutatja, vagyis az I-U görbe emelkedése sokkal kisebb a Fermi-szint tartományában (0 V körül). További hőkezelés után (1050 K) az I-U

spektroszkópiája információval szolgálhat az egyes nanorészecskék oxidációs állapotáról. A 46. ábrán látható I-U spektrumok a 3,6 MR molibdénnel borított felület hőkezelésének különböző fázisaiban készültek. Szobahőmérsékleten az I-U görbe, amelyet egy kiemelkedő Mo-részecskén (lásd a 20 nm x 20 nm-es képen) vettünk fel, ohmikus jellegűt mutatott, némi ingadozással (46. ábra A). Ezt a viselkedést valószínűleg a részecske/hordozó határfelület rendezetlen (esetleg redukáltabb) szerkezete eredményezte. A felület 700 K-en UHV-ban történő hőkezelése után a kristály tetején felvett I-U görbe is ohmikus viselkedést mutatott, s ugyanez igaz a 900 K-en végzett hőkezelés

görbe a részecske szigetelő jellegére utal: a Fermi-szintnél lévő emelkedés közel nulla, és ennek a tartománynak a szélessége kb. 2,5 eV.

4.4.3. Az eredmények értékelése

A Mo-réteg kialakulását a tiszta TiO_2 (110) felületen 300 K hőmérsékleten Auger-elektron spektroszkópiával és STM-mel követtük. A Mo AES-jelének abszolút intenzitása törést mutat, a meredekség hirtelen változása jelzi az első Mo-monoréteg (MR) kialakulását. Az STM-felvételek alapján a Mo-borítottság növelésével a Mo-nanorészecskék mérete fokozatosan nőtt, a Mo nagy diszperzitással vonja be a TiO_2 (110) felületet. A Mo-nanorészecskék szelektíven helyezkednek el a redukáltabb 1D sorszerkezeteken (BS, DS). UHV-ben történő hőkezelés hatására a részecskék átlagmérete fokozatosan növekedett, a felület korrugációja nem változott meg jelentősen. Többszöri és hosszabb 1100 K-en UHV-ban végzett hőkezeléssel az Mo-részecskék teljesen eltávolíthatóak. A felvett STS-mérések alapján a Mo-nanoszemcsék fémes jellegűek 900 K-ig, de ennél magasabb hőmérsékletű hőkezelés után a részecskék oxid-jellegűek. Ezt a viselkedést három különböző mechanizmussal magyarázhatjuk: (i) a részecske teljes mértékben oxidálódik; (ii) a részecske és a szubsztrát között rendezett oxidréteg keletkezik; (iii) a részecskét a hordozó vékony oxidrétege fedi (dekoráció). Az STS mérésekből nehéz eldönteni, hogy melyik folyamat játssza a főszerepet. Mindenesetre a részecskék dekorációja bizonyított jelenség a hordozott nemesfémek esetében, amint ezt a korábbi kísérletekben is láthattuk. A nagy részecskék teljes oxidációja valószínűleg kizárható a termodinamikai adatok alapján, mivel az MoO_3 képződéshője -175 kcal/mol, szemben a TiO_2 képződéshőjével (-225 kcal/mol). A legvalószínűbb folyamatnak a rendezett oxidképződését tartjuk a részecske és a hordozó találkozásánál.

5. Az eredmények összefoglalása

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ minta előkezelésétől függően különböző elrendeződésű felületi szerkezetek alakulnak ki. Kísérleteink jelentős részében a $\text{TiO}_2(110)$ felület (1×1) -es elrendeződést mutatott, amelyen változó koncentrációban 1D vonulatok jelentkeztek. Új eredményként két különböző 1D szerkezetet - egy világos és rövidebb (15-20 nm) vonulatot (BS-bright stripe), és egy halványabb és hosszabb (50-100 nm) vonulatot (DS-dark stripe) - észleltünk, amelyek a tü állapotától függő morfológiát mutattak. Feltételeztük, hogy a világosabb 1D-os vonulatok Ti_3O_5 sztöchiometriájú kiemelkedések (added row), a sötétebb vonulatok pedig hiányzó TiO_x sorok (missing row), amelyek az (1×1) felület redukáltabb állapotú területei. Az (1×2) elrendeződést (amelyet elfogadottan a Ti_2O_3 kiemelkedő sorokhoz rendelnek) abban az esetben észleltük, amikor a felületet intenzívebb redukciónak tettük ki (Ar^+ bombáztuk vagy kémiaailag redukáltuk).

Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a korábban már kidolgozott „krisztallit képződés + növesztés” (seeding + growing) módszerrel a párologtatási körülményeinek alkalmas megválasztásával egyenletes eloszlásban, előre meghatározott méretben és nagyon szűk méreteloszlásban növeszthetők Rh és Pt nanokrisztallitok a $\text{TiO}_2(110)$ - $(1 \times n)$ felületen a következő jellemzőkkel: a nanorészecskék átlagos átmérője 4-15 nm, a méreteloszlás félértékszélessége minden esetben kisebb mint az átlagos átmérő 20%-a. Megállapítottuk, hogy az erős fém-hordozó kölcsönhatással létrejövő redukáltabb TiO_x dekoráló réteg a Pt esetében sem akadályozza meg nagyméretű, főként hexagonális körvonalú, a hordozó felületével párhuzamos (111) fedőlappal rendelkező krisztallitok kialakulását.

Megállapítottuk, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ felületen növesztett Pt és Rh krisztallitok alapvetően két különböző morfológiát mutattak: (i) hatszöges krisztallitok, melyek egyik oldala mindig párhuzamos a hordozó [001] orientációjával és fedőlapja (111) orientációjú; (ii) [001] irányban erősen elnyúlt krisztallitok, amelyek fedőlapja valószínűleg (100) orientációjú.

Alagút-spektroszkópiai (STS) mérésekkel bizonyítottuk, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ felületen növesztett különböző méretű Pt-nanokristallitokon felvett I-U görbék az átlagos részecskeméret növekedésével nem mutatják a fémes jelleg erősödését. Ezt a meglepő viselkedést a kristallitokat magas hőmérsékleten beborító TiO_x réteggel (SMSI - erős fém-hordozó kölcsönhatás) magyaráztuk. A 300 K-en párologtatott és fokozatosan felfűtött Pt-rétegben kialakuló nanoszemcséken felvett I-U spektrumok esetében jellegzetes áramingadozást figyeltünk meg, amelyet szintén a dekoráció jelenségével magyaráztunk: feltételeztük, hogy a dekoráló TiO_x szemcsék elektroncsapdaként működnek.

Kimutattuk, hogy $\text{TiO}_2(110)$ felületen, körülbelül 0,1 MR Pt-borítottság esetén az UHV-ban 1100 K-re történő felfűtés hatására nanogödrök alakulnak ki a hordozó teraszain a Pt-szemcsék körül, s a gödrök geometriája függ a kezdeti Pt borítottságtól. Feltételeztük, hogy a Pt jelenlétében a hordozó felületi diffúziós paraméterei lokálisan megváltoznak, a Pt elősegíti a hordozó OD-s szemcséinek kialakulását és diffúzióját.

Kísérletileg kimutattuk, hogy Ar^+ bombázás hatására a Pt-nanoszemcsékkel borított $\text{TiO}_2(110)$ felület korrugációja jelentősen megnőtt, a felület feldurvult. STM-mel kimutattuk, hogy a [001] irányban árkok jelentek meg, amelyek jellemzően Pt-szemcséket tartalmaztak. Megállapítottuk, hogy az árkok kifejlődését a Pt szemcsék indukálták, feltehetően a Pt és a TiO_2 között fellépő kölcsönhatás és a szemcsét dekoráló TiO_x réteg többszörösen hatékonyabb porlasztása következtében. A folyamat részleteinek tisztázására nagy szeparáltságú Pt-kristallitokkal borított $\text{TiO}_2(110)$ felületen is vizsgáltuk a bombázás hatását. Ez utóbbi vizsgálataink szerint lehetséges egy olyan nanotechnológiai eljárást kidolgozni, amellyel nanomélyedések előre megtervezett eloszlásban hozhatók létre.

Kísérletileg kimutattuk, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ felületen hordozott 2-20 nm-es Rh-nanorészecskék reakciója a CO-dal jelentősen függ a részecskék méretétől és a reakció hőmérsékletétől. A kisebb (1-2 nm) kristallitok CO expozíció (10 Pa néhány perc) hatására, STM-mel jól detektálható módon, már szobahőmérsékleten szétszakadnak, míg a nagyobb (20-22 nm) Rh-kristallitok azonos körülmények között nem mutatnak

morfológiai változást. Nagyobb CO nyomás (10^3 Pa) és magasabb hőmérséklet ($T > 500$ K) esetén a nagy szeparáltságban növesztett nagyméretű (15-20 nm) Rh-krisztallitokon a CO disszociál, amely eredményeként szénklaszterek jelennek meg a krisztallitokon és ezek a hordozó felületére diffundálnak. STM-vizsgálataink alapján a hexagonális Rh-krisztallitok aktivitása a szénklaszterek képződésében nagyobb volt, mint az elnyúlt alakú Rh-krisztallitoké.

Megállapítottuk, hogy a szobahőmérsékleten kialakított, maximum 400 K-en hőkezelt, 1-2 nm-es Pt-krisztallitokkal borított $\text{TiO}_2(110)$ felületen a CO-ban történő exponálás (10 perc, $p > 10$ Pa) után a krisztallitok nagyobb részecskékké (3-4 nm) állnak össze. A folyamat az ú.n. gázindukált Ostwald-féle feldurvulással magyarázható.

A molibdénre jellemző AES-jel (185 eV) abszolút intenzitásának mérésével követtük a $\text{TiO}_2(110)$ felületre szobahőmérsékleten párologtatott ultravékony Mo-réteg kialakulását. A felvett görbén mutatkozó törésponthoz rendeltük a Mo monoréteg kialakulását, amelyet a felület felfűtése során mutatkozó morfológia (STM-mérések) kiértékelése is megerősített. Ezen adatok alapján Stransky-Krastanov növekedésre következtettünk, ahol az első réteg alapvetően kétdimenziós. A Ti (385 eV) AES-jelre vonatkoztatott relatív oxigén AES-jel (510 eV) növekedése a Mo borítottsággal azt valószínűsíti, hogy a Mo már szobahőmérsékleten redukálja a TiO_2 felületét. STM vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a nagyobb átmérőjű Mo-részecskék (1-2 nm) főként a redukáltabb felületi helyeken, a BS és DS egydimenziós vonulatokon helyezkednek el. Kis borítottságoknál (0,1 MR alatti tartományban) a részecskék mérete kisebb, mint 1-2 nm; a vizsgált legnagyobb borítottság (3,6 MR) esetén sem haladja meg a 4 nm értéket. A több atomi réteg magas ($> 0,5$ nm) nanoszemcsék megjelenése azt erősíti, hogy a Stransky-Krastanov növekedési módnak megfelelően az első 2D réteg kialakulása után 3D növekedés indul meg.

Megállapítottuk, hogy a szobahőmérsékleten végzett párologtatással létrehozott különböző Mo-borítottságú $\text{TiO}_2(110)$ felületek hőkezelésének hatására a Mo -re vonatkozó relatív AES-jel kis mértékben csökken 300 K és 700 K között, 800-1000 K tartományban valamelyest növekszik, 1100 K-ig közel nullára csökken. A

párhuzamosan végzett STM-vizsgálatok azt mutatták, hogy 700 K-ig a Mo diszperzitása nem változik lényegesen, ezzel szemben 800-1000 K tartományban nemcsak a részecskék mérete nő nagymértékben (a borítottság függvényében), hanem az alakjuk is elnyúlttá válik a TiO_2 (110) hordozó fő kristálytani irányaiban [001] és [110]. Összhangban az AES mérésekkel, az STM-képek is azt mutatják, hogy a részecskék nagysága és felületi koncentrációja nagymértékben csökken az 1100 K-en végzett néhány perces hőkezelést követően. A magas szublimációs energiával rendelkező Mo 1100 K-en történő távozását azzal magyarázzuk, hogy a felületi Mo-kristallitokat oxidálja a hordozó tömbi oxigénje és az így keletkezett Mo-oxidok szublimálnak a felületről. A 3,6 MR Mo-nel borított TiO_2 (110) felület hőkezelése során a kialakult nanokristallitokon felvett I-U-görbék alapján 900 K hőmérséklet alatt fémes jelleg tapasztalható, majd 1050 K felett határozottan oxidokra jellemző karakterisztikát mértünk. Ezt a viselkedést a részecske és a hordozó határfelületén kialakuló oxidréteg kialakulásával magyaráztuk.

6. Summary

Different surface structures were observed depending on the pretreatment conditions of $\text{TiO}_2(110)$ samples. In most of our experiments the $\text{TiO}_2(110)$ surface showed an (1×1) arrangement decorated by one-dimensional (1D) strands in different concentrations. As a new result, two characteristically different 1D strands were detected: a shorter and brighter one (BS) and a much longer and darker one (DS) with an average length of 15-20 nm and 50-100 nm, respectively. On the basis of our experiential results, these strands exhibit a rather different morphology depending on the state of the tip. The brighter 1D strands are supposed to be outrising added rows with a stoichiometry of Ti_3O_5 , the darker ones are missing TiO_x rows. Both of these structures are more reduced state areas of the (1×1) regions. (1×2) arrangement (which is generally identified as added Ti_2O_3 rows) was only observed when the surface was reduced more intensively in the treatments by Ar^+ ion bombardment or with reducing agents.

Pt and Rh nanoparticles on the $\text{TiO}_2(110)-(1\times n)$ surface with the characteristic properties described here were prepared by an appropriate evaporation method (called "seeding + growing") consisting of two subsequent steps: uniform dispersion, an average diameter of 4-15 nm with a very narrow distribution. The half width of the particle-size distribution was in every case lower than 25% of the average diameter. We established that the more reduced TiO_x decorating layer formed on the Pt nanoparticles by the strong metal-support interaction didn't hinder the Pt crystallites to grow large, mainly hexagonal-shaped crystallites with (111) covering plane parallel to the surface of the support.

We pointed out that the Pt and Rh crystallites grown on the $\text{TiO}_2(110)$ surface showed basically two different morphologies: (i) hexagonal crystallites with one side parallel with the [001] orientation of the support and (ii) crystallites strongly elongated in the [001] direction with covering plane of (100) orientation.

It was proved by tunnelling spectroscopy (STS) measurements that the I-V spectra recorded above the Pt nanoparticles grown in different sizes don't show a more metallic character with an increase in the average diameter of the Pt particles. This surprising behavior was explained by the formation of a TiO_x decoration layer on top of the Pt crystallites at high temperatures (SMSI - strong metal-support interaction). It was also observed that the STS spectra recorded above the Pt particles deposited at 300 K and gradually annealed exhibit characteristic periodic current oscillations in the temperature regime of 700-900 K. This feature may also be explained by the decoration phenomenon i.e. we supposed that the decorating TiO_x clusters work as electron traps.

Formation of vacancy-islands was observed around the Pt particles on $\text{TiO}_2(110)$ terraces deposited by about 0.1 ML Pt. The geometry of these nanopits depended sensitively on the initial Pt coverage. We suppose that the surface diffusion parameters changed locally in the presence of Pt by promoting the formation of 0D support particles. It seems to be possible to work out a method for fabrication of nanopits in tailored distribution, in which an array of supported noble metal (Pt) nanoparticles can serve as a template.

It was shown experimentally that the Ar^+ bombardment of the $\text{TiO}_2(110)$ surface supporting Pt nanocrystallites caused a dramatic increase in the average corrugation of the substrate and resulted in a higher roughness. It was revealed by STM that the ditches appeared in the [001] direction and typically contained Pt particles. We established that the formation of hollows was induced by the Pt particles presumably by the interaction between Pt and TiO_2 and by the more efficient sputtering of the TiO_x decoration layer. To clarify the details of the process the effect of Ar^+ -ion bombardment was also examined on the $\text{TiO}_2(110)$ surface covered by Pt crystallites in large separation.

We pointed out that the reaction between Rh nanoparticles of 2-20 nm in size supported on $\text{TiO}_2(110)$ surface and CO significantly depends on the particle size and the reaction temperature. As a result of CO exposure (a few minutes, 10 Pa) the smaller crystallites (1-2 nm) disrupted in a well detectable way, while the larger ones (20-22 nm)

did not show any change in the morphology for the same conditions. An increase in CO pressure (10^3 Pa) and temperature ($T > 500$ K) resulted in the dissociation of CO on the large (15-20 nm) Rh crystallites and carbon clusters were formed on the top of the crystallites and diffused to the surface of the support. According to our STM studies, the activity of the formation of carbon clusters on the hexagonal Rh crystallites was higher than on the elongated Rh crystallites.

It was shown that the Pt nanoparticles (average diameter of 1-2 nm) formed by deposition of the metal at 300 K (and post-annealed at 400 K) agglomerate readily into larger particles (3-4 nm) on the effect of CO exposure (300 K, 10 minutes and $p > 10$ Pa). This process can be explained by gas-assisted Ostwald ripening which also involves the desintegration (disruption) of the smaller Pt nanoparticles consisting of few atoms.

The formation of thin Mo layer deposited at room temperature was followed by the detection of the absolute intensity of the characteristic Mo AES-signal (185 eV). The curve plotted exhibited a break point to which the completion of the first monolayer was assigned. This estimation was supported by the evaluation of the STM images recorded after annealing of the Mo/TiO₂ surfaces. On the basis of these data, it was concluded that the growth of Mo thin layers follows Stranski-Krastanov mode, that is the first layer is 2D. The increase in the AES signal intensity of oxygen (510 eV) relative to the AES signal of Ti (385 eV) with Mo coverage makes it probable that Mo reduces the surface of TiO₂ even at room temperature. On the basis of STM experiments it was established that the larger Mo particles are mainly positioned on the more reduced surface sites, like the BS and DS 1D strands (see above). At low coverages (below 0.1 ML) the particle size is smaller than 1-2 nm and it did not exceed the value of 4 nm even at the highest coverage (3.6 ML) studied. The appearance of nanoparticles bigger than 0.5 nm suggest also Stransky-Krastanov growing mode where the formation of the first 2D layer is followed by growing of 3D clusters.

The relative AES signal of Mo detected on Mo/TiO₂(110) surface of various metal coverages decreased slightly on the effect of annealing in the range of 300 K to 700 K, however, it increased between 800-1000 K and decreased close to zero up to 1100 K.

Parallel STM and AES measurements revealed that the dispersity of Mo changed only slightly up to 700 K while in the range of 800-1000 K not only the size of the particles grew significantly (as a function of the coverage), but their shape became elongated in the [110] and [001] crystal orientations of the TiO₂(110) support. STM images have shown that the size and the surface concentration of the particles decrease considerably after annealing upto 1100 K for some minutes. The longer annealing at 1100 K resulted in the disappearance of Mo which may be explained by the oxidation of Mo crystallites by the bulk-oxygen and by the sublimation of Mo-oxides so formed. Accordingly, the I-V curves detected on the nanocrystallites formed during the heat treatment of Mo (3.6 ML) covered TiO₂(110) surface, the metallic character experienced below 900 K changed definitely above 1050 K into an insulator character. This behaviour was explained by the formation of an oxide layer at the particle-support interface.

7. Tudományos közlemények

Megjelent írásos közlemények:

- 1.) A. Berkó, J. Szőkő, F. Solymosi:
Preparation and reactivity of Rh nanoparticles on TiO₂ (110)-(1x2) surface
Solid State Ionics 141-142 (2001) 197-202 if.: 1,534
- 2.) A. Berkó, O Hakkell, J. Szőkő and F. Solymosi:
Thermally induced formation of vacancy-islands on the atomic terraces of TiO₂ (110) surface covered by Pt
Surface Science 507-510 (2002) 643-648 if.: 2,189
- 3.) J. Szőkő, A. Berkó:
Tunnelling Spectroscopy of Pt nanoparticles supported on TiO₂ (110) surface
Vacuum 71 (2003) 193-199 if.: 0,541
- 4.) A. Berkó, J. Szőkő and F. Solymosi:
High temperature Postgrowing of Pt-nanocrystallites supported and encapsulated on TiO₂ (110) surface
Surface Science 532 – 535 (2003) 390 if.: 2,189
- 5.) A. Berkó, J. Szőkő and F. Solymosi:
Effect of CO on the morphology of Pt-nanocrystallites supported on TiO₂ (110) (1xn)
Surface Science 555-568 (2004) 337-342 if.: 2,189
- 6.) A. Berkó, A. Magony and J. Szőkő:
Characterization of Mo deposited on Ti O₂(110) surface by STM and AES methods.
Langmuir (elküldve) if.: 3,472
- 7.) A. Berkó, A. M. Kiss and J. Szőkő:
Formation of vacancy islands tailored by nanocrystallites and Ar⁺ sputtering on TiO₂(110) surface
Applied Surface Science (elküldve) if.: 1,068

Σif.: 12,673

Konferencia előadások, posztterek:

- 1.) A. Berkó, T. Bíró, J. Szőkő and F. Solymosi:
Self-organization of the carbon nanoparticles formed in the decomposition of CO on Rh/TiO₂ (110)-(1x2) planar catalyst
NATO Advanced Research Workshop on "Collective Surface Diffusion under Non-equilibrium Conditions",
2000. Október 2-6. Prága, CSEH KÖZTÁRSASÁG
- 2.) J. Szőkő, A. Berkó, F. Solymosi:
Interaction of the epitaxial Pt with TiO₂ (110) support studied by scanning tunnelling microscopy
The 7th International Symposium for Students in Chemistry,
2001. November 23. Temesvár, ROMÁNIA
- 3.) A. Berkó, J. Szőkő and F. Solymosi:
Thermal stability and reactivity of Pt deposited on TiO₂ (110)-(1xn) surface,
20th European Surface Science Conference,
2001. Szeptember 4-7. Krakow, LENGYELORSZÁG
- 4.) Szőkő János, Berkó András, Solymosi Frigyes:
Ultravékony Pt-rétegek pásztázó alagút mikroszkópiai vizsgálata TiO₂ (110)-(1xn) felületen
XXIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged
2001. Október 29-31. SZAB-Székház
- 5.) A. Berkó, J. Szőkő and F. Solymosi:
Tunnelling Spectroscopy of Iridium nanoparticles supported on TiO₂ (110) surface and exposed to CO
(JVC-9) 9th Joint Vacuum Conference,
2002. Június 16-20. Schloß Seggau, AUSZTRIA
- 6.) A. Berkó, J. Szőkő, O. Hakkel and F. Solymosi:
High temperature postgrowing of Pt nanocrystallites supported and encapsulated on TiO₂ (110) surface
21st European Conference on Surface Science,
200. Június 24-28. Malmö, SVÉDORSZÁG
- 7.) Szőkő János, Berkó András, Solymosi Frigyes:
Pt-nanorészecskék pásztázó alagútmikroszkópiai és spektroszkópiai vizsgálata TiO₂ (110) (1xn) felületen
XXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged,
2002. Október 29-31. SZAB-Székház
- 8.) A. Berkó, A. M. Kiss, J. Szőkő:

Roughening of TiO₂ (110)-(1x1) surface decorated by Pt nanocrystallites on the effect of Ar⁺ sputtering

12th International Conference on STM and Related Techniques,
2003. Július 21-25. Eindhoven, HOLLANDIA

- 9.) A. Berkó, J. Szőkő, F. Solymosi :
Effect of CO on the morphology of Pt nanoparticles supported on TiO₂ (110)-(1x1) surface
22th European Conference on Surface Science,
2003. Szeptember 7-12. Prága, CZECH REPUBLIC
- 10.) Szőkő János:
Hordozott Pt-nanokrisztallitok hatása TiO₂ (110) felület morfológiai átalakulására magas hőmérséketeiken végzett ionbombázás során
MTA Felületkémiai és Anyagszerkezeti Munkabizottság Ülés, Szeged,
2003. Október 22. SZAB-Székház
- 11.) Szőkő János:
TiO₂(110) felületen hordozott fém-nanorészecskék reakcióinak tanulmányozása STM, STS, AES, TPD módszerekkel
2004. Június 8. Budapest PhD-bemutató
- 12.) A. Berkó, J. Szőkő and A. Magony:
Characterisation of Mo deposited on TiO₂(110)(1x1) by STM-STS and AES
16th International Vacuum Congress,
2004. Június 28.-Július 2. Velence, OLASZORSZÁG
- 13.) J. Szőkő, A. Magony and A. Berkó:
Reaction of Mo-deposited on TiO₂(110) with CH₄ and C₂H₆ an STM-STS, AES, TPR study
Post 13th ICC Conference Summer School ISOSCAT,
2004. Július 18-21. Caen, FRANCIAORSZÁG
- 14.) A. Berkó, J. Szőkő and V. Hornok:
Decomposition of CH₄ on TiO₂(110) surfaces of different stoichiometry and noble metal decoration
10th Joint Vacuum Conference,
2004. Szeptember 28.-Október 2. Portoroz, SZLOVÉNIA

8. Irodalomjegyzék

1. C. Julian Chen Introduction to STM *Oxford University Press* (1993) 53-72.
2. V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, Cambridge, (1994).*
3. R. J. Lad, *Surf. Rev. Lett.* 2 (1995) 109.
4. R. J. Lad (Ed.), *Surface Structure of Crystalline Ceramics, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, (1996).*
5. S. Fisher, A.W. Munzik, K. D. Schierbaum, & W. Göpel, *Surf. Sci.* 337 (1995) 17.
6. I. D. Cocks, Q. Guo, R. Patel, E. M. Williams, & E. Roman, J. L. DeSegovia, *Surf. Sci.* 377 (1997) 135.
7. Q. Guo, I.D. Cocks, & E.M. Williams, *Phys. Rev. Letters* 77 (18) (1996) 3851.
8. R.E. Tanner, M.R. Castell & G.A.D. Briggs, *Surf. Sci.* 412/413 (1998) 672.
9. R. A. Bennett, P. Stone, N. J. Price & M. Bowker, *Phys. Rev. Letters* 82 (1999) 3831.
10. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431.
11. U. Diebold, J. Lehman, T Mahmoud, M Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmidt and P. Varga: *Surf. Sci.* 411 (1998) 137.
12. M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold: *Phys. Rev.* 3. 61 (7) (2000) 4926.
13. J. D. Cocks, Q. Guo, E. M. Williams *Surf. Sci.* 390 (1997) 119.
14. H. Onishi, Y. Iwasawa *Surf. Sci.* 313 (1994) L783.
15. V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci.* 437 (1999) 307.
16. I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35.
17. C. Sugai, M. Grant, *Phys. Rev. E* 59 (1999) 4175.
18. W. Bender, L. Ratke, *Acta Mater.* 46 (1998) 1125.
19. M. Baumer, H. J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* 61 (1999) 127.
20. V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci.* 405 (1998) 27.
21. C. N. Satterfield, *Heterogenous Catalysis in Industrial Practice, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1991).*
22. J. Biener, J. Wang, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 442 (1999) 47.
23. Q. Guo, S. Lee, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* 437 (1999) 38.
24. M. Sambì, G. Sangiovanni, G. Granozzi, F. Parmigianni, *Phys. Rev, B* 54 (1996) 13464.
25. Z. Zhang, V. E. Henrich, *Surf. Sci.* 277 (1992) 263.
26. G.L. Haller, D. E. Resasco, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173.
27. J. M. Pan, T. E. Madey, *Catal. Lett.* 20 (1993) 269.
28. R. A. Bennett, P. Stone, M. Bowker, *Catal. Lett.* 59 (1999) 99.
29. M. Ando, T. Kobayashi, M. Harutha, *Catal. Today* 36 (1997) 135.
30. M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.
31. V. A. Bondzie, S. C. Parker, C. T. Campbell, *Catal. Lett.* 63 (1999) 143.
32. L. Zhang, F. Cosandey, R. Presaud, T. E. Madey *Surf. Sci.* 439 (1999) 73.
33. I-H. Tseng, W-C. Chang, J. C. S. Wu, *Appl. Catal B* 37 (2002) 37.
34. B. Schumacher, Y. Denwitz, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *J. Catal.* 224 (2004) 449.

35. B. Sen, M. A. Vannice, *J. Catal.* 113 (1988) 52.
36. Q. Wang, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 496 (2002) 51.
37. K. B. Carlsson, *Chemosphere* 25 (1992) 135.
38. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
39. V. E. Henrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 1335.
40. W. J. Lo, Y. W. Chung, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 71 (1978) 199.
41. H. O. Finklea, *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam, (1988).
42. B. O'Regan, M Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
43. K. Rajeswar, *J. Appl. Electrochem.* 15 (1985) 1.
44. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
45. A. Heller, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 503.
46. M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
47. A. Mills, H. R. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 417.
48. P. C. Maness, S. Smolinsky, W. A. Jacoby, *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (1999) 4094.
49. R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1268.
50. A. Fujishima, R. Cai, K. Hashimoto, H. Sakai, Y. Kubota, *Trace Met. Environm.* 3 (1993) 193.
51. H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *Chem. Lett.* (1995) 185.
52. A. Berkó, G. Ménesi & F. Solymosi, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17732.
53. I. Poullos, P. Spathis, P. Tsoumparis, *J. Environ. Sci. Health* 34 (1999) 1455.
54. *Kronos International*, (1996).
55. L. G. Phillips, D. M. Barbano, *J. Dairy Sci.* 80 (1997) 2726.
56. J. Hewitt, *Cosmet. Toiletries*, 114 (1999) 59.
57. H. Selhofer, *Vacuum Tin Film* (August 1999) 15.
58. P. Bonhote, E. Gogniat, M. Grätzel, P.V. Ashrit, *Thin Solid Films* 350 (1999) 269.
59. J. Lausmaa, M. Ask, U. Rolander, B. Kasemo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 110 (1988) 647.
60. M. Baumer, H-J. Freund *Prog Surf. Sci.* 61 (1999) 127.
61. A. Bifone, L. Casalis, R. Riva. *Phys. Rev. B* 16 (1995) 11043.
62. P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu, E. Stefanov, E. Hartmann, F. J. Koch *Vac Sci & Technol B* 14 (2) (1996) 1229.
63. G. Gergely: Szekunder Emissziós Spektrometria, AES, SEES, ELS; *A szilárdtestkutató újabb eredményei 6. kötet/II. Akadémiai kiadó BP.* (1975)
64. S. Takakusagi, K.-J. Fukui, F. Nariyuki, Y. Iwasawa: *Surf. Sci.* 523 (2003) L41.
65. P.W. Jacobs, F. H: Riberio, G.A: Somorjai, & S. Wind, *J. Catal. Lett.* 37 (1996) 131.
66. P.L.J. Gunter, J. W. Niemantsverdriet, F. H. Riberio & G. A. Somorjai, *Catal. Rev.* 39 (1997) 77.
67. S. E. Aaron, R. Günther, L. Gucci & G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 9973.
68. S. R. Foltyn, in *Laser Ablation for Materials Synthesis*, D. A. Payne & J. C. Bravman, *Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 191 (1990) 205

69. Z. Pászti, G. Petó, Z. E. Horváth, A. Karacs & L. Gucci, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2109.
70. F. Cerrina, & C. Marrian, *Material Research Bull.* 21 (1996) 56.
71. K. Wong, S. Johansson, & B. Kasemo, *Faraday Discuss.* 105 (1996) 237.
72. P.B. Fischer & S.Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2989.
73. P.W. Jacobs, S. Wind, F.H. Riberio, & G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 372 (1997) L249.
74. G.A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* 121 (1998) 1.
75. M. Frank, S. Andersson J. Libuda, S. Stempel, A. Sandell, B. Brena, A. Giertz, P.A.Brühwiler, M. Bäumer, N. Mårtensson & H.-J. Freund, *Chem. Phys. Letter* 279 (1997) 92.
76. A. Berkó, G. Klivényi and F. Solymosi *Journal of Catalysis* 180 (1999) 511-514.
77. H. F. J. Van'T Blick, J. B. A. D. Van Zon, T. Huziniga, J. C. Vis, D. C. Königsberger & R. J. Prins, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3139.
78. F. Solymosi & M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4789.
79. F. Solymosi & M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5312.
80. J. Evans, B. E. Hayden & M. A. Newton, *Surf. Sci.* 462 (2000) 169.
81. J. W. Niemantsverdriet *Spectroscopy in Catalysis* (1993).
82. A. Berkó, T. Bíró & F. Solymosi, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2506.
83. A. Berkó, G. Ménesi & F. Solymosi, *Surf. Sci.* 372 (1997) 202.
84. A. Berkó, Ulrych I, Prince K C, *J Phys. Chem. B* 102 (1998) 3379.
85. G.E. Poirier, B.K. Hance, & J.M. White, *J. Chem. Phys.* 97 (1993) 5965.
86. Dulub O, Hebenstreit W, Diebold U. *Phys. Rev. Lett.* 84 (16) (2000) 3646.
87. A. Berkó, F. Solymosi *Langmuir* 12 (1996) 1257.
88. F. Pesty, H. P. Steinrück, T. E. Madey *Surf. Sci.* 339 (1995) 83.
89. D. R. Jennison, O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold *Surf. Sci.* 492 (2001) L677.
90. F. Xie, M. Sun, von P. Blanckenhagen *Surf. Sci.* 454-456 (2000) 1031.
91. C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 231.
92. W.-J. Chun, K. Asakura, Y. Iwasawa *Chem. Phys. Letters* 288 (1998) 868.
93. B. Domenichini, S. Pétigny, V. Blondeau-Patissier, A. Steinbrunn, S. Bourgeois: *Surf. Sci.* 468 (2000) 192.
94. V. Blondeau-Patissier, G. D. Lian, B. Domenichini, A. Steinbrunn, S. Bourgeois, E. C. Dickey *Surf. Sci.* 506 (2002) 119.
95. B. Domenichini, M. Petukhov, G. A. Rizzi, M. Sambì, S. Bourgeois, G. Granozzi: *Surf. Sci.* 544 (2003) 135.
96. V. Blondeau-Patissier, B. Domenichini, A. Steinbrunn, S. Bourgeois: *Appl. Surf. Sci.* 175-176 (2001) 674.
97. S. Pétigny, B. Domenichini, H. Mostéfa-Sba, E. Lesniewska, A. Steinbrunn, S. Bourgeois *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 114.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni Berkó András tudományos tanácsadónak, aki témavezetőként mindvégig hasznos elméleti és gyakorlati tanácsokkal látott el munkám során, lehetővé tette, hogy publikációimat elkészítsem, valamint hazai és külföldi rendezvényeken bemutathassam; minden lehetséges támogatást megadott és tevékenységemet figyelemmel kísérte, segített a felmerülő problémák megoldásában.

Ezúton is köszönetemet fejezem ki Solymosi Frigyes professzor úrnak, mivel lehetővé tette, hogy a kutatócsoport munkájába bekapcsolódjak, ezáltal is segítve kutatási témám feldolgozását és a személyes szakmai tapasztalatok szerzését.

Köszönettel tartozom Kiss János professzor úrnak a bátorításért, mely elősegítette munkám eredményességét.

Köszönöm a Reakciókinetikai Kutatócsoport, valamint a Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék minden dolgozójának a kellemes és barátságos légkört, ami elengedhetetlen az eredményes mindennapi munkához.

Köszönöm Bíró Tímea, Hakkel Orsolya, Magony Anett, Hornok Viktória és Kiss Anna munkatársaknak az aktív közreműködésüket.

Köszönöm családomnak, hogy szilárd háttérrel és támogatást nyújtottak számomra munkám során, türelmesek és megértők voltak