



Fém egykristály felületeken létrehozott ultravékony rétegek spektroszkópiai vizsgálata

PhD. értekezés

Vári Gábor

Témavezetők:

Prof. Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanár

Dr. Óvári László tudományos főmunkatárs

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged

2021

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK	4
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	6
2.1. A cérium-dioxid felülettudományi és katalitikus vonatkozásai.....	6
2.2. Kétfémes rendszerek, felületi ötvözetek.....	17
2.3. A h-BN film előállítás és fizikai jellemzői	21
3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	32
3.1. Kisenergiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS, ISS)	32
3.2. Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS)	39
3.3. Készülékek bemutatása	44
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	48
4.1. Cérium és cérium-dioxid növekedésének vizsgálata Cu(111) felületen.....	48
4.2. A kobalt és CeO ₂ kölcsönhatása	61
4.3. Az Au Rh(111) felületen való növekedésének és termikus viselkedésének vizsgálata	74
4.4. Az arany hatása a h-BN struktúrájára Rh(111)-en.....	85
4.4.1. Az arany növekedése és interkalációja h-BN nanohálón	86
4.4.2. A h-BN növekedése az Au/Rh(111) ötvözet felületen	95
5. ÖSSZEFOGLALÁS	100
6. SUMMARY.....	103
7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	106
8. IRODALOMJEGYZÉK	107

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK:

AES	Auger-elektron-spektroszkópia
CVD	kémiai gőzleválasztás
DFT	sűrűségfüggvény-elmélet
FAT	rögzített analizátor átviteli mód
FRR	rögzített fékezési arány mód
h-BN	hexagonális bórnitrid
HSA	félgömb analizátor
L (langmuir)	gázdózis egység ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ torr}\cdot\text{s}$)
LEED	kisenergiájú elektron diffrakció
LEEM	kisenergiájú elektron mikroszkópia
LEIS, ISS	kisenergiájú ionszórás spektroszkópia
ML	monoréteg
MS	tömegspektroszkópia
NEXAFS	röntgenabszorpciós él közvetlen környezetének finomszerkezete
PVD	fizikai gőzleválasztás
STM	pásztázó alagút mikroszkópia
TPD	Hőmérséklet programozott deszorpció
UHV	Ultranagy vákuum
XPS	röntgenfotoelektron-spektroszkópia

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Napjainkban az anyagtudományok területén elkerülhetetlen, hogy redukált dimenziójú (0D, 1D és 2D) struktúrákkal foglalkozzunk. A redukált dimenzió alatt minden esetben azt értjük, hogy a vizsgált anyagunk legalább egyik kiterjedése nanométeres tartományban van. Bár egy struktúra nanométeres kiterjedése nem feltétlenül teszi azt a kutatók számára érdekessé, mindehhez elengedhetetlen, hogy ez a redukált méret az adott anyag fizikai és/vagy kémiai tulajdonságainak módosulását is okozza. Jogosan merül fel a kérdés, hogy mi indokolja a korábbi kutatások során már jellemzett anyagok nanostruktúráinak vizsgálatát?

Az előbb említett fizikai és kémiai tulajdonságok változásán túl, a piaci igények nyomós érvek a méret csökkentés mellett. Hiszen ha kevesebb anyag felhasználásával ugyanolyan, vagy jobb hatásfok érhető el az ipari folyamatokban, az mindig gazdaságos. Másfelől a szilárd heterogén katalizátoroknak leginkább csak a legkülső 2-3 atomi rétege határozza meg a kémiai reakciók kimenetelét (viszont a szubsztrát hatás olykor jelentős). További előnye a nanostruktúráknak, hogy a hordozójuk felületével gyakran elektromos kölcsönhatásban vannak, így a kémiai reakciók elektromos munkáját hasznosíthatjuk például üzemanyag cellákban. A redukált dimenziójú anyagok közül a 2D vékonyrétegek alkalmazhatósága talán a legszélesebb körű, hiszen amellet, hogy elektromos kontaktusban vannak a hordozójuk felületével, önmagukban is hordozói, néhány esetben nanotemplátjai lehetnek más nanostruktúráknak.

A kísérleti munkám két fő témára tagolható: az első a kobalt kölcsönhatásának vizsgálata Cu(111)-en létrehozott CeO₂(111) ultravékony rétegekkel, a második pedig az arany és a Rh(111) felületen létrehozott h-BN nanoháló kölcsönhatásának tanulmányozása volt.

A Co/CeO₂ rendszer katalitikus tulajdonságait az etanol gőzreformálásában munkatársaim már korábban jellemezték [1]. Az én feladatom a fém és a hordozó kölcsönhatásának jellemzése volt, amihez kisenergiájú ionszórás spektroszkópiát (LEIS) és röntgenfotoelektron-spektroszkópiát (XPS) használtam. Az előbbi technikával a legkülső atomi réteg elem eloszlásáról kapunk információt, ezért ez a mérőmódszer kiválóan alkalmas a klaszterek növekedési mechanizmusának és diffúziójának vizsgálatára, amennyiben neutralizációs effektus nem lép fel (ld. részletesen lentebb). Az XPS-sel az egyes elemek kémiai környezetéről nyerhető információ, amellyel az oxid film és a fém depozitok közti kölcsönhatások eredményeként bekövetkező oxidációszám változások dokumentálása volt

a célom. A LEIS eredményekkel összevetve a hasonló állapotokról kapott XPS információkat, a növekedési mechanizmusokról pontosabb megállapítások tehetők, valamint a diffúziós folyamatokat befolyásoló tényezők is feltárhatók.

Az Au/h-BN rendszert már korábban is vizsgálták más kutatócsoportokban [2], viszont számos kérdés nyitott maradt különösen az interkaláció vonatkozásában. Emellett korábban nem vizsgálták még a h-BN létrehozását arannyal dekorált Rh(111) felületen, de egyéb kétfémes felületen is nagyon korlátozottak voltak az irodalmi előzmények. Ezeknek a modell rendszereknek a jellemzésére LEIS-t és XPS-t használtam, továbbá bemutatom a kollégáim által végzett kiegészítő STM mérések eredményeit is az összkép pontosításának érdekében. Az Au/h-BN/Rh(111) rendszerekben elsősorban az arany felületi diffúziójának (Ostwald-érés, párolgás, interkaláció) részletes megismerése volt a célom. Ezeknek a folyamatoknak a jobb megértése érdekében külön vizsgáltam az arany növekedését a Rh(111) felületen, valamint az Au réteg viselkedését termikus gerjesztés hatására. A h-BN/Au/Rh(111) rendszerek LEIS vizsgálata során az elsődleges célom az volt, hogy feltárjam hogyan és milyen mértékben befolyásolja az arany jelenléte és mennyisége a ródium felületen a hexagonális bór-nitrid szintézisét bórazinból. Az Au/h-BN/Rh terner rendszerek XPS vizsgálata során nyomon követtem az arany, a bór és a nitrogén tartományokban bekövetkezett csúcs eltolódásokat, amelyek alapján az egyes rétegek közti elektromos kölcsönhatásról kapunk információt.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. A cérium-dioxid felülettudományi és katalitikus vonatkozásai

A cérium a földkéreg leggyakrabban előforduló úgynevezett ritkaföldfém eleme (körülbelül 46 ppm mennyiségét teszi ki a földkéregnek), épp ezért számos területen alkalmazhatóvá vált, mint például foszforeszkáló anyagok, ötvözetek előállításában, valamint a katalízisben. Világviszonylatban Kína a ritkaföldfémek legnagyobb kitermelője, hatalmas természetes készleteinek köszönhetően a globális termelés több mint 90%-át állítja elő. A cérium iránti keresletet és a belőle nyújtott kínálatot összevetve, a cérium nem sorolható a “kritikus ritkaföldfémek” kategóriájába. Éppen ezért egy rendkívül sokoldalúan felhasznált elem, amelynek mind a rövid, mind a középtávú alkalmazhatósági potenciálja magas.

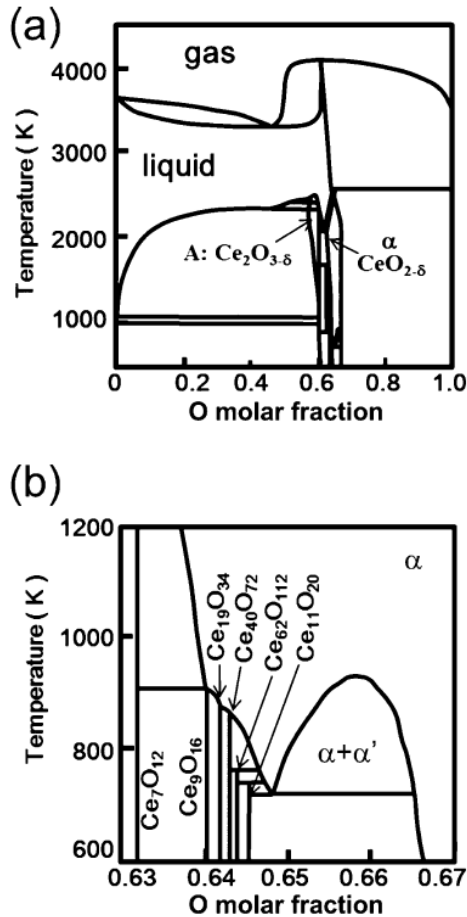
A cérium dioxid (CeO_2) egy halványsárga/fehér jól ismert cérium vegyület, amelyet a cérium-oxalát vagy -hidroxid kalcinálásával állítanak elő. A CeO_2 leggyakrabban katalizátorként vagy nem inert hordozóként használható a katalízisben, például kritikus összetevője az autókban alkalmazott háromutas katalizátoroknak (*three-way catalysts* [3], TWC).

A céria (CeO_2) már régóta számos tudományos és technológiai tanulmány tárgyát képezi. A publikációk száma „ CeO_2 ” vagy „ceria” kulcsszavakkal 1950 és 2015 között meghaladta a 26000-et és, az 1994 óta eltelt éveket elemezve, az érdeklődés a témában jelentős növekedést mutat. Azon közlemények száma, amelyekben a „ceria” és a „catalysis” kulcsszavak együtt szerepelnek hasonló tendenciát mutat. A cériához kapcsolódó hatalmas mennyiségű publikáció között számos kiváló összefoglaló közlemény található, amelyek ennek az anyagnak a különböző tulajdonságairól és felhasználásáról adnak átfogó képet [4–8].

A fém cérium és az oxigén számos különböző összetételű oxidot képes alkotni a szintézis hőmérsékletétől és az O_2 nyomástól függően. A Ce lehetséges oxidációs állapotait (+3 és +4) figyelembe véve két lehetséges végállapota létezik az oxidoknak, Ce_2O_3 és CeO_2 . Ezeknek a vegyületeknek a képződése fém Ce-ből spontán végbemegy rendre a következő szabadentalpiákkal $\Delta G_{298}^0 = -1796$ és -1089 kJ/mol.

A céria fluorit (CaF_2) szerkezetben kristályosodik, egy lapcentrálts köbös rácsnak megfelelő elemi cellában, ami az $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ tércsoportba tartozik ($a = 0,541134$ nm, JCPDS 34-394). Ebben a szerkezetben nyolc darab oxigén anion koordinálódik minden egyes Ce kation körül egy olyan kocka csúcaiban elhelyezve, melynek középpontjában a

kation van. Minden anion körül négy kation tetraéderez szimmetriával koordinálódik. A nem sztöchiometrikus CeO_{2-y} úgy jön létre, hogy oxigént távolítunk el a kristályból és a Ce^{4+} -t Ce^{3+} -á redukáljuk, ami oxigén vakanciák kialakulását eredményezi a kristályszerkezetben.



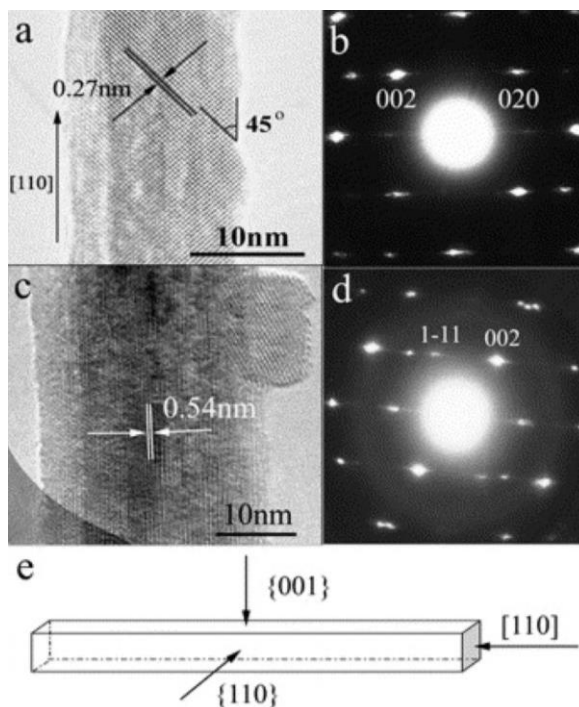
1. ábra: A Ce–O rendszer számított fázis diagramja: (a) O móltört = 0,0-1,0, $T = 50\text{-}4500\text{K}$; (b) O móltört = 0,630-0,67, $T = 600\text{-}1200\text{K}$ [9]

Magas hőmérsékleten (685 °C fölött) és alacsony oxigén nyomáson a CeO_2 redukálódik, ami egy fokozatosan oxigénben szegényedő nem sztöchiometrikus oxidot képez, ez az úgynevezett α fázis, ahol a CeO_{2-y} összegképletben az y a 0 és 0,286 közé esik. Az α fázis egy rendezetlen, nem sztöchiometrikus, fluorithoz köthető szerkezetet mutat [10]. A magas hőmérsékletű XRD mérések nem mutattak magasabb rendű rendezettséget, viszont az a rácsparaméter és a Ce^{3+} mennyiségének változása lineáris összefüggést mutat [11], ami a Ce^{3+} Ce^{4+} -hoz viszonyított, nagyobb ionsugarával magyarázható (0,114 nm és 0,097 nm) [12]. Hőkezelés hatására az α fázis a $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2m}$ általános összegképlettel leírható fluorithoz rendelhető fázisokat képez, amelyekben az oxigén hibahelyek nagyfokú

rendezettséget mutatnak. A legfontosabb példák ezekre a fázisokra a Ce_6O_{11} (β fázis, monoklin) [13], $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ (δ fázis, triklin) [14], és a Ce_7O_{12} (romboéderez) [9,14]. A Ce–O rendszer fázisdiagramja a **1. ábrán** látható, kiemelve a $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2m}$ fázisokhoz rendelhető részét.

Mint sok más anyagot, a cérium-dioxidot is elérte az úgynevezett „nanotechnológiai forradalom”, mivel a céria részecskék méretének nanométeres tartományba csökkentése új felhasználási lehetőségeket nyithat meg. A valóságban bármely anyag részecskeméretének nanométeres skálára történő csökkentése a fizikai és kémiai tulajdonságainak a tömbi fázishoz képesti változásával jár együtt. Ezeknek a tulajdonságoknak a megváltozása természetesen a katalitikus tulajdonságok megváltozását is eredményezi. Például a nanoméretű CuO/CeO_2 kompozit sokkal hatékonyabban képes lebontani az N_2O molekulákat, mint ahogy azt tömbi fázisban teszi [15]. Emellett a nanorészecskék alakja is fontos szerepet játszik azok fizikai és kémiai tulajdonságainak változásában. Éppen ezért a nanoméretű céria részecskék szintézise során nemcsak azok méretét kell szabályozni, hanem azok alakját is. A céria nanorészecskék kutatását tovább színezi az a tény, hogy más fémekkel vagy fém-oxidokkal történő dópolása javíthatja a tömbi fázisban, dokumentáltan már hatékonyan alkalmazott anyagok hatásfokát számos felhasználásban.

Li és munkatársai vizsgálták, hogy milyen hatást gyakorol a CeO_2 nanorészecskék morfológiája azok katalitikus aktivitására, összehasonlítva a hagyományos, szabálytalan alakú CeO_2 nanorészecskék és a céria nanorúd egykristályok CO katalitikus oxidációjában mutatott aktivitását [16]. Habár a hagyományos nanorészecskék kisebb méretűek és nagyobb fajlagos felületűek, mint a nanorudak, mégis az utóbbiak 3-szor nagyobb katalitikus aktivitást mutattak, ami Li szerint a szokatlanul reaktív [001] és [110] felületek, más felületi orientációkkal szembeni hatalmas felület arányának tudható be. Ez a példa mérföldkőnek számít a morfológia/aktivitás kapcsolatának elfogadásában. Azonban számos olyan tanulmány ismert, amelyek fejlett karakterizációs technikákat alkalmazva – például HR-TEM (**2. ábra**) – bizonyították, hogy még továbbra is van némi bizonytalanság a morfológia/szabad felületek korrelációjában és ezáltal a kristálynövekedési mechanizmusokkal kapcsolatban [17]. Mindazonáltal Zhou munkája elősegítette azoknak a szintetikus módszereknek az elterjedését, amelyek segítségével oly módon tudunk nanostrukturált cériát növeszteni, hogy közben a részecskék mérete, morfológiája és a szabad felületek kristályossága kontrollálható.



2. ábra: (a) CeO₂ nanorúd a [001] menti HR-TEM képe; (b) az (a) kép elektron diffrakciós (SAED) mintázata; (c) CeO₂ nanorúd a [110] menti HR-TEM képe; (d) az (c) kép elektron diffrakciós (SAED) mintázata; és (e) az CeO₂ nanorúd szerkezeti modellje [16].

Manapság már lehetséges a CeO₂ alapú anyagok végső szerkezetének olyan szintű szabályozása, hogy nulla-, egy-, két- és háromdimenziós struktúrákat is létre tudunk hozni belőlük; a részecskék dimenzióit az határozza meg, hogy a kiterjedésének hány dimenziója nem esik a nanométeres tartományba.

2D nanostruktúrák pl. elektrokémiai módszerekkel állíthatók elő. Sikeresen szintetizáltak nanolemezeket és nanoöveket Ce(III) elektrokémiai leválasztásával NH₄NO₃ oldatban, ahol a nanorészecskék végső geometriáját az alkalmazott áramsűrűség határozta meg [18]. Ahogy az 1D szerkezetek esetében, úgy a 2D vagy 3D struktúráknál is fontos szerepe van az eltávolítható templátoknak az üreges szerkezetek szintézisében. A gömbszerű struktúrák szintézisére számos módszer ismert [19,20]. Ezek a gömb struktúrák bizonyultak a legalkalmasabbnak dópoló kationok hordozására.

A katalitikus reakciókban való alkalmazhatóságához a céria nanorészecskék szintézise a legtöbb esetben – katalitikusan aktív – fém nanorészecskékkel történő kombinációjukat igényli. Azon szintézis módszerek, amelyekben a fém nanoklaszterek irányítják a céria nanorészecskék növekedését, egyre nagyobb népszerűségnek örvendnek. Az egyik legegyszerűbb példa ilyen rendszerekre, amikor egy nemesfém magra CeO₂ porózus héjat

választanak le egyszerű szol-gél eljárással. A Ce-alkoxid prekursor réteges leválasztását ligandum csere reakcióval lehet elérni kétfunkciós növekedés szabályzó anyaggal, mint például a merkapto-undekánsav (MUA). A hidrolízis és a kalcinálás a nanoméretű M@CeO₂ (M = Pd, Pt) mag-héj struktúrák izolációjához vezet, így, amellet, hogy részt vesz a katalízisben, a CeO₂ héj megakadályozza a fém nanorészecskék aggregációját [21].

Az összetett katalitikus reakciók során végbemenő felületi folyamatok mélyebb megértéséhez hasznos, ha egyszerűsített, de jól kontrollált kísérleti modell rendszerekben vizsgáljuk azokat. A CeO₂ alapú rendszerek összetettsége miatt számos, különböző modellkatalizátort készítettek már a céria általános és specifikus katalitikus tulajdonságainak mélyebb megértése érdekében. Ezeknek a vizsgálatoknak egy általánosan elterjedt módszere a ultravékony filmek szintézise (a filmek vastagsága rendszerint néhány 10 Å), amely lehetővé teszi a rendszer atomi skálán történő vizsgálatát; természetesen ezt a megközelítést nem csak a céria esetében alkalmazzák, hanem más fénoxidokkal is [22]. Általában oxid egykristályokat vagy egykristály oxid filmeket használhatunk, amelyek felületére választjuk le a katalizátor fém nanoklasztereit [23–25]. Gyakorlati szempontból a vékony filmek vizsgálatának több előnye is van: (I) sokkal könnyebben és megbízhatóbban alkalmazhatók analitikai technikák, köszönhetően a töltéshordozók nagyobb mobilitásának (feltöltődés elkerülése), (II) a fém/oxid kölcsönhatás könnyebb nyomon követése, (III) a hordozó megfelelő megválasztásával a hordozott film szerkezeti és elektromos tulajdonságainak hangolhatósága.

A CeO₂ egykristályok alacsony vezetőképessége (pl. a TiO₂-hoz viszonyítva) motiválta azokat a kutatásokat, amelyek célja az volt, hogy ultravékony egykristály CeO₂ filmeket alakítsanak ki különböző fém hordozókon, mint például Ru(0001) [26], Cu(111) [27–32], vagy Pd(111) [33], stb.

Mivel ezeknek a rendszereknek fontos jellemzője az oxigén és a fém egykristály közötti kölcsönhatás, ezért röviden összefoglalom az ezzel kapcsolatos eredményeket, előtérbe helyezve a Cu(111)-et, mivel a kutatásaim során ilyen egykristályt használtam. Az O₂ adszorpcióját a Cu(111) felületen részletesen vizsgálták $\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar nyomás tartományban, 300 K-en és az afölötti hőmérsékleteken [32,34,35]. STM vizsgálatokkal igazolták, hogy az oxigén képes Cu atomokat kiszakítani a teraszokból szobahőmérsékleten, amely folyamat elsősorban a teraszok széleinél és hibahelyeinél történik meg [35]. Ekkor egy olyan felületi oxid alakul ki 300 K-en, amelynek szerkezete közel azonos a Cu₂O(111)-ével, bár számos hibahelyet tartalmaz [35]. Az úgynevezett „44”-es szerkezet ($\sqrt{73}R5,8^\circ \times \sqrt{21}R - 10,9^\circ$) kiterjedten előállítható, amennyiben az oxidációt magasabb

hőmérsékleten végezzük (423-600 K) [32,35]. Ez a szerkezet egy torzult Cu₂O(111)-szerű struktúrára vezethető vissza, amely réteget epitaxiálisan növesztettek a Cu(111) szubsztráton. A Cu₂O(111)-szerű „44”-es réteg a Cu₂O(111) felülethez hasonlóan méhsejt szerkezettel rendelkezik, azzal a különbséggel, hogy a ebből a felülethől hiányoznak a koordináció miatt telítetlen Cu atomok (cus-Cu, coordinatively under-saturated Cu) [32,34–36]. A „44”-es szerkezet felfűtése 573-673 K-re UHV-ban a felület „29”-es szerkezetté alakulásához vezet [35]. A „29”-es szerkezetet ($\sqrt{13}R46,1^\circ \times 7R21,8^\circ$) közvetlen oxidációval is elő lehet állítani $\sim 7 \times 10^{-7}$ mbar O₂-ben 700-750 K-en [32]. A „29”-es felületi oxidban a Cu₂O(111)-hez rendelhető hexagonális struktúra még inkább torzult; ez a felület 0,52 ML O-t tartalmaz. A Cu(111) további oxidációja 10⁻⁵ mbar-nál alacsonyabb nyomáson (~2000 L-ig) nem lehetséges [34].

A CeO₂(111) rétegek növesztésére kétféle módszer terjedt el, az egyikben Ce-ot párologtatnak O₂ atmoszférában ($2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ mbar nyomás tartományban), a másikban a Ce-ot ultranagy vákuumban deponálják a szubsztrát felületére, amit ezután oxidálnak. A depozíció hőmérséklete széles tartományban változhat (100-723 K, bizonyos esetekben fokozatosan változtatott hőmérsékletet alkalmaznak), de a jól rendezett film előállításához minden esetben szükséges egy magas hőmérsékletű hőkezelés (legalább 520 K $\sim 5 \times 10^{-7}$ mbar O₂-ben) [27–32]. Általános egyetértés van abban, hogy a CeO₂(111)/Cu(111) rendszer termodinamikailag a Volmer-Weber (3D) növekedési módot követi, ami feltehetőleg az oxid és a hordozó közti gyenge kölcsönhatás következménye [29,30].

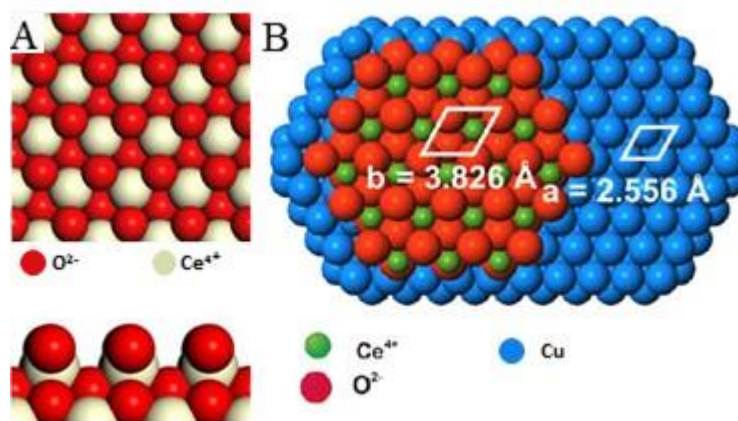
Az ultravékony filmek növekedési mechanizmusa a hordozók felületén három típusba sorolható. A növekedési mechanizmust a film (γ_F) és a szubsztrát (γ_S) felületi szabadenergiái, illetve a film-szubsztrát határfelület szabadenergiája (γ_{FS}) határozzák meg:

$$(1) \quad \Delta\gamma = \gamma_F - \gamma_S + \gamma_{FS}.$$

Ha $\Delta\gamma > 0$, akkor háromdimenziós klaszterek növekednek a felületen (Volmer-Webber növekedés). Viszont ha $\Delta\gamma \leq 0$, akkor a film rétegről rétegre növekszik a hordozón (Frank-van der Merwe növekedési mód). A harmadik növekedési mód akkor figyelhető meg, ha $\Delta\gamma \leq 0 \rightarrow \Delta\gamma > 0$; ekkor az első réteg teljes kiépülése után kezd a második növekedni, innentől a 3D klaszterek kialakulása a kedvezményezett (Stranszki-Krasztanov növekedési mód) [37]. A $\Delta\gamma$ megváltozását az okozza, hogy a film elsőrétegének szerkezete (Au pszeuromorf növekedése Rh(111)-en) és/vagy oxidációs állapota (Co növekedése a CeO₂(111)-en) eltér a tömbi fázisra jellemző értékektől.

A CeO₂(111) növekedésének kezdeti szakaszait vizsgálva a Cu(111)-en arra a következtetésre jutottak, hogy az O₂ disszociációja könnyebbé válik a CeO₂ nanorészecskék

jelenlétében, valamint az oxigén átvándorolhat a rézre [32]. Míg egyes esetekben a LEED-ben megjelenő extra csúcsok vagy a(z átfedő) moiré mintákban felfedezhető periodikusság néhány szerzót arra a következtetésre vezettek, hogy az oxigén hatására a határfelületi rézréteg átrendeződik [29,32], míg mások azt feltételezik, hogy a $\text{CeO}_2(111)$ rétegre cserélődik a felületi réz-oxid [30]. A leggyakrabban alkalmazott recept a folytonos $\text{CeO}_2(111)$ rétegek szintéziséhez a Ce depozíciója 523 K-en $\sim 5 \times 10^{-7}$ mbar O_2 atmoszférában, amikor a Ce depozíciós sebessége 0,08-0,15 ML/min. 1 ML $\text{CeO}_2(111)$ rétegen a fluorit szerkezetű tömbi CeO_2 egy O-Ce-O hármassrétegét értjük (3,13 Å vastagságú) (3. ábra).



3. ábra: A: A fluorit szerkezetű $\text{CeO}_2(111)$ szerkezet modellje felül és oldalnézetből [38]; B: A $\text{CeO}_2(111)$ film modellje a $\text{Cu}(111)$ felületen [29]

Ez a szintézis módszer egy jól orientált, viszont korrugált filmet eredményez viszonylag kis teraszokkal (10 nm) [30,31]. Az irodalomban van némi bizonytalanság a tekintetben, hogy mekkora minimális borítottsággal érhető el a folytonos film ezzel a recepttel. Míg Šutora a 2,5 ML vastagságú filmet folytonosnak találta [28] a LEED diffraktogramokból eltűnő $\text{Cu}(111)$ csúcsok alapján, addig más esetekben [29] még 5 ML film sem volt teljesen folytonos (LEED, STM). A legkülső atomi rétegben nyomnyi Cu ($\sim 0,002$ ML) volt kimutatható ~ 10 ML CeO_2 depozíciója után [39]. A modell katalizátorok vizsgálatában a film folytonossága rendkívül fontos annak érdekében, hogy a mérések során a reaktánsok direkt kölcsönhatása a fém egykristály szubsztráttal ne történjen meg. Vizsgálataink során kisenergiájú ionszórás spektroszkópiával (LEIS) „in situ” követtük nyomon a CeO_2 növekedését. Mivel ez a mérőmódszer szinte kizárólag csak a legkülső atomi rétegről szolgáltat információkat, amennyiben nemesgáz ionok szóródását analizáljuk [40], ezért kiválóan alkalmas ezekre a vizsgálatokra.

Habár a Ce adszorpciója a Cu(111)-en fontos a céria nanoréteg Cu(111)-en való növekedésének teljes megértéséhez, mégis az ezzel kapcsolatos irodalmi adatok alig fellelhetőek. A rézre 300 K-en deponált fém cérium a két fém jelentős keveredését eredményezi [41]. A tömbi oldhatósága a cériumnak a rézben és a réznek a cériumban erősen korlátozott, az általam vizsgált hőmérséklet tartományban ($T \leq 900$ K) ez kevesebb, mint 0,4 at%, viszont számos réz-cérium vegyület ismert: Cu_6Ce , Cu_5Ce , Cu_4Ce , Cu_2Ce és CuCe [42]. Az anyagvesztés (a CeO_2 átlagos vastagságának csökkenését), amely a $\text{CeO}_2(111)$ filmek 823 K-ig történő hevítése során megfigyeltek a Cu(111) felületen, a Ce-nak a szubsztrátba való diffúziójának tulajdonítják [29].

Nemrégiben közölték a redukált céria vékonyrétegek előállításának egy új módszerét, mely során fém cériumot fizikai gőzleválasztással (PVD) deponáltak Cu(111) felületen szintetizált sztöchiometrikus $\text{CeO}_2(111)$ -re, majd ebből úgy állítottak elő nagymértékben rendezett Ce_2O_3 filmet, hogy a CeO_2 -ot magas hőmérsékleten reagáltatták fém cériummal és így rendezett oxigén vakancia klasztereket kaptak mind a felületen, mind a felület alatt [43].

Nagyszámú publikációban vizsgálták a modellkatalizátorokat adszorpció és reaktivitás szempontjából különböző molekulákkal, mint a CO_2 [44], CO [45], CH_4 [46] és SO_2 [47]. A kis molekulákon kívül a fémek és a CeO_2 kölcsönhatását is tanulmányozták, ami a céria hordozós katalizátorok tervezéséhez elengedhetetlen információkat szolgáltatott. A réz enyhén redukált $\text{CeO}_2(111)$ felületen történő adszorpciója során, kiemelve, hogy a korábbi eredményekhez képest (27 °C) [48] alacsony hőmérsékleten (-173 °C) történt az adszorpció, izolált Cu adatok képződtek a $\text{CeO}_2(111)$ teraszain, amelyek kémiai potenciálja sokkal nagyobb, mint a réz nanorészecskéké [49].

Érdekes jelenség továbbá az, hogy a céria filmet hordozó szubsztrát a legtöbbször befolyásolja a CeO_2 tulajdonságait. Például Gorte és munkatársai összehasonlították az ittriummal stabilizált cirkónia(100) (YSZ(100)) és az $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ egykristályokon hordozott CeO_2 filmek tulajdonságait, és az utóbbi hordozó esetén jelentősen csökken a film redukálhatósága; a céria 727 °C-on még stabil volt. Összehasonlítva a YSZ hordozós mérésekkel, ahol Ce_2O_3 -má való redukálódás már 552 °C-on megtörtént. A két hordozó oxidációs körülmények között is eltérően viselkedett, míg az $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -gyel reakcióba lépett a CeO_2 és CeAlO_3 vegyes oxidot képzett, addig a YSZ hordozós rendszerben 552 °C felett a céria rúd-alakú struktúrákat képezve agglomerálódott. Az 552 °C alatti hőmérsékleteken a CeO_2 stabilnak mutatkozott az oxidációval szemben mindkét felületen [50].

Rodriguez és munkatársai olyan úgynevezett inverz katalizátorról közöltek eredményeket [51], melyek előállítása során a céria nanorészecskéket a katalitikusan aktív fémfázisra választották le, nem pedig fordítva. A fém és a nanoméretű „hordozó” közti kölcsönhatás megváltoztatta az oxidhordozó elektromos szerkezetét, ami új, különleges kémiai tulajdonságokat eredményezett, amelynek egyenes következménye lett az új és fokozott katalitikus viselkedés megjelenése.

Új katalitikus effektus megjelenésére jó példa a 20-30%-ban CeO_{2-y} nanorészecskékkel borított Au(111) inverz katalizátorok vizsgálata a vízgáz reakcióban. Míg a tiszta Au(111) inert ebben a reakcióban, a céria (és titán-dioxid) nanorészecskék jelenlétében a víz képes disszociálni az oxigén vakanciákon, ami az arany felületén adszorbeált CO molekulák reakciójához vezet az Au-CeO₂ határfelületen, és egy mérsékelt katalitikus aktivitást tapasztalunk [52].

Hasonló elvek alapján állítottak elő $\text{CeO}_x/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ inverz rendszert a vízgáz reakcióhoz és a CO oxidációjára; az utóbbi reakció esetében a céria nanorészecskék elengedhetetlen fontosságúak az O₂ disszociációjában, így biztosítva jelentős aktivitás növekedést [53].

A Ce reaktív leválasztásával, ahol az oxidáló gáz molekuláris vagy atomos oxigén, ultravékony CeO₂ film növeszthető epitaxiálisan a Pt(111) felületén, amelynek stabilitását a Pt oxidációja biztosítja [54]. A közelmúltban Matolin és munkatársai Pt-CeO_x vékonyréteg filmből készítettek anódkatalizátort, amelynek aktivitását egy hidrogén-proton cserélő üzemanyagcellában (PEMFC) vizsgálták, amely az eredmények alapján a kereskedelmi forgalomban elérhető nagyobb Pt mennyiséggel előállított anódokéval összemérhető működési jellemzőket mutatott, ami a referencia üzemanyagcelláknál jóval magasabb fajlagos teljesítményt jelentett [55].

Általánosságban egy fém jelenléte a céria katalizátor felületén a legtöbb folyamatban növeli annak aktivitását. Éppen ezért számos kutatás célja olyan modellkatalizátorok előállítása, amelyek segítségével betekintést nyerhetünk a felületen végbe menő kinetikai és energetikai folyamatokba. A nemesfém nanorészecskék minden bizonnyal a legkiemelkedőbb és a leginkább kutatott csoportja ezeknek a katalizátoroknak.

A Pt és a CeO₂ közti kapcsolat általában az aktivitás jelentős növekedését eredményezi. Két fontos kölcsönhatást azonosítottak a DFT számítások és az RPES mérések segítségével a jól definiált Pt-cérián, nevezetesen (I) elektron átadást a Pt nanorészecskék felől a hordozóra, és (II) oxigén transzfert a hordozóról a platinára. Ez a két jelenség szoros kontaktust igényel a nemesfém és a hordozó között, ami viszont az oxidhordozó

nanoméretével van összefüggésben [56]. Egy másik munkában ennek a szoros kontaktusnak a relevanciáját reakció körülmények között mutatták ki, ahol a céria rács oxigénje részt vett a CO oxidációjában.

Mindazonáltal hiába nagy az aktivitása a platinának, és általában a nemesfém nanorészecskéknek egyes iparilag jelentős folyamatokban, ha azok ára számottevően képes korlátozni azok alkalmazhatóságát. Éppen ezért napjainkban a CO oxidációját [57] vagy az etanol gőzreformálását (SRE) a kevésbé költséges kobalton is vizsgálják. Mivel a kobalt elősegíti az adszorbeált etanol C-C kötéseinek felhasadását, így magas etanol konverziót, és H₂-re és CO₂-re való szelektivitás érhető el vele a CeO₂-on [58]. A Co és a CeO₂(111) közötti kölcsönhatás feltárása elengedhetetlen ahhoz, hogy megértsük ebben a hordozott katalitikus rendszerben miként játszódnak le a felületkémi reakciók. Egy korábbi tanulmányban már érintőlegesen vizsgálták XPS-sel a Co növekedését a CeO₂(111)-en: az alapján, hogy a Ce 3d/Co 2p XPS területek aránya lineáris összefüggést mutatott a kobalt borítottsággal, arra a következtetésre jutottak, hogy a Co növekedése 2D 1 ML borítottságig [59]. Modellkatalizátorként vizsgálva a Co/CeO₂ rendszert XPS mérések alapján azt találták, hogy a kobalt a depozíciója során oxidálódik a céria felületén Co²⁺-vá, míg ezzel párhuzamosan a Ce⁴⁺ redukálódik Ce³⁺-vá [59,60]. A Ce 3d/Co 2p arány növekedése a felfűtések során a Co film részleges agglomerizációjának következménye, mely során nanoklaszterek képződtek [59]. A kobalt oxidációs állapota fontos szerepet játszik az SRE folyamatában többek szerint a Co²⁺ vagy a részlegesen oxidált kobalt az aktív centruma a reakciónak [61], míg mások szerint inkább a Co⁰ játssza az aktív szerepet a folyamatban [62].

Az elmúlt 40 évben a kezdetben inertnek gondolt céria – amely képes jól diszpergáltan és stabilan hordozni a katalitikusan aktív fém nanorészecskéket – lett az első hordozó, amelyről bebizonyosodott, hogy részt vesz a katalitikus folyamatokban a rács oxigénjein keresztül, így később segédkatalizátorként, majd katalizátorként kezdték alkalmazni.

A CeO₂ alapú anyagok katalízisben való alkalmazhatóságának fokozására két fejlesztési irány indult el szinte egy időben. Az egyik irányban az volt a cél, hogy növeljék a céria alapú katalizátorok felületét és termikus stabilitását, hiszen a CeO₂ legjelentősebb alkalmazási területe az autók konverterében van. Átmenetifémekkel és/vagy ritkaföldfémekkel (leginkább cirkóniummal) előállított szilárdoldataival ezt a célt elérték. Sőt az eltérő ionrádiuszú kationok bevitele a céria kristályrácsába, olyan rács deformációkat eredményezett, amelyek elősegítették az oxigén felszabadulását onnan, így a redox tulajdonságait az alkalmazási területének kedvező irányba módosították [63].

A másik fejlesztési irány elindulását a nanotechnológia fellendülése tette lehetővé, mert így jól kontrollált alakú és méretű nanoanyagokat tudtak szintetizálni a CeO_2 -ből. A nanostruktúrák termikus instabilitásával összefüggő korlátok ellenére ezek az új szerkezetek lehetővé tették annak felismerését, hogy a különböző orientációjú felületi síkoknak eltérő lehet a reaktivitása egy adott reakcióban. A szerkezeti paraméterek és a reaktivitás közti összefüggést a számítások eredményei is megerősítették [64,65]. Összességében elmondható, hogy a CeO_2 egy rendkívül sokoldalúan alkalmazható katalitikus anyag, melynek felületi sav-bázis tulajdonságait és szerkezetét könnyen az igényeinkhez igazíthatjuk átmeneti vagy ritkaföldfémek dópolásával.

2.2. Kétfémes rendszerek, felületi ötvözetek

A fém a fémen rendszerek diffúziós és nukleációs folyamatainak atomi szintű megértése óriási hatással van a nanotechnológiai eljárások fejlődésére. Az elmúlt három évtized kutatási eredményei jelentősen kiszélesítették az ismereteinket ezen a területen, köszönhetően a pásztázó szondamikroszkópiának (SPM), feltárva számos komplex és váratlan jelenséget. Többek közt a tömbi fázisban nem elegyedő fémek felületi ötvöződését, olyan felületi struktúrák kialakulását, amelyek tömbi fázisban nem léteznek, pl. a második atomi rétegbe történő szegregációt, stb. [66,67]. Emellett már régóta ismert tény, hogy a kétfémes katalizátorok gyakran aktívabbak, szelektívebbek és stabilabbak, mint az őket alkotó fémek önmagukban [68,69]. Míg a katalizátor kutatások kezdetben azokra a fémekre koncentráltak, amelyek tömbi ötvözeteket képeznek, később a figyelem a nem elegyedő fémekre is ráirányult, mint például a hordozott Ni-Au a gőzreformálásban [70], a Cu-Co a CO alkohollá konvertálásában [71], és az Ag-Cu az etilén epoxidálásában [72]. A Rh és Au kombinációjáról már igazolták, hogy hatékony katalizátora a látható fény indukálta vízbontásnak [73], elektrokémiai oxigénfejlesztési reakcióknak [74], valamint a tetralin hidrokonzverziójának [75]. Az Au szorososan pakolt fcc Rh(111) felülettel való kölcsönhatásának jellemzése lehetővé teszi ezeknek a folyamatoknak az atomi szintű megértését.

Az irodalmi adatok alapján az arany és a ródiom gyakorlatilag nem ötvöződik tömbi fázisban: a Rh oldhatósága az aranyban és az aranyé a ródiumban erősen limitált, 1% alatti az általam vizsgált hőmérséklet tartományban (300 K-től 1200 K-ig) [76]. Helyénvalónak látszik megemlíteni azokat a korábbi eredményeket, amelyek más, a tömbi fázisban nem elegyedő rendszerek vizsgálataiból származnak, mint például Au-Ni, Ag-Cu és Au-Fe, előtérbe helyezve azokat a publikációkat, ahol a deponált fém felületi szabadenergiája alacsonyabb, mint a szubsztráté [70,77–80]. A pásztázó alagút mikroszkópiával (STM) azt találták, hogy az Au nem pseudomorf növekszik a Ni(111) felületén, ami a nagy rácsállandóbeli eltérésnek (16%) tudható be [77]. Az Au atomok távolsága (0,28 nm) közel megegyező a halszálka szerkezetű Au(111) felületen mérhetőével. Az arany atomoknak energetikailag kedvezőbb, ha a Ni felület hármass üregeiben („hollow site”) kötődnek, mint ha a Ni atomokon („on top”). Az Au depozíció során a határfelületi nikkell réteg szobahőmérsékleten átrendeződik, egy közel periodikus háromszög mintát kialakítva. Bizonyos Ni atomok távoznak ekkor a Ni(111) rétegből és random pozíciókban ötvöződnek az Au fedőréteggel. Más Ni atomok az fcc üreg pozícióból hcp üreg pozícióba mozdulnak

el, így téve lehetővé, hogy gyakorlatilag az Au fedőréteg minden atomja a Ni(111) üregeiben helyezkedjen el [77]. Kis borítottságoknál az Au atomok véletlenszerű helyeken képesek helyettesíteni a Ni atomokat a legkülső Ni(111) rétegben [70]. A Ni és az Au felületi keveredése még ennél is hangsúlyosabb a Ni(110) felületen, de csak kizárólag a legkülső atomi rétegben. A felület koordinációjának optimalizálódása és a felületi deformációk csökkentése komplex felületi struktúrákhoz vezet [78]. A rekonstruált Au(110)-(1×2) felületen a Ni szigetek közelében a felületi ötvöződés nagyobb valószínűséggel történik meg a Ni depozíciója során, mint a felület más részein [81].

A Rh és az Au esetében a tömbi rácsállandók eltérése jelentős, de nem túl nagy: 7,2%. Christensen és munkatársai kiszámították a felületi energia első és második deriváltját – a hozzáadott fém móltörtjeinek függvényében – a zéró koncentrációnál, azaz a kezdeti meredekséget és a függvény görbületét. Tették ezt a fém egykristályok szorosan pakolt felületével és az átmeneti- és nemesfémek minden lehetséges kombinációjával [66]. Ebben az LMTO (linear muffin-tin orbital) számításban pszeudomorf növekedést feltételeztek. Az első derivált a szegregációs energiát adja meg, míg a második derivált arról ad információt, hogy a két fém ötvöződni fog-e a felületen vagy nem: ha a második derivált pozitív, akkor megtörténik az ötvöződés a felületen; ha negatív, akkor a két fém szegregált marad a felületen. Az eredményeik alapján az Au ötvöződik a Ni(111) felületével és az Ag a Cu(111) felületével, amit kísérleti eredmények is igazoltak. Az Au a Rh(111)-en rendszerre a második derivált értéke pozitív, de közel nulla (0,02 eV/atom). Ugyanezek a kutatók arra a következtetésre jutottak, hogy a relaxáció, amit nem vettek figyelembe az LMTO számításokban, enyhe növekedést eredményez a második deriváltban, ami esetünkben további kis energetikai hajtóerőt jelentenek az ötvöződés irányába. Emellett a keveredés miatt fellépő kismértékű entrópia növekedés is az Au-Rh felületi ötvözet kialakulása felé mutat. Az Au növekedését Rh(111)-en csak érintőlegesen vizsgálták hőmérséklet programozott deszorpcióval (TPD) [82]. Kisenergiájú elektron diffrakciós (LEED), kisenergiájú elektron mikroszkópos (LEEM) és XPS mérések, amelyeket kiegészítettek sűrűségfüggvény-elmélet számításokkal, azt az eredményt adták, hogy az Au növekedése pszeudomorf a Rh(110)-on 600 K-en, ahol az Au atomok a négyes szimmetriájú üregekben helyezkednek el. A második réteg kiépülése kevéssel az első réteg teljes felépülése előtt kezdődik meg. Érzékelhető felületi ötvöződésről nem számoltak be [83]. A Rh Au(111)-re való növesztése során már alacsony hőmérsékleten is felületi ötvöződést figyeltek meg [84], de a szobahőmérsékletű ródiom depozíció, és az azt követő 623 K-es felfűtés után is rendezett felületi struktúrák kialakulása nélkül [85]. Az ötvöződési tulajdonságok

ugyanakkor a Rh(111)-re történő Au depozíció során jelentősen eltérhetnek, két okból: (I) míg az LMTO számítások csak gyenge ötvöződési képességet tulajdonítanak az aranynek a Rh(111)-en, ugyanezek a kalkulációk sokkal egyértelműbb ötvöződést jósolnak a Rh-ra Au(111)-en (mindkét esetben kis hozzáadott atom koncentrációval számoltak) [66]. (II) ötvöződés feltételezése nélkül is az Au-nak sokkal kisebb a felületi szabadenergiája, mint a Rh-nak (szobahőmérsékleten rendre $1,626 \text{ J/m}^2$, ill. $2,828 \text{ J/m}^2$ [86]), ami elősegíti az Au(111) felületen képződött Rh depozitok enkapszulációját, vagy a Rh-nak felület alá diffundálását, ahol aggregátumokat képezhet. Bármelyik is a valós folyamat, mindenképpen egy bizonyos szintű keveredést eredményez a hozzáadott Rh és a felületi Au rétegek között. Ez a hajtóerő egyértelműen hiányzik akkor, amikor aranyat deponálunk a Rh(111)-re.

A potenciális katalitikus hasznosítás által motiválva a kutatócsoportunk korábban jellemezte a Rh-Au kétfémes modell katalizátorokat, amihez PVD módszerrel Rh-ot és Au-at deponáltak a rutil $\text{TiO}_2(110)$ felületére, és azt spektroszkópai és mikroszkópai módszerekkel vizsgálták. Amikor az aranyat választották le először a felületre, akkor a ródium az arany klasztereken/-be diffundálva stabilizálódott a felület alatti rétegekben [23]. Ez a helycsere már 300 K-en is nagy hatékonysággal végbemegy, ami az Au kisebb felületi szabadenergiájával magyarázható. Az erős tendencia, miszerint az arany a legkülső atomi réteget képezi a kétfémes klasztereknek, tette lehetővé a Rh mag-Au héj nanorészecskék szintézisét mind PVD-vel a $\text{TiO}_2(110)$ -on [24], mind hagyományos szintézis módszerekkel a titanát nanoszerkezeteken [87], jóllehet a határfelület nem volt szükségképpen atomi pontosságú ez utóbbi esetben. Aberráció korrigált elektron mikroszkópos vizsgálatokkal megállapították, hogy annak ellenére, hogy az arany és a ródium tömbi fázisban nem elegyednek, lehetséges olyan Au mag-Rh héj szerkezetű nanorudakat előállítani vizes közegben, amelyekben a határfelülete a két fémnek Rh-Au ötvözet, ez a jelenség valószínűleg kinetikai okokra vezethető vissza [88]. Egy másik tanulmányban az Au-Rh nanorészecskék fázis szeparációját figyelték meg a titanát nanorudakon [89]. A kisenergiájú ionszórás spektroszkópai (LEIS) mérések alapján 500 K-en az Au nem teljesen rétegről-rétegre növekszik a folytonos Rh filmen [90]. A későbbiekben részletesen kifejtem miként növekedik az arany az atomi pontosságú Rh(111) felületen. Ahogy a kutatócsoportunk egy korábbi tanulmányában leírta, amikor az aranyat egy rendezett „kocsikerék” szerkezetű $\text{TiO}_{-1,2}$ enkapszulációs rétegre deponálták (amelyet egy nagy kiterjedésű Rh filmen képeztek), akkor a felfűtés hatására a titán-oxid fedőréteget leszorította az Au a ródiumról [91]. Az Au atomok a nagyméretű Rh nanorészecskék (111) síkján pszeudomorf módon növekedtek 1×1 vagy 1×2 rendezettséget felvéve, amelyet a

felület esetleges Ti szennyezettsége befolyásolhatott. Felmerül a kérdés, hogy a Rh(111) kristályon reprodukálhatók-e ezek a struktúrák. Ha igen, akkor a Ti és O hozzájárulása ezekhez a rendezett struktúrákhoz kizárható. Egy ennél is fontosabb témája kutatásaimnak az volt, hogy tisztázzuk, az Au és a Rh képez-e felületi ötvözetet ebben a kísérleti elrendezésben vagy nem.

2.3.A h-BN film előállítása és fizikai jellemzői

Mióta felfedezték a grafént és annak kivételes tulajdonságait, többek között az önhordó természetét és kiemelkedő elektronszerkezeti tulajdonságait [92], számtalan kutatási eredmény született különböző 2D anyagokról. Ebben a széleskörű kutatási irányban a hexagonális bór-nitrid (h-BN) is alapos vizsgálatok tárgya volt [93,94]. A bór-nitrid (h-BN) vonzó tulajdonságai a magas hővezető képessége [95], oxidációval szembeni ellenálló képessége, kimagasló kémiai és termikus stabilitása, elektromos szigetelő jellege és mechanikai szilárdsága. A fizikai és kémiai tulajdonságok ilyen egyedi kombinációja vonzóvá teheti felhasználásukat különféle alkalmazásokban, mint többfunkciós adalékanyagok a kompozitokban, hőálló stabil hordozók a katalízisben és a szenzorikában, tartós téremitterek, kompakt UV lézerek és kémiailag inert szuperhidrofób filmek. Igazolták már, hogy a BN nanolemezek lehetséges „zöld” kenőanyagok lehetnek vizes közegben [96], valamint a BN lemez-polimer hibrid filmeket megfelelően lehetne alkalmazni a tengerészetben korrózióvédő bevonatokként [97]. De ennél is figyelemreméltóbb tulajdonsága az, hogy a szigetelő 2D hexagonális bór-nitrid egy kiváló hordozója a grafénalapú nanoelektronikáknak [94,98]. Mindemellett néhány tanulmányban igazolták, hogy a h-BN önmagában vagy kisméretű Au nanorészecskékkel dekorálva magas szelektivitású katalizátora az oxidatív dehidrogénezési vagy részleges oxidációs reakcióknak [99–101].

A bór-nitridnek több különböző kristályformája ismert, amelyek azt mutatják, hogy a BN izostrukturális a szénnel. A hexagonális módosulat (h-BN) egy fehér síkos anyag, amelynek a grafithoz hasonló réteges szerkezete van (ezért is nevezik olykor „fehér grafitnak”). A másik gyakori kristályszerkezete a bór-nitridnek a köbös (c-BN), ami hasonló a gyémántéhoz, továbbá ennek a két anyagnak a keménysége is összemérhető.

A bór-nitriddel kapcsolatosan az egyik vitatott kérdés az volt, hogy a fő allotrópok, azaz a c-BN és h-BN közül melyik a stabilabb standard körülmények között. Az előbbi egy sűrű fázisú az sp^3 hibridizált B–N kötések miatt, míg az utóbbi egy kis sűrűségű fázis sp^2 hibridizált kötésekkel. Az 1990-es évek elejéig a h-BN-et termodinamikailag stabilabbnak vélték, mivel a BN szintézisek során legtöbbször ez képződött. Viszont a későbbi mérések és elemzések alapján ennek az ellenkezője igazolódott [102], és ezeket az eredményeket a legtöbb DFT számításon alapuló tanulmány is igazolta [103,104].

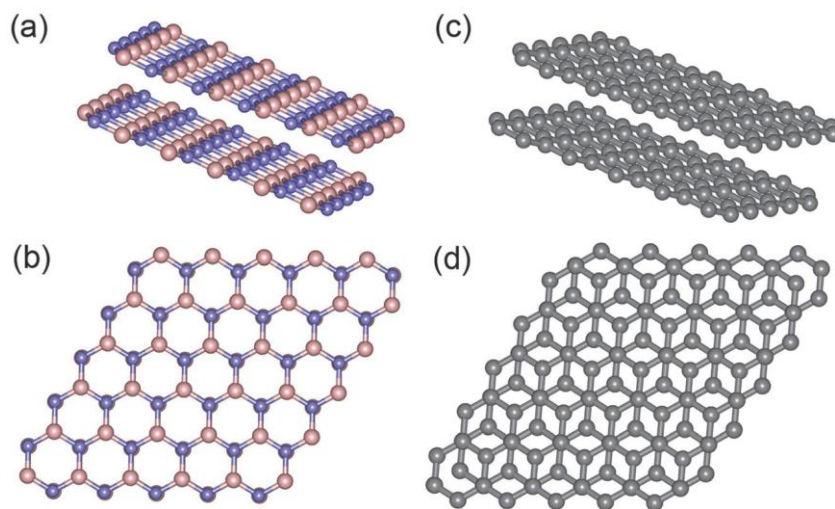
A grafén 2004-es [105] felfedezése és az ezzel kapcsolatos későbbi vizsgálatok által inspirálva hamarosan újra nagy figyelem vetült a stabil 2D bór-nitridre is [106]. Alig néhány

hónappal a 2D BN filmek újbóli felfedezése után, már annak az úgynevezett „nanomesh” módosulatáról érkeztek hírek [107], és egy évvel később pedig a hordozómentes BN pelyheket tudtak lehámozni h-BN kristályokról [108]. Napjainkban a BN nanostruktúrák a nem szén alapú nanoszerkezetek egyik legígéretesebb csoportját képezik. A továbbiakban elsősorban a monoréteges 2D struktúrák szintézis módszereit és tulajdonságait fogom részletesebben tárgyalni.

Egy h-BN réteget ugyanúgy kell elképzelnünk, mint egy grafén réteget, azzal a lényeges különbséggel, hogy a szénatomok helyére váltakozva B és N atomokat helyettesítünk. Hasonlóan a grafénhez, a h-BN rétegekben az atomok erős kovalens kötéssel kapcsolódnak, míg a rétegeket gyenge van der Waals erők kötik össze. A kristálytani paramétereik alapján a grafén és a h-BN majdnem teljesen megegyezik (ld. **1. táblázat**) [94].

Anyag neve	Kristály szerkezet	A legközelebbi szomszédos atomok távolsága (nm)	Rács állandók (nm)	A rétegek közti távolság (nm)
h-BN	hexagonális	0,144	a: 0,250 c: 0,666	0,333
Grafit	hexagonális	0,142	a: 0,246 c: 0,670	0,335

1. táblázat: A h-BN és a grafit kristálytani adatai [94].



4. ábra: A h-BN rétegek (a és b) és a grafit rétegek (c és d) szerkezeti modelljei, ami a két anyag rétegeinek egymásra épülésének különbségeit mutatja be [94].

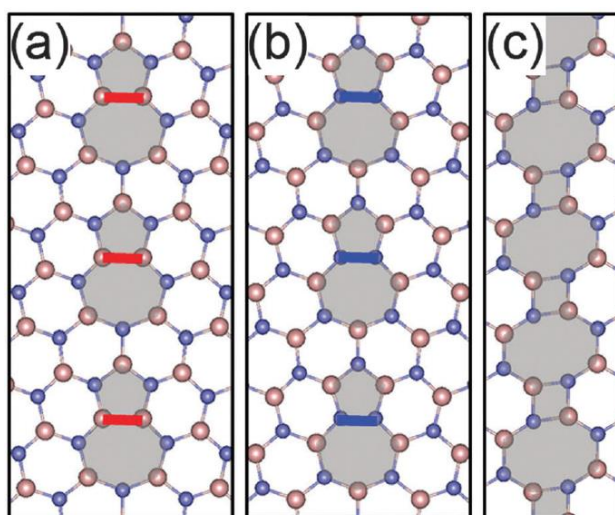
A grafén monorétegekkel ellentétben hasonló BN morfológia nehezen megfigyelhető köszönhetően annak, hogy a hexagonális bór-nitrid rétegek egészen egyedi módon épülnek egymásra. A h-BN szomszédos rétegeiben a hatszögek egymás fölött helyezkednek el, azaz a B és N atomok a c tengely mentén váltakozva követik egymást („AA’ stacking”). Míg a grafitban a grafén rétegek félhatszöggel el vannak tolódva („AB stacking”), azaz egy grafén réteg fölött a következő úgy helyezkedik el, hogy annak az egyes atomjai az alatta lévő hatszögeinek középpontjába helyezkedjen el (**4. ábra**) [109].

A hexagonális bór-nitridnek ez a sajátos tulajdonsága a B és N atomok közti elektronegativitás különbségnek a következménye, azaz a BN rétegekben a bór atomok részlegesen pozitív, míg a nitrogén atomok részlegesen negatív töltésűek. A részleges töltés eltolódások eredményeként az egymásra épülő BN rétegeket a közöttük kialakuló erős kölcsönhatások kötik össze. A rétegek közti kölcsönhatások erősségét kiválóan szemlélteti az, hogy a multirétegek kialakulásával a rácshibák, mint az energetikailag kedvezőtlen B–B és N–N kötésekkel rendelkező rétegek is stabilizálódnak [110].

Bár az elméleti számítások alapján a nanoanyagoknak számtalan kiváló tulajdonsága ismert, mindazonáltal ezek elsősorban a tökéletes szerkezetű anyagokra érvényesek. Viszont valós szintézis körülmények között szinte lehetetlen tökéletes struktúrákat előállítani. A valós nanoanyagokra minden esetben jellemzőek a folytonossági hibák, vakanciák, adatomok, stb., amelyek jelentősen képesek megváltoztatni az adott anyag elektromos tulajdonságait és reaktivitását. Például az sp^2 -es szén allotrópok gyakori szerkezeti tökéletlensége az úgynevezett Stone-Wales hiba, amely a grafén hattagú gyűrűinek öt- és héttagú gyűrűkké való újra rendeződését jelenti, ami a C–C kötések 90° -os elfordulásának az eredménye. A Stone-Wales hibák sűrűsége egy adott szerkezetben általában nem jelentős, mivel a C–C kötések elfordulása nagy energiát igényel (néhány eV) [111]. Ehhez hasonló Stone-Wales hibák termodinamikailag nem kedvezményezettek a h-BN rétegekben, mert ezek kialakulásának egyik feltétele a homoatomos kötések kialakulása. Mindenesetre az elméleti számítások az sugallják, hogy ilyen hibák képesek stabilizálódni, amennyiben a hiba közelében torzul a nanostruktúra vagy az öt- és héttagú gyűrűk helyett négy- és nyolctagúak jönnek létre [112].

Egy másik szerkezeti tökéletlenség, ami befolyásolhatja a 2D anyagok tulajdonságait, azok a szemcsehatárok, vagyis azok illeszkedésével létre jövő hibák. Nemrégiben jelentős előrelépések történtek a szemcsehatárok szerkezetének és azoknak a grafén és h-BN monorétegek tulajdonságaira gyakorolt hatásainak felderítésében [113,114]. A grafén esetében az eltolódásból eredő rácshiba energiáját a rugalmas deformáció határozza meg,

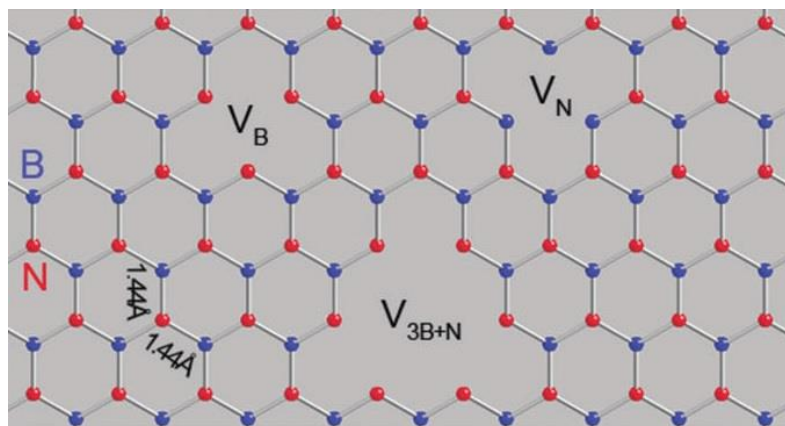
ami az 5-7 tagú gyűrű párokkal eredményezi a legkisebb deformációs energiát (szemben más sokszög párokkal). Viszont a h-BN esetében a szemcsehatáron kialakuló rácshibák energiáját nemcsak a folytonosság deformitása határozza meg, hanem az a tény is, hogy ebben az anyagban a heteroatomos kötések jelentősen nagyobb stabilitással bírnak, mint a homoatomos kötések. Azaz az 5-7 tagú gyűrűpároknak hiába kisebb a deformációs energiája, ha azokban elkerülhetetlenek a homoatomos kötések. Hasonlóan a 4-8 tagú gyűrűpárok mentesek a homoatomos kötésektől, viszont jelentős deformációs energiát hordoznak. A deformációk és a kémiai kötések egyensúlyát feltárni hivatott számítások alapján azt a következtetést lehet levonni, hogy a szemcsehatárokon kialakuló szerkezetek jellege a szemcsék közti szögtől függ. Ezek alapján három stabil szemcsehatár alakulhat ki: poláris (bórban vagy nitrogénben gazdag) 5-7 párokkal vagy nempoláris 4-8 párokkal (**5. ábra**). A poláris szemcse határok töltést hordoznak, a bórban gazdag részeken pozitívat, míg a nitrogénben gazdag részeken negatívát; és így a tökéletes h-BN-hez képest alacsonyabb tiltott sáv szélességet eredményeznek, szemben a grafén szemcsehatárokkal, ahol ezek a hibák csökkentik a vezetőképességet [113]. A kísérleti megfigyelések alapján a BN nanocsövek 4-8 párokat tartalmaznak [115], míg a HRTEM-es vizsgálatok 5-7 párok jelenlétét mutatták a h-BN monorétegek határán [114].



5. ábra: A h-BN szemcsehatárok atommodelljei: (a) poláris, nitrogénben gazdag 5-7 gyűrűpárok; (b) poláris, bórban gazdag 5-7 gyűrűpárok; (c) nempoláris 4-8 gyűrűpárok [113].

Egy és két atomi réteg vastag h-BN-en ponthibákat is létre lehet hozni elektron besugárással vagy ionmaratással [116,117]. Az így képzett vakanciák a mikroszkópos

képeken, monoréteg esetén, egy irányba mutató háromszögekként jelennek meg. A HR-TEM képek alaposabb vizsgálata után azt találták, hogy ezek a hibahelyek bór vakanciák (**6. ábra**) [116] a legkülső BN rétegben. A kettős rétegek esetében viszont, bár jelentősen kisebb számban, de megjelennek 180° -kal elfordult háromszögek is, amelyek nitrogén vakanciák [117], ami az AA' rétegződés következménye.



6. ábra: A h-BN monorétegben létrehozható vakanciák modellje [116]

A 2D bórnitrid nanostruktúrák szintézis módszereinek többsége rendkívül hasonló a jól ismert grafén lemezek és szalagok szintéziséhez („top-down, bottom-up”). Napjainkban már számos szintézis módszer ismert a 2D BN nanoszerkezetek előállítására, mint például a mechanikai és kémiai exfoliáció, szilárdfázisú és szubsztitúciós reakciók, CVD, nagyenergiájú elektron besugárzás és a BN nanocsövek felhasítása. Azonban a termékek jelenlegi hozama nem éri el a nagy mennyiségű előállításához szükséges szintet, ami további vizsgálatokat tesz szükségessé, különösen a BN nanoszalagok esetében. A következő évtized(ek) komoly kihívása lesz, olyan szintézis módszereket találni, amelyek biztosítani képesek azokat a piaci elvárásokat, hogy ezeket a 2D BN nanoanyagokat kontrollált méretben, élszerkezettel és rétegszámmal lehessen szintetizálni.

A hexagonális bórnitrid bottom-up szintézis módszerei közül a kémiai gőzleválasztás (CVD) a legelterjedtebb, viszont léteznek szilárdfázisú és szubsztitúciós reakciók is az előállításukra. Az epitaxiális bórnitrid szintézisében évtizedek óta alkalmaznak depozíciós technikákat. Az ammónia (NH_3) és bórtriklorid (BCl_3) 1450 és 2300°C között történő dekompozíciójával és reakciójával létrehozható BN bevonatokról szóló szabadalmat 1964-ben fogadták el [118]. Egy másik korai eljárás során NH_3 és diborán (B_2H_6) voltak a prekursorok a BN vékonyrétegek depozíciója során, ahol szubsztrátként szilíciumot, tantálat, molibdént és germániumot is alkalmaztak $600\text{-}1000^\circ\text{C}$

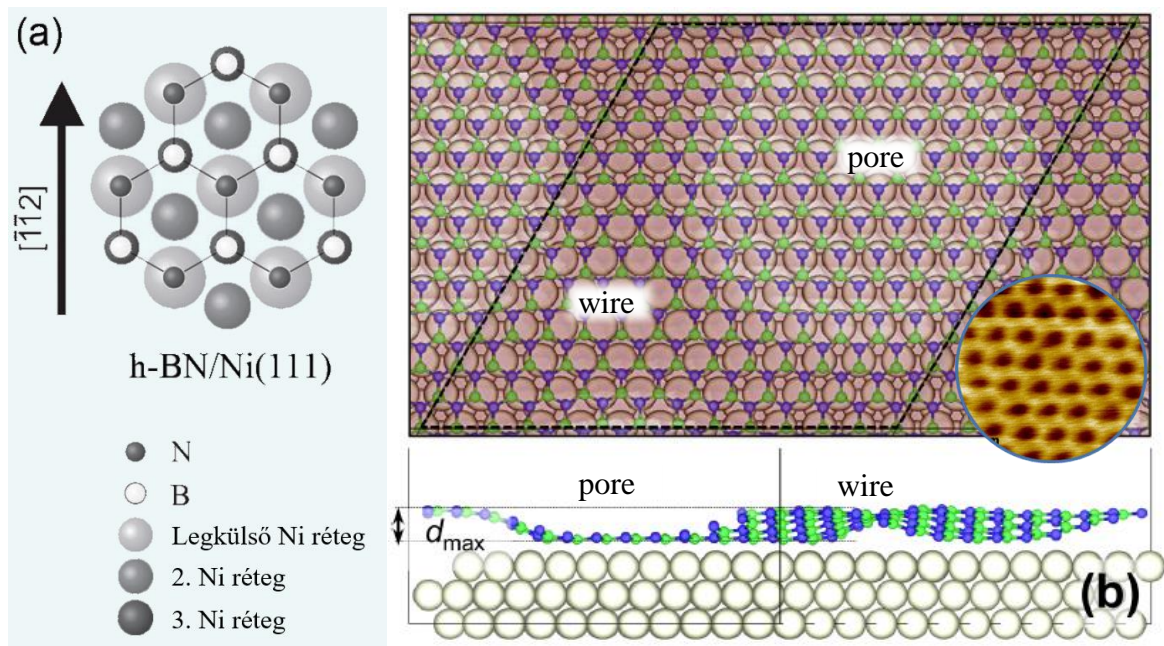
hőmérséklet tartományban [119]. Napjainkban több különböző prekuzort, illetve prekuzor elegyet használnak h-BN vékonyrétegek szintéziséhez, mint például BF_3+NH_3 , BCl_3+NH_3 , $\text{B}_2\text{H}_6+\text{NH}_3$ vagy egymolekulás prekuzorokat, mint a bórazin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$), triklór-bórazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) vagy hexaklór-bórazin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$) [120–122].

Hexagonális bórnitrid monoréteget először 1990-ben állítottak elő Pt(111) és Ru(0001) felületeken bórazin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) adszorpciójával és dekompozíciójával [106], és ugyanezt a prekuzort számos későbbi tanulmányban is használták, mint ahogy mi is ezt az anyagok alkalmazzuk a h-BN szintéziséhez. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ egy benzollal analóg szerkezetű molekula, amelyben a C atomokat B és N atomok helyettesítik váltakozva. Mivel nem szükséges két vagy több gáz reakciója (BF_3+NH_3 [122] vagy $\text{B}_2\text{H}_6+\text{NH}_3$ [123]) a réteges BN szintéziséhez, ezért a bórazin 1000 K történő teljes dehidrogénezését javasolták új szintézis módszernek. Ennek során az tapasztalták, hogy az egyrétegű h-BN eltérő morfológiát mutat a Pt és a Ru felületeken az azok között kialakuló kötések miatt [106].

A h-BN nanorétegek relatíve könnyen szintetizálhatók hexagonális szimmetriájú fém egykristály felületeken [106,107,124–129], de akár négyszögletes szimmetriájúakon, mint például Pd(110) [130], vagy bcc(110) felületeken [94,131]. A h-BN morfológiáját a nitrid és a fém rácsállandó eltérése és a köztük fellépő kölcsönhatás erőssége határozza meg. A kölcsönhatás a bór-nitrid és a rézcsoport fémek (Cu, Ag, Au) között gyenge, így – hiába nagy a két réteg rácsállandó különbsége – ezeken a felületeken planáris h-BN monoréteg alakul ki [128,132]. Egy tanulmány, amelyben BN rétegeket növesztettek és jellemeztek a Cu(111) felületen, megerősítette, hogy különféle moiré mintázatok (a BN domének egy szögperces elfordulásainak eredményeként) határfelületi elektronállapot sávok kialakulásával vannak jelen ebben a rendszerben, ami a réz és a h-BN monoréteg közötti gyenge kötésnek köszönhető. Ennek eredményeként a tömbi h-BN-re jellemző szigetelő tulajdonság az atomi rétegben is megmarad [128]. Hasonlóan planáris h-BN film képződik a Ni(111) felületén [133,134], annak ellenére, hogy a film és a felület közti kölcsönhatás erős. Ekkor a N atomok on top pozícióban vannak a nikkell atomokon, míg a B atomok a fémrács hármass üregei felett helyezkednek el (**7 (a) ábra**).

A Ni(111) felületen megfigyelhető sík h-BN struktúrát a két felület rácsállandójának közel azonos nagysága eredményezi. Viszont ez a csekély eltérés is okoz némi korrugációt a felületen, azaz a B atomok síkja valamivel közelebb helyezkedik el a fém külső síkjához, mint a N atomok síkja, amelynek következtében a h-BN film enyhén összenyomódik. Ezzel szemben erős korrugáció figyelhető meg a Rh(111) [107] és a Ru(0001) [124] felületeken. A h-BN/Pt(111) [135], Pd(111) [129] és Pd(110) [130] felületeknél az STM képek mutattak

néhány moiré mintázatot. Azonban a Rh(111) [107], Ru(0001) [124], Fe(110) [131] és Mo(110) [136] rendszerek esetében jól rendezett nanostruktúrákat figyeltek meg.



7. ábra: A h-BN illeszkedési (a) Ni(111) [137]és (b) Rh(111)[2] felületeken. A wire távolsága (d_{max}) a ródium felülettől $\sim 1,9 \text{ \AA}$, ami STM-mel $\sim 0,8 \text{ \AA}$ -nek látszik ((b) betétkép)

Ahhoz, hogy kiváló minőségű 2D BN réteget hozzunk létre az átmeneti fém szubsztrátokon minimális számú domén határral, alacsony nyomású prekursor szükséges [138]. A bórazinból Ru(0001) felületen CVD módszerrel növesztett BN kezdetben alacsony sűrűségben elhelyezkedő nukleációs göcöket képez, amelyek a szintézis előrehaladásával makroszkopikus méretéig növekszenek. A makroszkopikus domének végül összeolvadva teljesen lefedik a felületet [138]. Amikor az atomi tisztaságú Rh(111) felületre $800 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ gőzt választottak le ultranagy vákuumban, majd szobahőmérsékletre hűtötték, akkor egy speciális nanostruktúra alakult ki, amelyet „BN nanomesh”-nek neveztek el [107]. Az így előállított film STM vizsgálatára jól rendezett nanoszerkezetet mutatott, $\sim 3 \text{ nm}$ periodicitással (**7 (b) ábra**). Ekkor azt feltételezték, hogy a lyukak kialakulását a BN film és a Rh szubsztrát rácsállandóinak eltérése okozza. A BN nanomesh-t (nanohálót) később Ru(0001) felületen is létrehozták azonos eljárással, és az így képződött nanoszerkezet sok szempontból azonos volt a Rh-on szintetizálttal, mint a 2 nm átmérőjű nyílások vagy azok $0,1 \text{ nm}$ -es mélysége [124]. A későbbi vizsgálatok kimutatták, hogy a Rh(111) felületen lévő BN nanoháló egyetlen, folytonos, de korrugált monoréteg. A

2 nm-es pórusok olyan régiói a rétegnek, amelyek erősen kötődnek az alatta lévő fémhez, míg a háló „wire” részeinek szabályos hatszöges hálózata, olyan területei a rétegnek, amelyek gyengébben kötődnek a Rh felülethez.

Az elméleti és kísérleti eredményekkel igazolták, hogy a h-BN/Rh(111) rendszerben a h-BN „13 a 12-n” geometriával (a h-BN 13×13 szupercellája a Rh(111) 12×12-es szupercellájának tetején) erősen korrugálódott monoréteget képez [139,140]. A h-BN hasonló módon kötődik a Rh(111) felülethez, mint a Ni(111) felülethez (N on top, B hármas üregekben). A korrugáció amiatt alakul ki ezen a felületen, mert az erős kölcsönhatás a két réteg között, valamint azok rácsállandóbeli eltérése nem teszi lehetővé, hogy minden nitrogén és bór atom az energetikailag kedvezményezett pozícióba kerüljön a fém felületen. Ezért ahol a h-BN atomjainak felületi elhelyezkedése energetikailag nem kedvezményezett, ott azok eltávolodnak a felülettől, így hozva létre a nanomesh wire régióit. A h-BN/Ru(0001) rendszerben viszont egy „14 a 13-n” szerkezetben stabilizálódik a h-BN, mert a Ru felület rácsállandója nagyobb, mint a Rh felületé [141].

A tömbi h-BN hosszú ideje áll az érdeklődés középpontjában köszönhetően alacsony sűrűségének, magas hővezető képességének, elektromos szigetelő voltának, az oxidációval szembeni ellenálló képességének, a kémiai inertségének és alacsony súrlódási együtthatójának. A 2D BN nanostruktúrák ezen előnyös tulajdonságok egyedi kombinációjával rendelkeznek, ami különböző alkalmazhatóságukat segíti elő [142]. A grafén szigetelő hordozóiként való felhasználása elektronikai eszközökben a legígéretesebb alkalmazásuk ezeknek a 2D anyagoknak. Ezenfelül a BN nanoszerkezetek felhasználhatók multifunkcionális kompozit töltőanyagként, termikusan stabil katalizátor és szenzor hordozóként, rendkívül tartós téremitterekként, kémiai inerte szuperhidrofób filmekként, stb. [112].

A BN nanostruktúrákat általánosságban széles tiltott sávú (5,0-6,0 eV) félvezetőknek tekinthetjük. A BN nanocsövek és nanolemezek elektromos tulajdonságainak elméleti elemzése arra enged következtetni, hogy ezen anyagok tiltott sáv szélessége független azok atomi szerkezetétől [143]. A 2010-es évek elején alkalmaztak először BN-t, mint szigetelőt grafénes eszközökben [144]. Mivel a BN kémiai és termikusan stabil, mentes a szabad kötésektől és a felületi töltés felhalmozódására alkalmas hibáktól, a BN-n lévő grafén durvasága és fluktuációja két nagyságrenddel alacsonyabb, mint a SiO₂-n lévőké, ami jobb töltés mobilitást, magasabb teljesítményű tervezérlésű tranzisztort és megnövekedett kémiai stabilitást eredményez [144,145].

A 2D BN nanoanyagok széles tiltott sávjának csökkentése érdekében egy harmadik elemet integrálhatunk azok szerkezetébe. Figyelembe véve a BN és a grafén hasonló rácsparamétereit és kristályszerkezetét, a szén hozzáadás nem fogja számottevően rontani a BN struktúrák szerkezeti stabilitását. Épp ezért intenzíven kutatták a B-C-N terner rendszereket, mivel így lehetőség nyílhat a grafén félfémes tulajdonságainak kombinálására a BN szigetelő tulajdonságaival [146]. A bór-karbonitrid ($B_xC_yN_z$) nanoszerkezetek különösen vonzóak elektromos és lumineszcens készülékekben való alkalmazásokban, mivel félvezetők és változtatható tiltott sáv szélességgel szintetizálhatók [147]. A tiszta BN nanoszalagok és nanolemezek sáv szélességeinek kísérletileg meghatározott nagysága $\sim 5,3$ eV [148] és $\sim 5,7$ eV [146,147], míg a C beépülése a BN-mátrixba BN-C hibridizált nanoszerkezeteket eredményez, sokkal kisebb tiltott sávval [146,147,149].

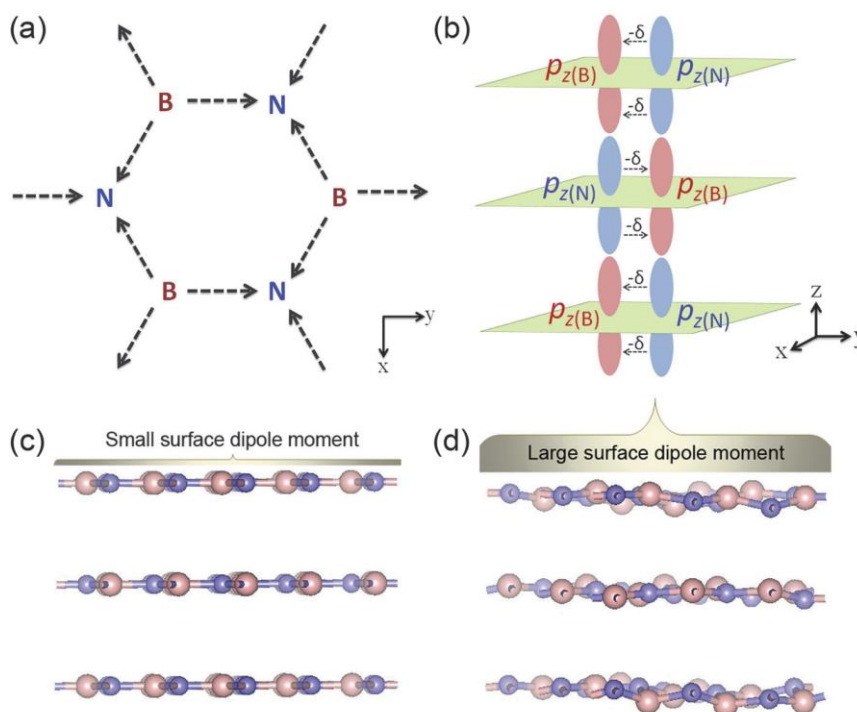
A molekulapálya elmélet alapján három hibridizált sp^2 -pálya létezik, mind a bórra, mind a nitrogénre, a 2s és két 2p pálya ($2p_x$ és $2p_y$) kombinációjából. Ezek a σ -kötések minden atom körül kialakulnak. A B és N eltérő elektronegativitása miatt az sp^2 - σ kötések mentén a töltések eltolódnak (**8 (a) ábra**), ami poláris B–N kötések eredményez [150].

A hatszögös szimmetria miatt a felület teljes dipól momentuma az x és y irányokban zérus. Másfelől egy nem hibridizált p_z atomi pálya marad minden komponensen, amelyek merőlegesek a három sp^2 -pálya síkjára. Feltételezhető, hogy a N-ben két ellentétes spinű elektron van a $p_{z(N)}$ -pályán, míg a $p_{z(B)}$ üres marad. Így a két $p_{z(N)}$ elektron részben elérhető π -kötéshez az elektronok részleges átadásával a $p_{z(N)}$ -ről a $p_{z(B)}$ -ra. Ez a jelenség nem képes ellensúlyozni az sp^2 - σ kötések mentén a bórtól a N felé tolódott töltéseket, viszont a többrétegű BN-ben az egymást követő rétegek között egy véges kölcsönhatást okoz a p_z pályákon keresztül [151] (**8 (b) ábra**).

Az elméleti eredmények azt mutatják, hogy mivel a legfelső BN réteg felső p_z -pályái nincsenek kölcsönhatásban más p_z -pályákkal, korlátozott mértékben létezhet dipólus momentum a z-irányban, a BN atomsíkjára normális helyzetben (**8 (c) ábra**). Ha azonban a felület meggyűrődött, akkor a felszínen lévő dipól momentumok jelentősen növekedhetnek a B–N kötések hozzájárulása miatt, amelyek így már nem párhuzamosak az xy síkkal. A σ -kötésekhez rendelhető dipól momentum z-irányú komponensei fokozhatják a felület eredő dipól momentumát [151].

A BN nanolemezek egyedülálló szubsztrátként alkalmazhatók katalizátorokban és szenzorokban. Általánosan elfogadott vélemény, hogy a hibahely mentes BN felületek inert hordozóul szolgálhatnak fém részecskének. A monodiszperz Pt és Au nanorészecskékkel végzett kísérleti vizsgálatok is azt mutatják, hogy az Au/BN és Pt/BN különböző katalitikus

reakciókban lehetnek hatékonyak [152]. A BN nanoszerkezetek különösen ellenállóak a termikus oxidációval szemben, amely lehetővé teszi azt, hogy ezeket a nanostruktúrákat olyan szenzorokban alkalmazzák, amelyeknél rövid idejű, magas hőmérsékletű oxidációval lehet csak eltávolítani a visszamaradt analit molekulákat [153].



8. ábra: (a) Töltésselődások az sp^2 - σ kötések mentén BN-ben. (b) a nitrogén $p_z(N)$ elektronpár és a bór $p_z(B)$ korlátozott átfedése (részben elérhető a π -kötéshez). (c) korlátozott felületi dipólus momentumok atomosan sík BN lapokban. (d) megnövekedett felületi dipólus momentumok a szimulált meggyűrődött BN lapokban [151].

A fém depositok növekedését és interkalációját szintén intenzíven vizsgálták mind a bór-nitrid, mind a grafén hordozókon [2,126,154–160]. A különböző fémek szobahőmérsékletű deposíciója többnyire 3D nanorészecskéket eredményez, mint például a Co a h-BN/Ni(111)-en [154], a Co a h-BN/Rh(111)-en [126], a Mn a grafén/Rh(111)-en és a h-BN/Rh(111)-en [160] és az Au a h-BN/Rh(111)-en esetében, ahol a klaszterek meglehetősen nagyok (több, mint kb. 30 atom/klaszter) [2,155]. A h-BN/Rh(111)-en lévő egyetlen Au adatomra elvégzett DFT számítások alapján az Au kölcsönhatása a nanoháló wire régióival gyenge (hasonlóan a tömbi h-BN-hez), viszont – a Rh hordozó hatása miatt – a pore régiókban sokkal erősebben kötődik, különösen a B atomokon. Továbbá ebben a pozícióban az Au atomok negatívan töltöttek [158]. Hasonló módon a nanohálón adszorbeált Au klaszterekre elvégzett számítások alapján az Au-nak extra negatív töltése van, de a töltés

nagysága egyetlen arany atomra vetítve kisebb [2,159]. Kísérletileg igazolt tény, hogy a nanoháló felületén a fémklaszterek a pórusokban vagy a pórusok szélein stabilizálódnak. Érdekes, hogy több kétdimenziós arany nanorészecske is kialakul a h-BN/Ru(0001) [156] és a grafén/Ru(0001) felületeken, ahol a moiré mintázat az arany lemezeken is detektálható volt [157]. Ha a h-BN/Ni(111) felületre történő Co deposíció során a hordozó hőmérsékletét 440 K-re emelték, az a megtapadási együttható jelentős csökkenését eredményezte [154].

A hozzáadott fém interkalációja magasabb hőmérsékleteken egy másik gyakran vizsgált folyamat. Ez a jelenség igen jelentős volt, ha 450 K-en deponáltak Co-ot a h-BN/Ni(111)-re [154] és ha Mn depozitokat fűtöttek fel ~650 K-re a h-BN/Rh(111)-en [160], mindkét esetben megfigyelhető volt egy 3D \rightarrow 2D átmenet. Kis mennyiségű Au felfűtése a h-BN/Ru(0001)-en többnyire a klaszterek agglomerizációjához és párolgásához vezetett, míg nagyobb kezdeti borítottságoknál ($> 0,5$ ML) az interkaláció és a részleges felületi ötvöződés a domináns folyamat. 1 ML Au 1050 K-es hevítés után a h-BN/Ru(0001) felületen még megfigyelhető a nanoháló szerkezete, bár a rendezettsége már nem teljes [156]. A h-BN és az arany közti gyenge kölcsönhatás miatt, a Ni(111)-en szintetizált h-BN monoréteg alá interkalálódott Au egy kvázi hordozó nélküli bór-nitridet eredményez [161].

A kétdimenziós bór-nitrid szerkezetileg közel azonos a grafénnel, de mégis sajátos tulajdonságokkal rendelkezik, ezért talán nem túlzás kijelenteni, hogy mint a 2D kristályok és heterostrukturák családjának tagja, a BN filmeknek jó esélyük van a világgiazi sikerre a nem is olyan távoli jövőben.

3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A felületérzékeny vizsgálati módszerek jelentős fejlődésen mentek keresztül a XX. század elején felfedezett diffrakciós és spektroszkópiai módszerek kidolgozása óta. A fejlődés két fontos területe a gerjesztő források és a detektálható jel feldolgozásában körvonalazódik. A gerjesztő források tekintetében az elmúlt száz esztendőben a röntgensövektől eljutott a tudomány a 4. generációs szinkrotron forrásokig (Free Electron Lasers; FEL). Az ionforrások esetében pedig egyre hatékonyabb az ionok generálása, valamint azok energiája is egyre szűkebb tartományba esik. A vizsgált felületekről érkező információ csomagok (elektronok, ionok stb.) analizálása (kinetikus energia szerinti szeparálása), valamint azok detektálása is jelentősen fejlődött. Köszönhetően az ezeket a rendszereket vezérlő elektronikák és az elkészítésükhöz felhasznált technikák egyre kifinomultabbá válásának.

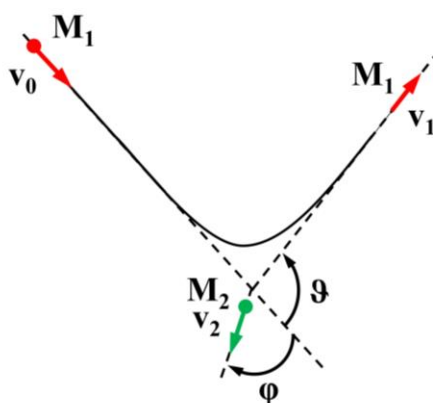
3.1. Kisenergiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS, ISS)

A kisenergiájú ionszórás spektroszkópia (Low Energy Ion Scattering {LEIS}, Ion Scattering Spectroscopy {ISS}) egy egyedülálló felületvizsgálati módszer, melynél a felületre ionokat bocsátunk, majd a rugalmasan visszaszórt ionokat energia szerint szétválasztva detektáljuk. A LEIS a felület legkülső atomi rétegéről ad kvalitatív és kvantitatív információt, amennyiben nemesgázionokat használunk. A felületek legkülső atomi rétegének összetétele az, ami a leginkább befolyásolja az anyag adhéziós, katalitikus, elektron emissziós és az adatok növekedését meghatározó tulajdonságait. Éppen ezért nem meglepő, hogy a kémiai és elektronikai iparban a kihívások jelentős hányada a felülethez köthető. Míg más felületi spektroszkópiai módszerekkel a külső néhány (jellemzően 3-5 vagy több) atomi rétegről kapunk egy átlagolt információt, addig LEIS-sel szinte kizárólag a legkülső atomokról [162]. Az ISS-t az teszi ennyire felületérzékeny technikává, hogy a felülettel ütköző ionok, habár a legkülső atomi rétegnél mélyebbre is eljutnak, onnan ionos formában már csak egy elenyésző részük képes távozni az alkalmazott nemesgázok nagyfokú neutralizációs hajlama miatt.

Napjainkban az ISS-t rutinszerűen használják vezetők és szigetelők, valamint egykristály és porózus felületek jellemzésére egyaránt. A technika nagy előnye, hogy az ionnyaláb paramétereinek (primer energia, ionfluxus, beesési szög) megfelelő beállításai mellett nem roncsolja a felületet. Természetesen, ha a mérések során mélységi információkat is szeretnénk kapni, akkor a beállítások megfelelő megválasztásával, a felület folyamatos

porlasztásával ez is könnyedén elérhető. Itt kell megemlítenem, hogy a LEIS hasznossága leginkább a vékonyrétegek vizsgálatában érhető tetten. A legjelentősebb és talán az egyetlen hátránya a LEIS-nek, hogy hasonlóan az elektronnyalábot használó technikákhoz, az alkalmazásához minimum nagyvákuum (10^{-5} - 10^{-7} mbar) körülményeket kell biztosítani.

A LEIS mérések során leggyakrabban nemesgáz ionokat (He^+ , Ne^+ , Ar^+) szoktak alkalmazni 0,5-10 keV energia tartományban. Bizonyos méréseknél előfordul, hogy a nemesgáz ionok helyett alkálifém ionokat (Li^+ , Na^+ , K^+) vagy hidrogén ionokat (H^+) [163,164] bocsátanak a vizsgálandó felületre. Az ionnyaláb beesési szögét (α , a felület normálisához viszonyítják) általában 60° -nál kisebb értékre állítják be. A felületről egy adott térszögben ($d\Omega$) visszaszórt ionokat (S^+) analizálják; a szórási szög (ϑ) a belépő ionok \mathbf{v}_0 vektora és a visszaszórt ionok \mathbf{v}_1 vektora által bezárt szög (leggyakrabban $\sim 140^\circ$) (9. ábra).



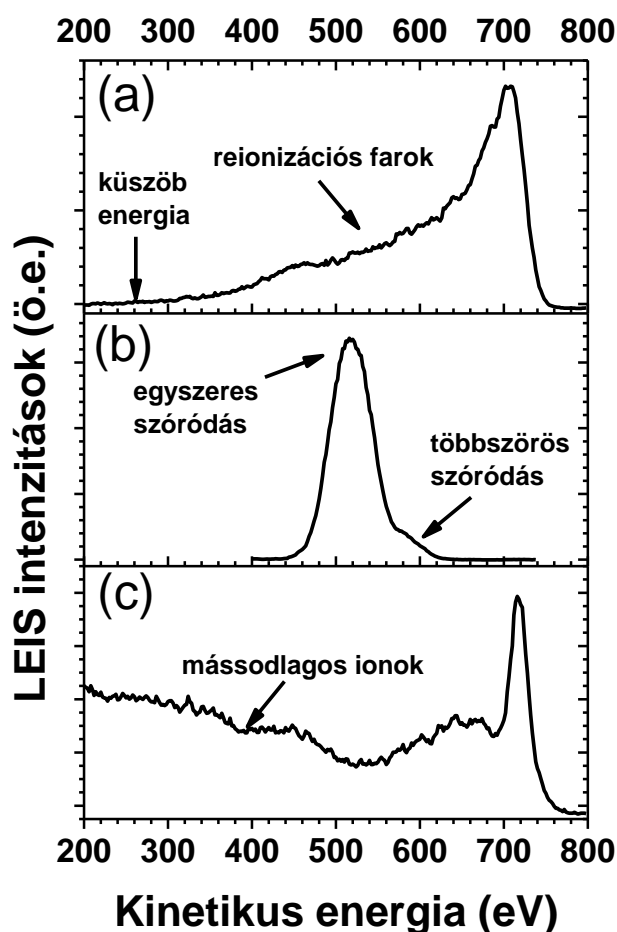
9. ábra: LEIS folyamat egy sematikus ábrázolása: \mathbf{M}_1 a lövedék ion, \mathbf{M}_2 a felületi atom tömege; \mathbf{v}_0 a lövedék ion ütközés előtti, \mathbf{v}_1 az ütközés utáni sebessége; \mathbf{v}_2 a felületi atom ütközés utáni sebessége. A ϑ és φ a lövedék ion és a felületi atom szórási szögei a \mathbf{v}_0 vektorhoz viszonyítva.

Az ISS folyamatok során az ionok szinte kizárólag rugalmas ütközéssel szóródnak a felületi atomokról [165]. Az E_0 kezdeti energiával rendelkező lövedék ionok $E_1 = K_p \cdot E_0$ energiával szóródnak a felületről, ahol a K_p (kinematikai faktor) az energia és impulzus megmaradás összefüggéseiből a következőképpen írható le:

$$(2) \quad K_p = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\cos \vartheta \pm \sqrt{q^2 - \sin^2 \vartheta}}{1+q} \right]^2 ;$$

itt $q = \frac{M_2}{M_1}$, E_0 és E_1 az M_1 tömegű ion kezdeti és ütközés utáni energiája. Vegyük észre, hogy a számlálóban a $\cos \vartheta - \sqrt{q^2 - \sin^2 \vartheta}$ csak abban az esetben ad valós megoldást, ha $1 \geq q \geq |\sin \vartheta|$, ami csak olyan szélsőséges esetekben fordul elő, mint a H atomok kimutatása

a felületen He^+ ionokkal. Az egyenletből látszik, hogy a kis szórési szögeknél, valamint nagy q értékeknél a hasonló tömegű felületi atomokról szóródott ionok jelei a spektrumban nehezebben különíthetők el. A felületi atomok tömeg szerinti megkülönböztethetőségét tovább nehezítheti a primer ionok széles energia eloszlása, az analizátor felbontó képessége, a felületi atomok termikus rezgései és az analizátor véges térszöge. A gyakorlatban a $q > 2$ értékek preferáltak, mivel $q < 2$ esetén a primer ionok energiavesztesége már jelentős és a neutralizációs folyamatok is előtérbe kerülnek, ezért a detektálható ionok mennyisége már nem minden esetben éri el a kimutatási határt.



10. ábra: A LEIS spektrumokban megjelenő a másodlagos folyamatokhoz köthető intenzitás hozzájárulások: (a) reionizációhoz rendelhető farok megjelenése Ce/Cu(111) rendszerben He^+ ISS spektrumban; (b) Ne^+ ionok többszörös szóródása a Rh(111) felületen; (c) a másodlagos ionokhoz rendelhető alapvonal emelkedés He^+ spektrumban.

A több ütközésben részt vevő, majd a felület mélyebb rétegéből visszaszóródó és újra ionizálódó ionok energiája $E_1 < E_f$ (E_f az analizátorba jutó ion energiája), ezek az ionok

okozzák a csúcsok alacsonyabb kinetikus energiák felé elnyúló farkok megjelenését a spektrumokban [166–168] (lásd: **10 (a) ábra**). A mért spektrum alakját további két gyakori jelenség befolyásolja, az egyik a kettős (többszörös) szóródás [169] (**10 (b) ábra**), valamint a felületről lebombázott másodlagos ionok (**10 (c) ábra**). A kettős szóródás során, a felületen már egyszer szóródott ion egy második felületi atomról is szóródva jut el az analizátorba. A második szóródás primer energiája az első ütközés utáni energiája a lövedék ionnak, tehát ebben az esetben $E_f = K_{p,2} * (K_{p,1} * E_0)$, ahol $K_{p,1}$ és $K_{p,2}$ az első és második szóródást jellemző kinematikai faktor (az egyes szórási eseményekre jellemző szórási szögekkel). A kettős szóródáshoz rendelhető csúcskomponens minden esetben az egyszeres szóródás csúcskomponensénél magasabb kinetikus energiáknál jelenik meg a spektrumban. A másodlagos ionok hozzájárulása a spektrumhoz mindig az alacsony energiáknál megjelenő alapvonal emelkedésben érhető tetten. Analitikai információt a másodlagos ionokról a LEIS spektrum ezen tartományából szinte lehetetlen kinyerni, továbbá az alapvonal emelkedés miatt az ebbe a tartományba eső csúcsok detektálása és elemzése sem egyszerű feladat. Viszont amennyiben a másodlagos ionok alapján szeretnénk többet megtudni a felület összetételéről, akkor a direkt visszaszóródási spektroszkópiát (Direct Recoil Spectrometry {DRS}) érdemes alkalmazni. A DRS a kisenergiájú ionszórási spektroszkópia alapján fejlesztették ki, az eltérés a két technika között annyi, hogy a DRS mérésekhez sokkal nagyobb energiájú ionnyaláb szükséges, valamint a jobb hatáskeresztmetszet érdekében Ar^+ és Kr^+ ionokat alkalmaznak. Alapegyenlete a (2) egyenlet levezetéséhez hasonló megfontolások alapján a következő:

$$(3) \quad K_t = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4q * \cos^2 \varphi}{(1+q)^2}$$

itt E_2 a kiváltott felületi atom kinetikus energiája, φ a \mathbf{v}_0 és \mathbf{v}_2 vektorok által bezárt szög.

A következőkben a LEIS módszer kvantitatív alkalmazhatóságát elemezzük. Az m_i tömegű atomokról szóródott ionok ionhozamát (S_i) a következő egyenlet írja le:

$$(4) \quad S_i = \frac{I_p}{e} * t * \xi * R * \eta_i * N_i$$

ahol I_p a primer ionok áramerőssége, ' e ' az elemi töltés, ' t ' a minta vétel ideje, ξ a mérőrendszert jellemző faktor, amelynek része a detektor térszöge és hatásfoka, valamint az analizátor áteresztő képessége, R a felületi érdességet [170] és a szomszédos atomok árnyékoló képességét számításba vevő faktor, η_i az elemi érzékenységi faktor, N_i az m_i tömegű atomok felületi sűrűsége. A η_i a következő egyenlettel írható le:

$$(5) \quad \eta_i = P_i^+ * \frac{d\sigma_i}{d\Omega}$$

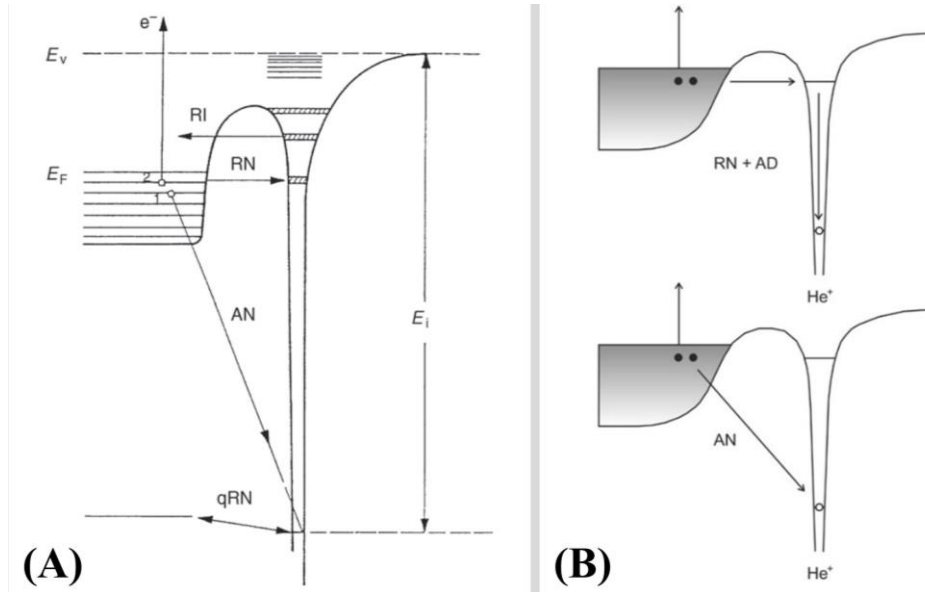
ahol $P_i^+ = S_i^+ / (S_i^+ + S_i^0)$ az m_i tömegű atomokra jellemző neutralizációs faktor és a $\frac{d\sigma_i}{d\Omega}$ ugyanezen atomokra vonatkozó differenciális hatáskeresztmetszet, ami kiszámítható egy adott szóródási potenciálra [165,171]. Mint ahogy az a (4) egyenletből is látható a detektort elérő ionok ionhozama (tulajdonképpen a mért jelintenzitás) számos paramétertől függ. Ezen paraméterek egy része szabadon változtatható a legtöbb rendszeren (\mathbf{I}_p és \mathbf{t}), néhány tényező korlátozottan módosítható, pl.: ξ . Viszont a (4) egyenlet legtöbb eleme kizárólag a mintára jellemző érték, pl.: \mathbf{R} , $\boldsymbol{\eta}_i$, \mathbf{N}_i ; ezen paramétereket független mérésekkel és/vagy referencia mintás kalibrációval tudjuk meghatározni vagy legalább megbecsülni.

A mintáról visszaszórt ionok mennyiségét a neutralizáció befolyásolja a legnagyobb mértékben. A semlegesítődésnek három fő típusát különböztethetjük meg: rezonáns [172], Auger [173] és ütközés indukált [163,171,174] neutralizáció. A rezonáns folyamat a felületi atom vezetési sávja és a lövedék ion gyengén kötött állapotai között jöhet létre, amennyiben a lövedék ion közvetlenül a felület előtt mozog. Ha a felületi atom vezetési sávjában lévő elektron alagúthatással átkerül a lövedék ionra, akkor rezonáns neutralizációról beszélünk, ellenkező irányú folyamatot rezonáns ionizációnak nevezünk. A rezonáns folyamat lejátszódhat a lövedék ion és a felületi atom atomtörzse között is, de ez a jelenség csak néhány, megfelelő elektron energia szintekkel rendelkező elem esetén fordulhat elő. Mivel rendkívül ritka az atomok és ionok elektron energia szintjei közti tökéletes egyezés, ezért ezt a folyamatot kvázirezonáns neutralizációnak is nevezik az irodalomban.

Az Auger neutralizációnak két fő altípusát különböztetjük meg: a direkt és a legerjesztéses Auger neutralizáció. A direkt Auger folyamat során a He^+ ion a felületi atom egyik elektronja által semlegesítődik, miközben egy másikat gerjeszt. A legerjesztéses Auger neutralizáció első lépése a metastabilis He^+ ion rezonáns semlegesítődése (amikor is az elektron szinglett állapotba kerül), majd a legerjesztés során a felszabaduló energia a felületi atom egy másik elektronját kiváltja (**11. ábra**).

Az ütközés indukált neutralizáció (CIN) kérdésének indirekt megközelítése könnyebbé teszi annak megértését, éppen ezért először, az irodalomban számos kísérleti bizonyítékkal igazolt, ütközés indukált (re)ionizációról (CIR) [163,171,174,175] kell néhány szót ejtenünk. A CIR folyamat során a felületi atomokkal ütköző semleges He atomok ionizálódnak, amikor a He 1s energia szintje átfed a felületi atomok szabad vegyérték szintjeivel. Az ütközés indukált reionizáció lejátszódásához két feltételnek kell minden esetben teljesülnie a LEIS mérések során, az egyik, hogy a lövedék ionok semlegesítődjenek, a másik, hogy a semleges állapotú He atomok egy kritikus távolságon (R_c) belül

megközelítsék a felületi atomokat. A He^0 és He^+ állapot görbéi a távolság függvényében ábrázolva az R_c távolságban keresztezik egymás, ezért a CIR és CIN folyamatok egymás mellettsége várható a neutralizáció túlsúlyával.



11. ábra: (A) Lehetséges elektronátmenetek a lövedék ion és a felületi atom ütközésekor [176]. (B) A direkt és indirekt Auger-átmenetek kiemelve [40] (RI: rezonáns ionizáció, RN: rezonáns neutralizáció, qRN: kvázi rezonáns neutralizáció, AN: Auger neutralizáció, AD: Auger legerjesztéses neutralizáció).

Természetesen ezek a neutralizációs folyamatok nem elkülönülve jelentkeznek, hanem a minta elektronszerkezeti tulajdonságaira jellemzően egymással párhuzamosan [177] – olykor egymással versengve – lépnek fel. Sőt a neutralizáció mértéke adott atomon a minta összetételének változásával változhat is, ez az úgynevezett mátrix effektus [178,179]. A mátrixhatás a LEIS-ben nem gyakori jelenség, viszont amennyiben kimutatható, az a kvantitatív analízist [171,180] mindenképpen megbonyolítja. Ha a vizsgált -- az egyszerűség kedvéért – kétkomponensű (**i** és **j**) felületünket jellemezhetjük Vegard törvényével, akkor a következő egyenlet alapján az **i** elemhez rendelhető jel intenzitása lineárisan fog csökkenni a **j** elem mennyiségének növelésével, amennyiben nincs mátrix effektus:

$$(6) \quad S_i = S_i^{ref} - S_j \frac{S_i^{ref}}{S_j^{ref}}$$

ahol S_i és S_j az **i** és **j** elemekhez rendelhető jel intenzitások (a 'ref' index az elemi tisztaságú egykomponensű mintákon mért intenzitás). Vegard törvénye [181] egy empirikus összefüggés, amely kapcsolatot teremt egy ötvözet két komponensének rácsállandója és az

ötvozet rácsállandója között (az összefüggés alapfeltétele, hogy a két tiszta komponensnek azonos kristályszerkezete legyen). Az ISS spektrumok mennyiségi analíziséhez leggyakrabban a referencia mintás kalibrációt [180,182] alkalmazzák, viszont ezen analitikai módszer használatánál elengedhetetlen az alkalmazhatóságának alapos mérlegelése.

A LEIS mérések során a primer ionok energiája 0,5 és 10 keV közötti tartományba esik, ezen energia értékeknél az ionáramot tipikusan 0,1 és 50 nA közötti értékekre állítják be. A minél jobb felbontás érdekében az ISS mérésekhez izotóp tiszta nemesgázokat kell használni. A kisenergiájú ionszórás spektroszkópiához csak néhány energia szétválasztó analizátor alkalmazható pl.: hengertükrös (CMA) [183], dupla toroid (DTA) [184], repülési idő (TOF) és a félgömb analizátor (HSA). A felsorolt analizátorok közül ISS mérésekhez a legalkalmasabb a DTA, annak ellenére, hogy a detektorjel kiolvasása és tárolása sokkal körülményesebb, mint más analizátoroknál. A visszaszórt ionok detektálásához a legtöbb LEIS készülék elektron sokszorozót használ, ez lehet channeltron vagy microchannel plate sokszorozó. A detektorok hatékonysága [185] viszont a becsapódó ionok bombázó hatása miatt idővel romlik, amit az elektron sokszorozóra adott potenciál növelésével kompenzálni lehet.

A LEIS spektrumokban az egyes elemekhez rendelhető csúcsok pozícióját a (2) egyenlet alapján könnyen meghatározhatjuk. Viszont a lövedék ionok kezdeti energiájának nagysága jelentősen befolyásolja azoknak a felülettel való rugalmatlan kölcsönhatásainak valószínűségét. Ezek a rugalmatlan kölcsönhatások az alacsonyabb energiák felé tolhatják el a csúcspozíciókat és ezen folyamatok hatására csúcs kiszélesedés is tapasztalható.

3.2. Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS)

Az XPS ma is használt elméletét és műszeres alapjait Kai Siegbahn és munkatársai fejlesztették ki az 1950-es és 1960-as években. Siegbahn-nak munkásságáért 1981-ben ítelték oda a fizikai Nobel-díjat [176]. Siegbahn-tól származik a röntgenfotoelektron-spektroszkópia korai elnevezése is (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, később Electron Spectroscopy for Chemical Applications), amelyet még napjainkban is használnak XPS helyett. Viszont az XPS technika kidolgozása óta újabb elektron spektroszkópiákat is fejlesztettek, amelyekre szintén igaz az ESCA kifejezés által sugallt fogalom. Ilyen spektroszkópia például az Auger-elektron-spektroszkópia (AES), a nagyfelbontású elektron energia veszteségi spektroszkópia (HREELS) és az ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS) is.

Az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásai közül a fényabszorpció játszik szerepet az XPS-ben, azon belül is az elektron emisszióval járó abszorpció. A fényelnyelés során a foton teljes energiáját az elektron veszi át, amelynek egy kvantált része az elektron kiváltására fordítódik, míg a maradék energia a kiváltott elektron mozgási energiáját fogja biztosítani. Ezt a folyamatot egyenletbe foglalva a következőképpen írhatjuk fel:

$$(7) \quad h\nu = E_B + E_K$$

ahol $h\nu$ a foton energiája, E_B és E_K a kiváltott elektron kötési és kinetikus energiája.

Az XPS mérések során a mintából kilépő elektronok mennyiségét detektáljuk, azokat kinetikus energiájuk szerint szeparálva. A fotoelektronok kinetikus energiájának mérésére háromféle módszer terjedt el széles körben: fékezéssel, síkkondenzátoros és a félgömb kondenzátoros analízis. A fékezéssel analízis során a detektor előtt egy lassító elektromos teret hoznak létre, amelyet fokozatosan növelve a fotoelektronok által generált áram, azok kinetikus energiái szerint fog csökkenni. Az így kapott görbe a fotoelektronok áramkarakterisztikája, amelynek deriváltja lesz a fotoelektronspektrum.

A (7) egyenlet alapján belátható, hogy éles csúcsokat csak abban az esetben kaphatunk, ha a besugárzó fotonok monokromatikusak. A karakterisztikus röntgensugárforrásból kilépő fotonok nem teljesen monokromatikusak. Viszont monokromatizálhatók, azt a nem elhanyagolható ténytet szem előtt tartva, hogy a monokromátorból kilépő nyaláb intenzitása az eredeti intenzitás alig 5-10%-ára csökken.

A nem monokromatikus sugárzás nem csak a karakterisztikus csúcsok kiszélesedését eredményezheti, hanem a spektrum alapvonalának megemelkedését is. Az XP spektrumok alapvonalát a sugárzás folytonosságán kívül további két jelentős folyamat tudja növelni.

Az egyik a kettős ionizáció, mely során egy röntgenfoton nem egy, hanem két elektront vált ki a következő egyenlet szerint:

$$(8) \quad h\nu = E_{B_1} + E_{B_2} + E_{K_1} + E_{K_2}$$

ahol E_{B_1} és E_{B_2} a két elektron kötési energiája, E_{K_1} és E_{K_2} a kiváltott elektronok kinetikus energiája. Mivel a foton energiája és az elektronok kötési energiája diszkrét érték, ezért az elektronok kinetikus energiáinak összege is az. Viszont a kiváltott elektronok kinetikus energiái külön-külön 0 és $E_{K_1} + E_{K_2}$ között tetszőleges értékeket vehetnek fel; az ebből a jelenségből származó spektrum hozzájárulást nevezik az irodalomban „shake-off” szatellitnek. A másik alapvonalat befolyásoló folyamat a szilárd fázisból kiváltott elektronok rugalmatlan ütközése a szilárd fázist alkotó atomokkal, ionokkal és molekulákkal még annak elhagyása előtt. Mivel a szilárd (és folyadék) fázisban az elektronok rugalmatlan ütközésének valószínűsége nagyon magas, ezért XPS mérésekhez legfeljebb a felületi atomokból kilépő elektronokat tudjuk detektálni. A fotoelektron spektroszkópiában a felületen nem a legkülső atomi réteg értendő, a fotoelektronok akár 40-50 atomi rétegen is át tudnak hatolni detektálható energia veszteség nélkül, ez kb. 8-10 nm-es vékonyréteget jelent.

Az XP spektrumokban az ionizációs csúcsok az alapvonalra ülnek fel. A röntgenfotoelektron-spektroszkópiában a kvalitatív analízis alapját a kémiai eltolódás adja. A kémiai eltolódás arról ad információt, hogy egy kiválasztott referencia állapothoz képest (optimális esetben ez az elemi állapot), mennyivel és milyen irányban változott az adott elemből kiváltott elektronok energiája. A kémiai eltolódás szemléltetésére a leggyakrabban a kén 2p elektronjaiból kapott spektrumokra szoktak hivatkozni [186]. A kén azért is alkalmas a kémiai eltolódás szemléltetésére, mert -2 és +6 között bármilyen oxidációs állapota elérhető.

A röntgenfotonok által gerjesztett atomok relaxációja során a felületről Auger-elektronok is kilépnek. Az Auger-elektronok képződése során egy magasabb héjon lévő elektron tölti be az alacsonyabb elektronhéjon létrejövő lyukat és az így felszabaduló energia kivált a magasabb héjról egy elektront. Az alacsonyabb energiájú héjon elektron nyalábbal és röntgenfotonokkal is képezhetünk elektronlyukakat, ezért jelennek meg az XP spektrumokban is az Auger-csúcsok. Ha a röntgenfoton által kiváltott elektronok kinetikus energiája megegyezik az atom relaxációja során emittált Auger-elektron kinetikus energiájával, akkor az megnehezíthetik a spektrumok kiértékelését. A fotoelektron csúcsok átfedését az Auger-csúcsokkal a gerjesztő fotonenergia változtatásával (pl. más anód

használatával) el lehet kerülni, mivel az Auger-csúcsok kinetikus energiája nem függ a gerjesztő forrástól.

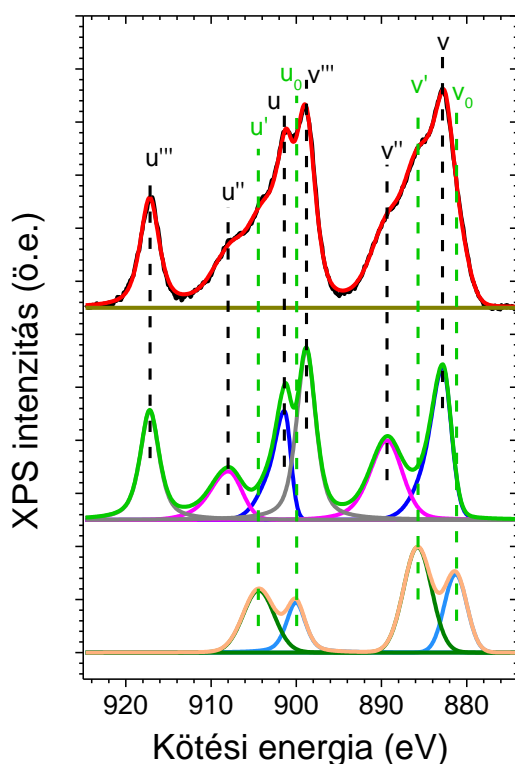
A p-, d- és f-pályákról kiváltott fotoelektronok mindig dublett csúcs megjelenését eredményezik az XP spektrumokban, mert a spin-pálya csatolás miatt kétféle végállapot van. A kezdetben teljesen betöltött, nullától eltérő mellékkvantumszámú atomtörzs alhéjból egy fotoelektron kiváltása után a visszamaradó párosítatlan elektron spinje $-1/2$ vagy $+1/2$ értékű lesz, ez kétféle belső kvantumszám (J) értéket jelent. Az adott J belső kvantumszámú állapotok a mágneses kvantumszámok alapján $2J + 1$ -szeresen degeneráltak és a degeneráció fokával arányos a kapott csúcs intenzitása. Ezért a p-pályák ionizációja során J értéke $1/2$ vagy $3/2$ lesz, és eszerint a csúcsok intenzitás aránya $1:2$. Hasonlóan a d-ionizáció esetében az intenzitásarány $2:3$, míg f-ionizációnál $3:4$. Minden esetben a kisebb belső kvantumszámú elektron kiváltásához kell a nagyobb energia, azaz a dublett nagyobb intenzitású csúcsa lesz mindig a nagyobb kinetikus energiánál. Az s-pályáról kiváltott elektronok csúcsai is felhasadhatnak, amennyiben az atom vagy molekula elektronjai közt van párosítatlan spinű. Ebben az esetben a két állapot a spinkvantumszámban különbözik és nem a belső kvantumszámban. Például az alap állapotában dublett NO vagy NO₂ bármelyik atomjának 1s csúcsa dublett, az ionizáció után a molekula állapota singlett vagy triplett, attól függően, hogy az eredetileg párosítatlan elektron és az 1s pályán visszamaradt elektron spinjei antiparallel vagy parallel állásúak.

A XP spektrumokban az ionizációs csúcsokat egyéb (úgynevezett szatellit) csúcsok is kísérhetik, amelyek különböző folyamatok eredményeznek. Röntgen-szatellitek akkor jönnek létre, amikor a sugárforrásban a röntgenfoton emisszióját kiváltó belső ionizáció nem semleges atomon, hanem egy már pozitív töltésű atomon történik meg. Az így képződött foton energiája eltér (általában nagyobb) a semleges atomból kiváltott foton energiájától. Az alumínium esetében meg szokás különböztetni a semleges és a már ionizált atomokról kiváltott K_{α} vonalakat, az Al⁰-nál $K_{\alpha_{1,2}}$ -vel szokás jelölni az 1486,27-1486,70 eV-os dublettet, míg az Al⁺ esetében a dublettet $K_{\alpha_{3,4}}$ -gyel jelöljük. A kristályos mintáknál megjelenik egy szatellit sorozat, az úgynevezett plazmon-szatellitek. Ezek az elektronok sűrűsödéséből és ritkulásából származó kollektív elektron-hullámokhoz rendelhetők. Jellemzőjük, hogy csökkenő intenzitással egymástól azonos távolságra lévő csúcs sorozatot alkotnak, a komponensek távolsága függ a kristály méretétől, valamint megkülönböztethetőek felületi- és tömbi-plazmon veszteségi csúcsok is. Az autoionizációs szatelliteket a röntgenforrás folytonos spektruma hozza létre egy belső elektronnak egy külső

pályára történő gerjesztésével. Ha ez a gerjesztő energia nagyobb, mint a gerjesztett állapot ionizációs energiája, akkor megtörténik az autoionizáció. Az így felszabaduló elektronok kinetikus energiája is független a sugárforrástól.

Az elektrongerjesztés (shake up) szatellitok akkor jelennek meg a spektrumban, amikor a fotoelektron kiváltásakor elektrongerjesztett ion marad vissza. Mivel a gerjesztett ion energiája nagyobb, mint az alapállapotú ionoké, ekkor kisebb kinetikus energiájú elektronok szabadulnak fel.

A relaxációs (shake-down) szatellitok azokban az ionos mintákban jelenhetnek meg, amelyekben a fotoelektron kiváltása után az ellenion elektronpályájáról képes betöltődni egy eredetileg betöltetlen elektronpálya, mert a törzselektron vakancia keltése után a valencia tartományban megváltoztathatja az egyes pályák energia szerinti sorrendjét. A cérium(III)- és cérium(IV)-oxidok spektrumaiban számos shake-down szatellit megfigyelhető (12. ábra).



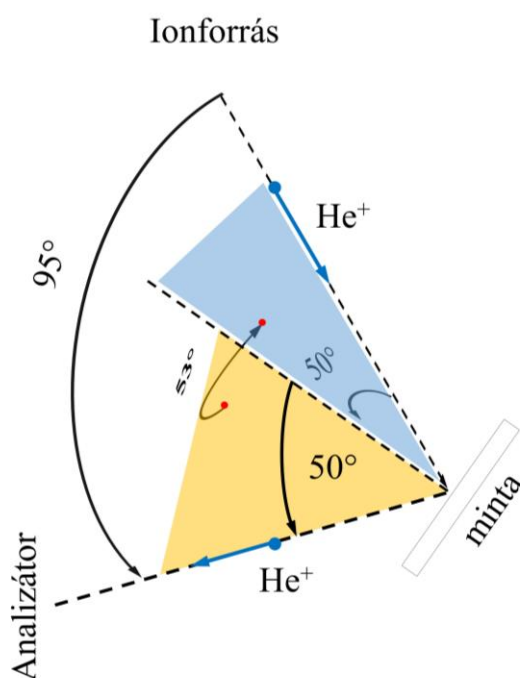
12. ábra: A CeO_x -ről felvett XP spektrum Ce 3d tartománya

A CeO_x cérium 3d tartományáról felvett spektrumban nem egy dublettet látunk, hanem ötöt, amelyekből egy-egy dublett rendelhető a Ce_2O_3 -hoz és a CeO_2 -hoz, valamint egy pár shake-down szatellit a cérium(III)- és két pár a cérium(IV)-oxidhoz. Ennek magyarázatához a továbbiakban a $3d_{3/2}$ -hez tartozó csúcsoösszetevőket jelölje 'u' és a $3d_{5/2}$ -hez tartozókat

pedig 'v'. A cérium(IV)-oxid spektrumában azért jelenik meg három dublett, mert a fotoionizáció után az oxigén 2p pályájáról elektronok kerülhetnek át a cérium 4f pályájára és így három különböző végállapotot kapunk. A fotoelektronkeltés előtt az elektronkonfiguráció $Ce 3d^{10} 4f^0 O 2p^6$. A végállapot elektronszerkezete a fotoelektron kilépése után, amennyiben a valencia sávban nem történik elektron átmenet: $Ce 3d^9 4f^0 O 2p^6$, az ehhez tartozó csúcs komponensek az u''' és v''' . Emellett még kétféle végállapottal számolhatunk, ha az O 2p pályáról elektrontranszfer történik a Ce 4f-re: $Ce 3d^9 4f^1 O 2p^5$ (u'' és v'' komponensek) és $Ce 3d^9 4f^2 O 2p^4$ (u és v komponensek). A Ce_2O_3 -ban kétféle végállapot lehetséges a fotoelektron távozása után: $Ce 3d^9 4f^1 O 2p^6$ (u' és v' komponens) és $Ce 3d^9 4f^2 O 2p^5$ (u_0 és v_0 komponens) [187–189].

3.3. Készülékek bemutatása

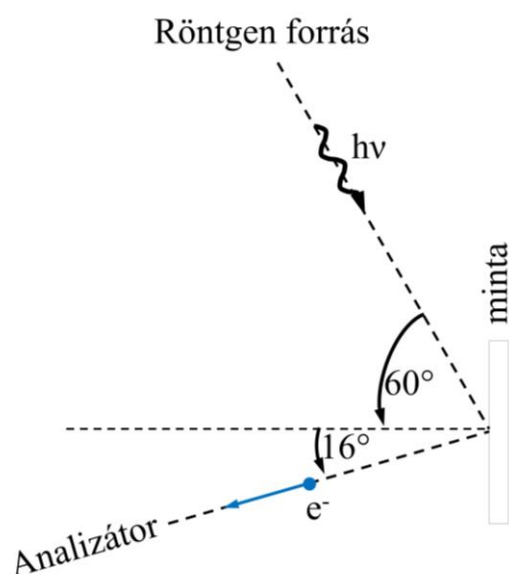
A cérium-dioxiddal kapcsolatos méréseinket egy UHV kamrában végeztük, ahol az alapnyomás $\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar volt. A kamra egy Leybold félgömb analizátorral van felszerelve, amely használható LEIS, XPS és Auger-elektron-spektroszkópiai mérésekhez is. A LEIS mérésekhez konstans késleltetési arányt (Fix Retardation Ratio, FRR) alkalmaztunk, míg XPS mérések során konstans átviteli energiát (Fix Analyzer Transmission, FAT). Egy kvadrupól tömegspektrométert használtunk a háttérgáz analíziséhez. A LEIS ionforrása egy SPECS IQE 12/38 típusú ionforrás. A He^+ és Ne^+ ionokat 800 eV kinetikus energiával és alacsony ionfluxussal ($\sim 30 \text{ nA/cm}^2$) bocsátottuk a felületre. A belépő és a detektálási szögek 50° -osak (a felület normálisához viszonyítva), míg a szóródási szög 95° . A „belépési” sík (amit az ionforrás tengelye és a felület normálisa határoz meg) és a „detektálási” sík (amit a felület normálisa és az analizátor tengelye feszít ki) közötti szög 53° (**13. ábra**).



13. ábra: A LEIS mérések geometriájának sematikus ábrázolása.

Az XPS mérésekhez egy Al K_α röntgenforrást használtunk. A kötési energia skála kalibrálásához egy vastag (kvázi tömbi) Au réteg $4f_{7/2}$ csúcsát (84,0 eV) és a tiszta $\text{Cu}(111)$ felület $2p_{3/2}$ csúcsát (932,6 eV) használtuk. A detektálás szöge 16° a felület normálisához képest (**14. ábra**). A csúcs illesztéseket a Ce 3d régió és a He LEIS spektrumokon az XPSPEAK 4.1 szoftver segítségével végeztük, Gauss-Lorentz összefüggvényeket és

Shirley alapvonalakat használva [190]. A LEIS és néhány esetben a Ce 3d XPS tartományon az aszimmetriával pontosítottuk az illesztéseket.



14. ábra: Az XPS mérések geometriájának sematikus ábrázolása.

A Cu(111) egykristályt a MaTeck-től vásároltuk (99,9999% tisztaságú, az orientáció pontossága $0,1^\circ$). A szubsztrát hőmérsékletét egy kromel-alumel (K-típusú) termoelemmel mértük, amely egy, a kristályon lévő furatba illeszkedett. A minta fűtése egy mögötte elhelyezett W filamenttel történt. A felület tisztítását ciklikus Ar^+ maratással végeztük ($\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1,5 keV) 300 K-en, amit egy 5 perc 1000 K-es felfűtés követett minden ciklus végén.

Az O_2 (Linde) gáz tisztasága 99,995%. Egy monoréteg oxigént a Cu(111) felületi atomsűrűségével megegyezőnek definiáljuk ($1,78 \times 10^{15} \text{ atom}/\text{cm}^2$). A Ce (99,9%) és a Co (99,99%) egy kereskedelmi, 4-zsebes PVD forrásból (Oxford Applied Research) deponáltuk. Egy monoréteg CeO_2 -ot egy teljes $\text{CeO}_2(111)$ hámasréteggént definiáljuk (azaz O-Ce-O, $7,87 \times 10^{14} \text{ Ce atom}/\text{cm}^2$), amelynek vastagsága $3,13 \text{ \AA}$ [191]. A fém Ce fázisdiagramja alapján három különböző fázis lehetséges mérsékelt körülmények mellett ($T < 1000 \text{ K}$, $p < 3 \text{ GPa}$): α (fcc), β (dhcp) és γ (fcc) [192]. A fém Ce esetében az egy monoréteg borítottságot a dhcp tömbi β -fázis szorosan pakolt (0001)-es felületének felületi atomsűrűségével definiáljuk, mert az általunk vizsgált körülményeknél ez a termodinamikailag stabil fázis. Így 1 ML Ce $\sim 8,53 \times 10^{14} \text{ atom}/\text{cm}^2$ [191]. Habár a Ce felületi koncentrációjának szempontjából apró eltérés van a borítottság skálában a Ce és a CeO_2

között, mégis ezt a definíciót használtuk, mert a rétegről rétegre növesztés során a Cu(111) tökéletes lefedése mindkét esetben 1 ML-nél lett teljes. A Co borítottság akkor 1 ML, ha a Co atomok felületi koncentrációja megegyezik a Co(0001) felületével ($1,8 \times 10^{15}$ atom/cm²). A Ce és Co párologtatási sebességét egy kvarckristály mikromérleggel (QCM) határoztuk meg, ami 0,07 ML/min volt a Ce és a CeO₂ esetében, míg a kobalté 0,33 ML/min.

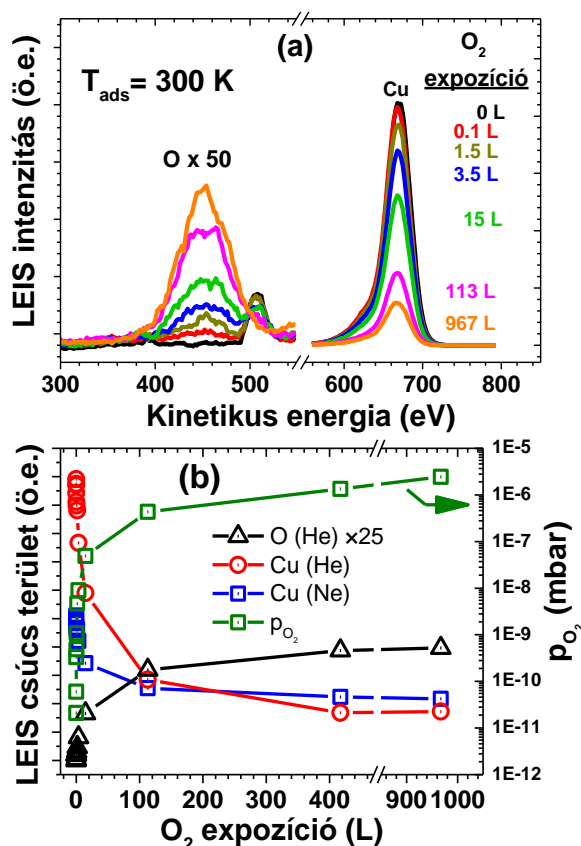
A Rh(111) egykristállyal kapcsolatos méréseinket két különálló UHV kamrában végeztük. Ezek közül az egyik a fentebb bemutatott XPS-LEIS rendszer, amelybe egy az egyik oldalán ((111) orientációra) polírozott Rh egykristállyal lett felszerelve (átm. 6 mm×1,5 mm, orientáció pontossága: 0,1°). Az XPS mérésekhez a kötési energia skálát egy vastag (~17 ML) arany réteg Au 4f_{7/2} csúcsához (84,0 eV) és a ródium egykristály Rh 3d_{5/2} csúcsához (307,2 eV) kalibráltuk. A minta tisztítását 300 K-en Ar⁺ ionmaratás (5-10 μA/cm², 1,5 keV, 20 perc) és 10 perces 1200 K-es UHV-ben való fűtések ciklusával végeztük. Az utolsó ciklus után ~3×10⁻⁸ mbar O₂-ben 1050 K-en fűtöttük a mintát 30 percig, majd oxigén atmoszférában hagytuk 350 K alá hűlni. A minta elő készítésének utolsó lépése egy 1200 K-es 1 perces felfűtés volt UHV-ben. A h-BN monoréteget > 99,8% tisztaságú bórazin (Katchem Ltd.) termikus dekompozíciójával állítottuk elő 1000 K-en. Az Au depozíciójához a fentebb említett PVD forrásban lévő nagy tisztaságú (99,95%) aranyat használtuk. Az arany borítottságot monorétegben (ML) fejezzük ki, amit a Rh(111) felületi atomsűrűségével definiálunk ($1,60 \times 10^{15}$ atom/cm²). Ezt a definíciót az aranyak a Rh(111) felületen 1 ML-ig pszeudomorf növekedése miatt használjuk [193]. Az arany párologtatási sebessége ~0,2 ML/perc volt, amit ebben a rendszerben egy kvarckristály mikromérleggel (QCM) követtünk (az STM rendszerben a deponált arany nanorészecskék térfogatából számítottuk).

A második rendszer egy kereskedelemben forgalmazott szobahőmérsékletű pásztázó alagút mikroszkóppal (RT-STM, WA-Technology), egy henger tükrös analizátorral (CMA) szerelt központi elektronforrással (Staib-DESA-100) és egy kvadropól tömeg spektrométerrel (Balzers-Prisma) van felszerelve. Az Auger-elektron-spektroszkópia (AES) és a tömegspektroszkópia (MS) a felület és a deponált fém tisztaságának, valamint a gáz fázis összetételének vizsgálatára használtuk. A kamrában a Rh(111) egykristály (orientáció pontossága: 0,01°) egy transzferálható mintatartóra volt rögzítve, amely a minta indirekt fűtésére alkalmasan volt kialakítva. A minta hőmérsékletét egy, a kristály oldalára hegesztett chromel-alumel termoelemmel követtük nyomon. A 256×256 pixeles STM képeket általában konstans áram módban rögzítettük +1,5 V-os bias feszültséggel, az alagút áram 0,1 nA volt. A mérésekhez Pt-Ir tűt használtunk. A tű kondicionálása egy relatíve egyszerű

folyamat: néhány másodperc +3 V és 10 nA-en. A konstans áram (cc) morfológiai képek felülnézetben vannak bemutatva, ahol a világosabb területek a nagyobb 'Z' értékekhez rendelendők. A nagyobb síkbeli felbontású képek konstans magasság (ch) módban lettek rögzítve, ahol a lokális alagút áramból képezzük a képet. Néhány esetben a nagyobb felbontású képeken egy enyhe gyors Fourier transzformációs (FFT) simítást is végeztünk. A $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ felület jellegzetes morfológiai paramétereinek mérésével történt az X-Y-Z kalibrációja az STM képeknek (síkbeli egység cella: $0,296 \text{ nm}\times 0,650 \text{ nm}$, lépcső magasság: $0,297 \text{ nm}$). A mért távolságok meghatározásához a tömbi krisztallográfiai adatokat használtuk a legközelebbi atom-atom távolságokra: $0,2687 \text{ nm}$ (Rh) és $0,2884 \text{ nm}$ (Au). Ezen a rendszeren a méréseket és kiértékelésüket Dr. Gubó Richárd és Prof. Dr. Berkó András végezték.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Cérium és cérium-dioxid növekedésének vizsgálata Cu(111) felületen



15. ábra: a) LEIS spektrumok, amelyeket a Cu (111) felületről vettünk fel a fokozatosan növelt nyomású 300 K-es O₂ expozíciója után, amelyek mindegyike 5 percig tartott. A felszíni oxigént az adszorpciós lépések között nem távolítottuk el a felületről. A kumulatív O₂ expozíció az egyes spektrumok mellett látható. b) az a) pontban leírt mérés során kapott LEIS csúcsterületek (O és Cu He-t használva, és Cu Ne-t használva). Minden O₂ adszorpciós lépésnél az alkalmazott nyomás a kumulatív oxigén expozíció függvényében is megjelenik (függőleges skála a jobb oldalon).

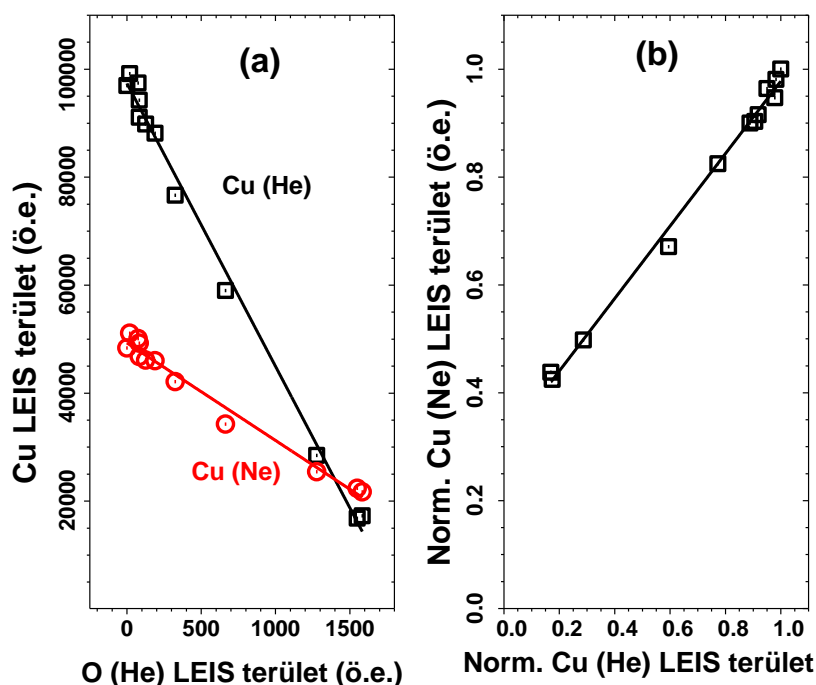
Habár az O₂ adszorpcióját a Cu(111)-en korábban már kellő részletességgel tanulmányozták, ahogy azt fentebb ismerttettem; mégis szükségesnek gondoltuk néhány mérés elvégzését az O/Cu(111) rendszeren, előtérbe helyezve a lehetséges neutralizációs hatások vizsgálatát. Ezeket az adatokat elsősorban a CeO₂/Cu(111) felületről kapott adatokkal való összevetésre használtuk. Az oxigént minden esetben 5 percig dozáltuk a Cu(111) felületre 300 K-en, és a nyomást lépésenként növeltük. Az oxigént minden adszorpciós lépésben a felületen hagytuk. A He-mal felvett LEIS spektrumok a **15 (a) ábrán**

láthatók. A csúcs területek (He és Ne) és az adott adszorpciós lépésben alkalmazott nyomások a **15 (b) ábrán** láthatók a kumulatív O₂ nyomások Langmuir-ben kifejezett értékeinek függvényében.

Az alacsony intenzitású csúcs ~507 eV-nál nem felületi szennyeződéstől ered (a felület tisztaságát XPS-sel és AES-sel is ellenőriztük), hanem egy, az ionforráshoz rendelhető jelenség okozza. Ugyanis az ionforrás olyan He⁺ ionokat is generál, amelyek kinetikus energiája $e \times U_f$, ahol U_f a fókuszáló elektróda potenciálja. Ezek az ionok ugyanúgy szóródnak a felületen, mint az elsődleges He⁺ ionok, és így közel a fókusz feszültséggel skálázott kinetikus energiánál megjelenik egy csúcs. Ennek a „szellem” csúcsnak az intenzitása ~0,4%-a a főcsúcs intenzitásának. Ezt a hozzájárulást minden esetben figyelembe vettük az O csúcsok kvantitatív elemzésénél.

A He-mal felvett O LEIS területek fokozatosan növekednek, ahogy az O feldúsul a felületen, ezzel párhuzamosan a réz csúcsok intenzitása mind héliummal (Cu(He)), mind neonnal (Cu(Ne)) felvéve csökken. Ez a folyamat ~400 L-nál éri el a telítést (**15 (b) ábra**), ami egy korábbi O₂/Cu(111) rendszeren végzett LEIS vizsgálat eredményeivel összhangban van [194].

Mivel Niehus közleménye [194] nem a neutralizációs folyamatokat tárgyalja részletesen, ezért a Cu-O görbék linearitásának vizsgálatát itt részletezzük. Ahogy az a **16 (a) ábrán** látható a Cu(He) területek lineárisan csökkennek az O(He) jel növekedésének függvényében. Ez azt sugallja, hogy az O borítottság arányos az O(He) LEIS jellel, és minden egyes adszorbeált oxigénatom átlagosan ugyanakkora mértékben csökkenti a Cu(He) jelet, így ezen adatok kvantitatív analízisre felhasználhatók. Ez a megállapítás fennáll az oxigén neonnal szembeni árnyékoló képességében is, hiszen a Cu(Ne) vs. O(He) görbe szintén lineáris (**16 (a) ábra**). Következésképpen a Cu(Ne) vs. Cu(He) görbe szintén lineáris, az oxigén adszorpciós mérések esetében (**16 (b) ábra**). Viszont ez az egyenes nem halad keresztül az origón, vagy másképp megfogalmazva az oxigén adszorpciója erőteljesebben csökkenti a Cu(He) csúcsot, mint a Cu(Ne) csúcsot. Az oxigén árnyékoló hatása a He-mal szemben erősebb. Mivel a LEIS spektrumokat előbb He⁺ ionokkal vettük fel, s aztán neonnal, így jogosan merülhet fel, hogy ezt a jelenséget magunknak okoztuk, és a Ne⁺ ionokkal okozott maradás miatt nem nulla a **16 (b) ábrán** látható egyenes tengelymetszete. Viszont, ezt a hibát kizárhatjuk, mert 5-szörösére növelt Ne⁺ fluxussal megismételve a mérést hasonló eredményt kaptunk, és a **16 (b) ábrán** látható egyenes meredekségénél csak 14%-kal lett kisebb az ezekre az adatpontokra illesztett egyenes tangense.



16. ábra: (a) A He-mal és Ne-nal az 15. ábránál leírt mérés során kapott réz LEIS csúcsterületek a He-mal kapott O LEIS csúcsterület függvényében. (b) A Ne-nal kapott Cu csúcs területek a He-mal detektált Cu területek függvényében.

Az oxigén héliummal és neonnal szembeni árnyékolásának megértéséhez érdemes figyelembe venni azt, hogy az adszorbeált O atomok környezetében kialakul egy úgynevezett „shadow cone” (árnyékkúp) a hélium ionok szóródása során, ahová az ionok nem tudnak belépni [40]. A Ne ionok esetében ez a jelenség nem jön létre, hiszen ezek az ionok nehezebbek, mint az O atomok és így eléri a mögöttük lévő Cu atomokat. Mindezek ellenére a réz atomok részlegesen árnyékoltak az oxigén által még a neonnal szemben is: (I) az O atomok valamennyire képesek eltéríteni a Ne^+ ionokat is; (II) csak azok a Ne^+ ionok járulnak hozzá a réz csúcs intenzitásához, amelyek csak egyszeresen szóródtak a felületen, azaz amelyek nem lépnek számottevő kölcsönhatásba az oxigén atomokkal. A kétszeres vagy többszörös szóródás során a neutralizáció valószínűsége általában már túl nagy ahhoz, hogy ezeket az ionokat detektálni tudjuk. Ha mégis detektálhatók, akkor is a pozíciójuk a spektrumban eltér az egyszeres szóródáshoz rendelhető csúcsetől [40]. A korábbi eredmények arra utalnak, hogy a neutralizáció nem kizárólag a felületi atomokkal való közvetlen ütközés során következik be. Akkor is megtörténik, amikor a nemesgáz ionok a szóró felületi atomok szomszédos atomjai közelében mozognak (pályafüggő neutralizáció, „trajectory dependent neutralization”), így befolyásolva az egyszeres szóródás nyomán

kapott csúcs intenzitását, mint például az O/Ni(100), az O/Cu(100) és az O/Pb(111) rendszerek esetén [177,195,196]. Ez a jelenség eltérő mértékben játszhat szerepet a He és a Ne esetében. Viszont ez a folyamat – ami szigorúan véve neutralizációs effektus – nem szükségképpen gátolja az adatok kvantitatív analízisét. Néhány esetben azt javasolják az irodalomban, hogy egy héjszerű neutralizációs régiót tekintsünk neutralizációs zónának a szomszédos magok körül [196], amelyet akár úgy is tekinthetünk, mint a szomszédos atomok „árnyék kúpjának” kiterjesztését. Bár nem zárható ki, hogy a mi esetünkben fellép hasonló neutralizációs hatás, a **16 (a) ábrán** bemutatott lineáris összefüggés igazolja, hogy az adataink kvantitatív analízisre alkalmasak. A He⁺ és Ne⁺ szóródásával kapcsolatban felsorolt különbségek miatt nem várható, hogy héliummal és neonnal azonos mértékű Cu LEIS jelintenzitás csökkenést eredményezzen azonos mennyiségű O₂ adszorpciója.

A lineáris összefüggés a Cu(He) területek és az O(He) területek között a következőképpen írható le:

$$(9) \quad A_{\text{Cu}} = A_{\text{Cu}}(0) - \frac{A_{\text{O}}}{S_{\text{O}}}$$

ahol az A_{Cu} és az A_{O} a Cu(He) és az O(He) területek, míg az $A_{\text{Cu}}(0)$ a tiszta réz felület Cu(He) területe, S_{O} az O relatív érzékenységi faktora, amely a Cu(He) vs. O(He) görbe meredekségének reciprokával egyenlő; $S_{\text{O}} = 0,0191$ a mi kísérleti elrendezésünkben. A (9) egyenlet a következő formára átírható:

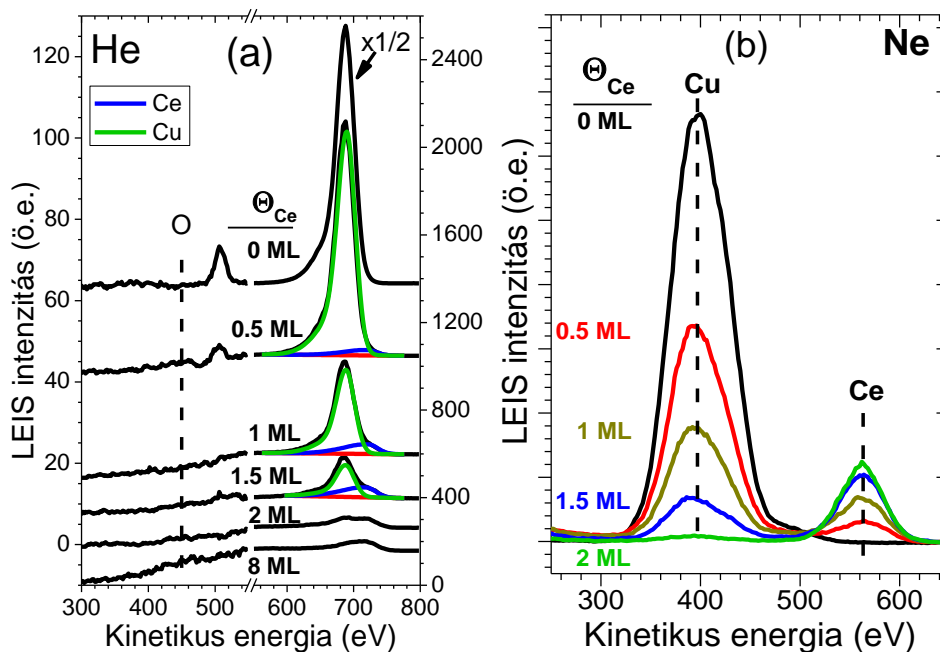
$$(10) \quad \zeta_{\text{Cu}} + \zeta_{\text{O}} = 1$$

ahol $\zeta_{\text{Cu}} = A_{\text{Cu}}/A_{\text{Cu}}(0)$ és $\zeta_{\text{O}} = A_{\text{O}}/(A_{\text{Cu}}(0) \times S_{\text{O}})$ azt fejezik ki, hogy a felület hányad részét borítja Cu ill. O.

Az O telítési borítottságát XPS-sel is meghatároztuk. Az O 1s és Cu 2p XPS területeket azon spektrumokból határoztuk meg, amelyeket egy 5 perc időtartamra 3×10^{-6} mbar (680 L) O₂-nek 300 K-en kitett Cu(111) felületről vettünk fel. A Seah és Dench féle átlagos rugalmatlan szabad úthosszt (inelastic mean free path, imfp) és Scofield féle fotoelektromos hatáskeresztmetszetet felhasználva $\Theta_{\text{O}} = 0,76 \pm 0,1$ ML-nek adódott a telítési borítottság [197,198]. Mivel az O-nel való telítés során a Cu(He) LEIS jel 83%-kal csökkent, így arra a következtetésre jutottunk, hogy egy felületi O atom hozzávetőleg egy Cu atomot árnyékol le a He-mal végzett ionszórási vizsgálatok során az általunk használt rendszerben.

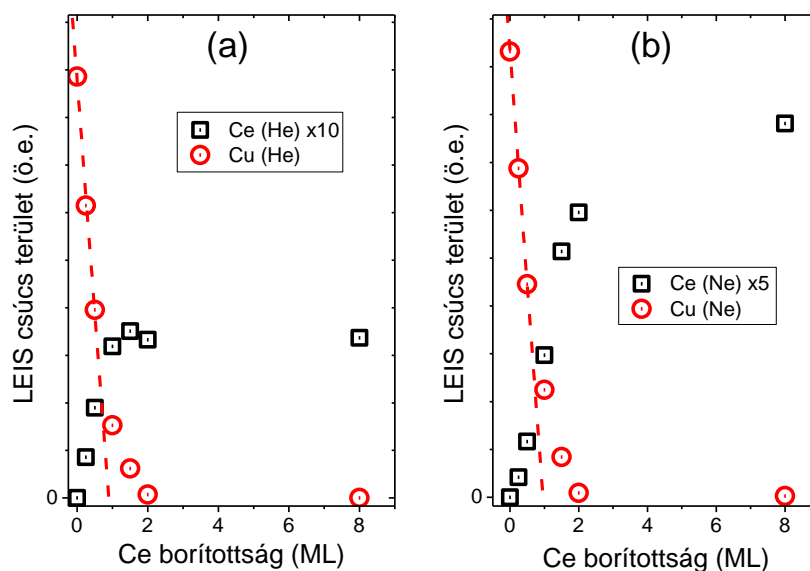
A következő lépésben a Ce növekedését vizsgáltuk 300 K-en a Cu(111) felületen. A **17. ábrán** lévő LEIS spektrumokat a Cu(111) felületre 300 K-en deponált Ce-ről vettük fel He-mal és Ne-nal. Minden egyes Ce depozíció tiszta Cu(111) felületre történt. A korábban említett Cu „szellem” csúcs ~507 eV-nál ezekben a spektrumokban is megjelent. Fontos

kiemelni, hogy a fém cérium nagy reaktivitása ellenére, az O(He) csúcs nagyon kicsi vagy nem detektálható a spektrumokban (**17 (a) ábra**), ami arra utal, hogy szinte egyáltalán nem zavarta meg a méréseinket oxigén szennyezés (CO, H₂O). Mivel a Cu(He) csúcs átfed a Ce(He) csúcscsal, ezért csúcsillesztéssel végeztük a He LEIS spektrumok kvantitatív analizését. A He és Ne spektrumokból nyert réz és cérium csúcsterületek a cérium borítottság függvényében ábrázolva a **18 (a, b) ábrákon** láthatók.



17. ábra: A He (a) és Ne (b) ionokkal kapott LEIS spektrumok, miután a Ce-t 300 K-en a Cu(111) felületre deponáltuk. Minden Ce deposzió tiszta Cu felületre történt. Megjegyzendő, hogy az (a) alacsony kinetikus energiájú részének függőleges skálája 1/20-a a magasabb kinetikus energiájú rész skálájának. Ezenkívül az a) ábrában a tiszta Cu(111) felület (0 ML) Cu csúcsát felére csökkentettük.

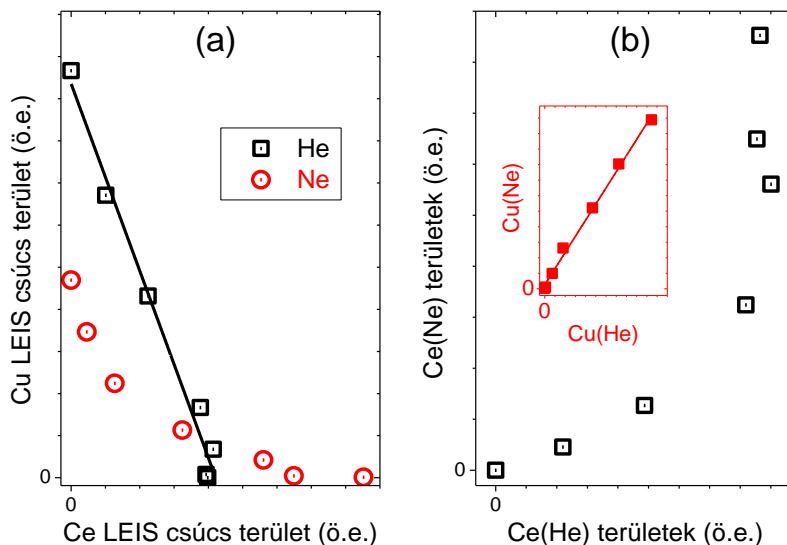
A Ce(He) csúcs meglehetősen kis intenzitású még $\theta_{\text{Ce}} = 8 \text{ ML}$ -nél is, míg a Cu(He) csúcs teljesen eltűnt a Ce deposzió hatására. Ez azt mutatja, hogy a He LEIS sokkal érzékenyebb a rézre, mint a cériumra. Az általunk használt kísérleti elrendezésben ez az érzékenységbeli eltérés 24-szeres a réz javára. Ez az eredmény összhangban van a korábbi tanulmányok megfigyeléseivel, ahol leírták, hogy a nagy neutralizációs valószínűség miatt, a Ce alig vagy egyáltalán nem detektálható LEIS-ben He-mal [33,179]. Köszönhetően az általunk alkalmazott relatíve kis (95°) detektálási szögnek, ami nagyobb szórási hatáskeresztmetszetet eredményez, a Ce csúcs jól detektálható volt.



18. ábra: A He (a) és Ne (b) ionokkal kapott Ce és Cu LEIS csúcsterületek változása a Ce-nak Cu(111)-re történő depozíciója során 300 K-en. Az első három mérési pontban (0,5 ML cérium borítottságig) kapott Cu területre illesztett egyeneseket szaggatott vonalakként mutatjuk be az (a) és (b) görbéken egyaránt.

Annak érdekében, hogy ellenőrizzük fellép-e neutralizációs effektus a Ce/Cu(111) rendszeren, a Cu LEIS területeket a Ce területek függvényében ábráztuk (**19 (a) ábra**) mind He, mind Ne esetében. Ahogy az ábrán is látszik a Cu(He) területek lineárisan csökkennek a Ce(He) területek növekedésével, ami alapján elmondható, hogy a He-mal szemben nem lép fel neutralizációs mátrix effektus a Ce/Cu(111) rendszerben. Így a Ce(He) területek növekedése, valamint a Cu(He) területek csökkenése arányos a legkülső atomi rétegben lévő Ce atomok számával, ergo a He-mal nyert adatok feltétel nélkül felhasználhatók kvantitatív elemzésre. A Cu(He) vs. Ce(He) egyenesének meredekségéből a Ce relatív érzékenységi faktora $S_{Ce} = 0,0416$ -nak adódott. Viszont a Cu(Ne) vs. Ce(Ne) görbe egyértelműen nem lineáris, ami határozottan azt sugallja, hogy vagy a rézen vagy a cériumon a Ne^+ ionok neutralizációs valószínűsége függ a Ce borítottságtól. A **19 (b) ábrán** a Ce(Ne) területeket a Ce(He) területek függvényében ábráztuk. A **19 (a) ábra** alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a Ce(He) területek egyenesen arányosak a felület Ce borítottságával. Ezért, ha a Ce(Ne) esetében is hasonló arányosság áll fenn, akkor a Ce(Ne) vs. Ce(He) görbének is lineárisnak kellene lennie, ami határozottan nem igaz (**19 (b) ábra**). Mindez arra enged következtetni, hogy a Ce(Ne) jelet neutralizációs mátrix effektus befolyásolja. Következésképpen a Ce(Ne) területek nem arányosak a legkülső atomi rétegben lévő Ce atomok számával. Másfelől a Cu(Ne) vs. Cu(He) görbe lineáris

(19 (b) betétábrára), azaz a Cu(Ne) jel és a Cu(He) jel csökkenése arányos azzal, hogy a felület hányad része van cériummal borítva. Tehát míg a Cu(Ne) csúcsokból nyerhető adatok felhasználhatók a Ce/Cu(111) rendszer kvantitatív analizésére, addig a Ce(Ne) csúcsok adatai nem.



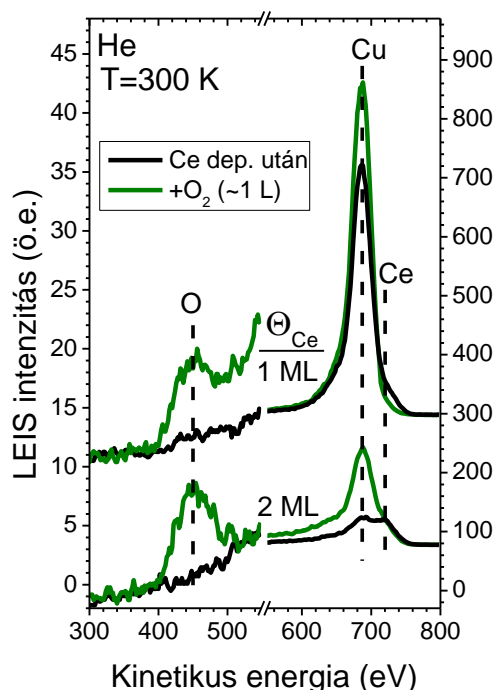
19. ábra: Az (a) ábrán a Cu LEIS terület a Ce terület függvényében jelenik meg He és Ne esetén egyaránt. A He-mal kapott adatpontokhoz egy lineáris illesztést is jelölünk. A (b) ábrán az ugyanabban a kísérletben kapott Ce (Ne) területet a Ce (He) területtel szemben ábrázoljuk, míg a betétben a Cu (Ne) területet a Cu (He) terület függvényében mutatjuk be. Ez utóbbi esetében egy lineáris illesztést is bemutatunk.

Miután felmértük a LEIS alkalmazhatóságának határait a Ce/Cu(111) rendszerre, megvizsgáltuk a Ce növekedését a Cu(111) felületen. Kis cérium borítottságoknál a Ce(He), Cu(He) és Cu(Ne) területek mindegyike lineárisan változik a Ce mennyiségének függvényében, ahogy azt a lineáris illesztések mutatják a **18. ábrán**. Figyelemre méltó, hogy a Cu-re illesztett egyenesek extrapolációja az abszcisszát $\sim\theta_{\text{Ce}} = 1$ ML-nél metszik mind a He, mind a Ne esetében. Ez az információ két jelenségre utal: (I) a Ce növekedése kétdimenziós (2D) $\theta_{\text{Ce}} = 0,5$ ML-ig; (II) a Ce számottevően nem diffundál be a Cu(111) felület mélyebb rétegeibe szobahőmérsékleten, ebben a borítottság tartományban.

A Ce borítottság 0,5 ML fölé növelése a Cu(He) és a Cu(Ne) területek lineáris csökkenéstől való eltérését eredményezi (**18. ábra**). Azaz a Ce, 0,5 ML felett, nem rétegről-rétegre növekszik a Cu(111)-en. Ez a nem lineáris viselkedés utalhat arra, hogy (I) már submonoréteges tartományban elkezdődik a 3D növekedés (Stranszki-Krasztanov

növekedés), vagy (II) a Cu és Ce rétegek keverednek. A Cu(He) és Cu(Ne) csúcsok szinte teljesen eltűnnek $\theta_{\text{Ce}} = 2$ ML-nél (**17. és 18. ábra**).

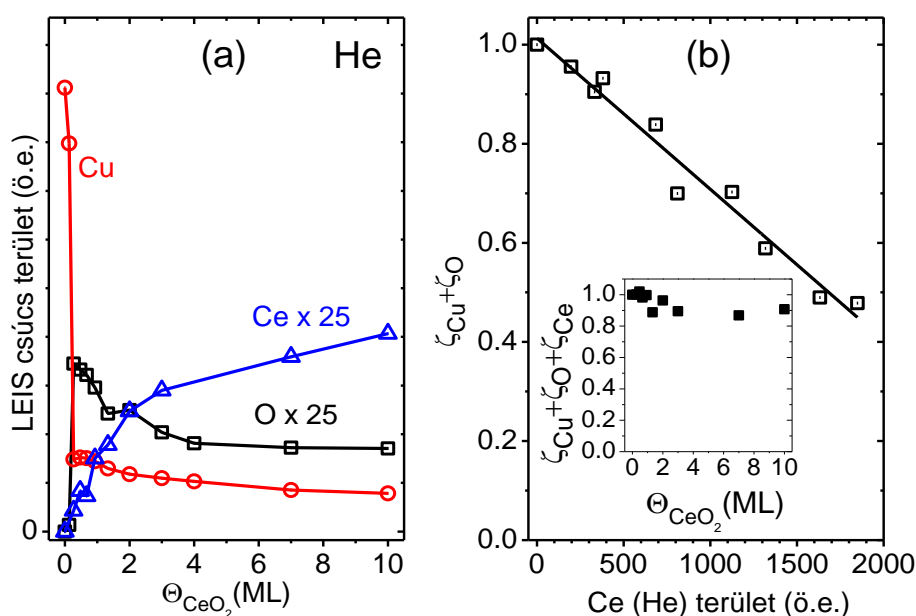
Ahogy fentebb említettem jelentős keveredést figyeltek meg a Ce és a Cu között réz filmekben [41]. Viszont egy filmhez képest az általunk használt Cu(111) egykristály jelentősen kevesebb hibahelyet tartalmaz, ami feltehetőleg erős kinetikai gátat szab a Ce mélyebb rétegekbe történő diffúziójának. Meg kell jegyezni, hogy a Rh(111) felületre történő szobahőmérsékletű Ce deposíció során a kezdeti 2D növekedés után Rh detektálható a Ce felületi rétegben [179].



20. ábra: A He-mal kapott LEIS spektrumok a cérium Cu(111)-re 300 K-en történő leválasztása után, valamint az ezt követően 300 K-en végrehajtott O₂ (~ 1 L) adszorpció után.

Az oxigén-cérium kölcsönhatásának vizsgálatához a Cu(111)-en, először az O₂ adszorpcióját vizsgáltuk szobahőmérsékleten Ce-mal részben fedett Cu(111) felületen. Az oxigén adszorpciója előtti és utáni LEIS spektrumokat összevetve azt figyeltük meg, hogy az O₂-nel való kölcsönhatás eredményeként megnövekszik a Ce klaszterek 3D jellege (azaz a magasságuk) a Cu(111)-en: az oxigén expozíció a Cu csúcs intenzitásának növekedését, míg a cériumon adszorbeált O₂ a Ce csúcs intenzitásának csökkenését okozta (**20. ábra**). Megjegyzendő, hogy az ezeknél a méréseknél alkalmazott O₂ dózis (1 L) csak egy csekély csökkenést (~10%) okozott a Cu csúcson, amikor az oxigént a tiszta Cu(111)-en adszorbeáltattuk (**15. ábra**).

Az ezt követő mérések során CeO_2 -ot deponáltunk a $\text{Cu}(111)$ felületre úgy, hogy 523 K-es szubsztrát hőmérséklet mellett O_2 jelenlétében Ce-ot párologtattunk a felületre. Egy hasonló receptet rendszeresen alkalmaztak korábbi tanulmányokban, amely minden esetben orientált $\text{CeO}_2(111)$ filmet eredményezett [30,31]. A kísérleteink során viszont nagyobb oxigénnyomást alkalmaztunk (5×10^{-7} mbar helyett 3×10^{-6} mbar-t), annak érdekében, hogy a film minél sztöchiometrikusabb legyen. A He-mal kapott LEIS csúcsok területei a CeO_2 borítottság függvényében a **21 (a) ábrán** láthatók.



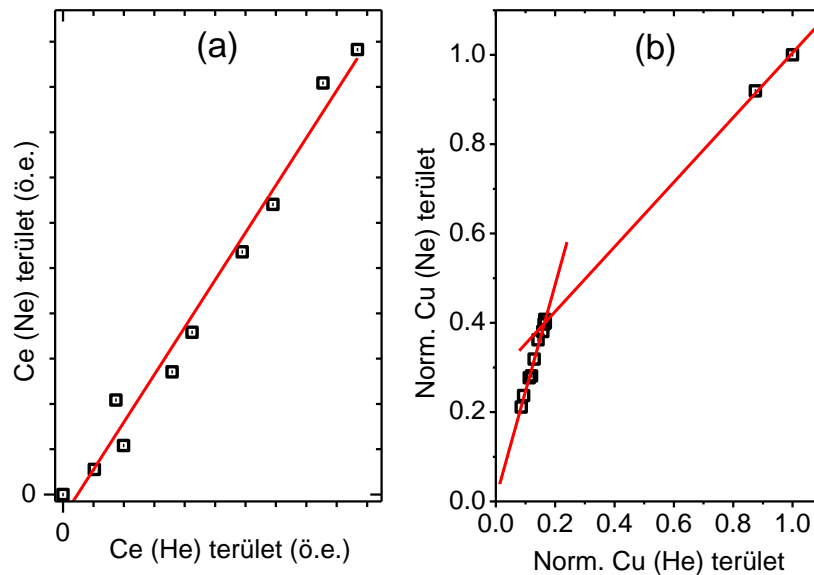
21. ábra: Ce depozíció $\text{Cu}(111)$ -re $T = 523$ K hőmérsékleten 3×10^{-6} mbar O_2 háttér mellett, (a) a He-mal kapott LEIS csúcsok területei a CeO_2 borítottság függvényében, (b) a Cu és O együttes felületi hányada (amelyet a relatív érzékenységi tényező $S_{\text{O}} = 0,0191$ felhasználásával számítottunk ki) a Ce (He) terület függvényében. Betétábra: $\zeta_{\text{Cu}} + \zeta_{\text{O}} + \zeta_{\text{Ce}}$ a CeO_2 borítottság függvényében. A b) esetében a lineáris illesztést is ábrázoljuk.

A depozíció kezdeti fázisában, $\sim 0,3$ ML CeO_2 borítottságig, intenzív csökkenést tapasztaltunk a Cu komponensben, az O csúcs növekedése mellett, míg a Ce hozzájárulás a spektrumokhoz még elenyészően alacsony. Ebben a borítottság tartományban (0-0,3 ML) az oxigén adszorpciója a domináns folyamat. Nagyobb Ce dózisoknál mind a réz, mind az oxigén területek csökkennek, amivel párhuzamosan a Ce területek növekednek (**21 (a) ábra**), ahogy a felület $\text{CeO}_2(111)$ borítottsága növekszik. A **21 (b) ábrán** a rézzel és oxigénnel együttesen fedett felület arány – amelyet a korábban meghatározott relatív érzékenységi faktor (S_{O}) alapján számítottunk ki – látható a Ce(He) területek függvényében.

A görbe lineáris viselkedése azt sugallja, hogy He-mal szemben nem lép fel neutralizációs effektus a Cu-O-Ce terner rendszerben. A korábban meghatározott relatív érzékenységi faktorok (S_O és S_{Ce}) alkalmazhatóságát a terner rendszerben a következő egyenlet (felületi mérleg) alapján ellenőriztük (**21 (b) betétábra**):

$$(11) \quad 1 = \zeta_{Cu} + \zeta_O + \zeta_{Ce} = \frac{A_{Cu} + \frac{A_O}{S_O} + \frac{A_{Ce}}{S_{Ce}}}{A_{Cu(0)}}$$

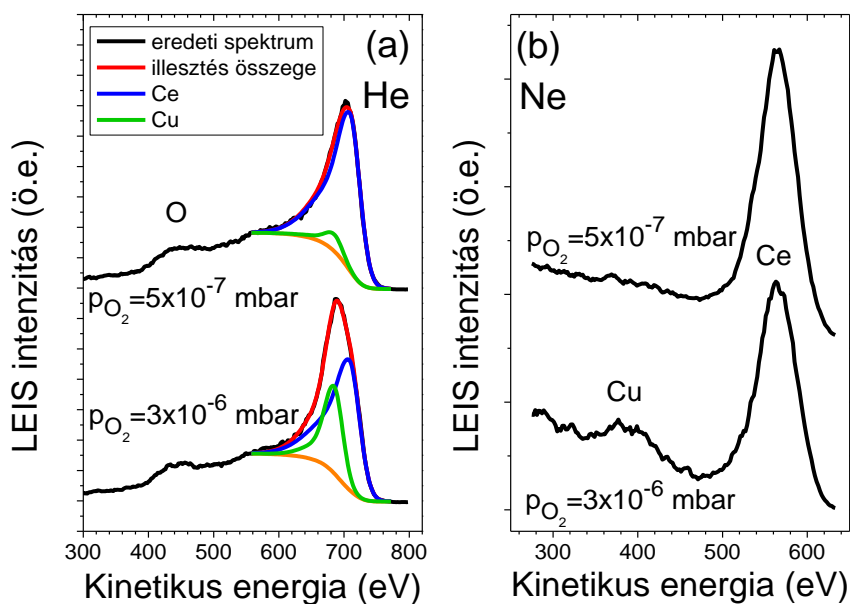
ahol az egyes elemek felületi hányadát ζ , csúcskomponenseik területeit A és relatív érzékenységet S jelöli. Az egyenlet helyességét elfogathatóan jónak találtuk (10% körüli eltérés) a vizsgált teljes CeO_2 borítottság tartományon.



22. ábra: Ce depozíció Cu(111)-re $T = 523$ K hőmérsékleten 3×10^{-6} mbar O_2 háttér mellett, (a) a neonnal kapott Ce terület a héliummal kapott Ce terület függvényében, (b) a neonnal kapott normalizált Cu terület a héliummal kapott normalizált Cu terület függvényében. A (a) és (b) esetében lineáris illesztéseket is bemutatunk.

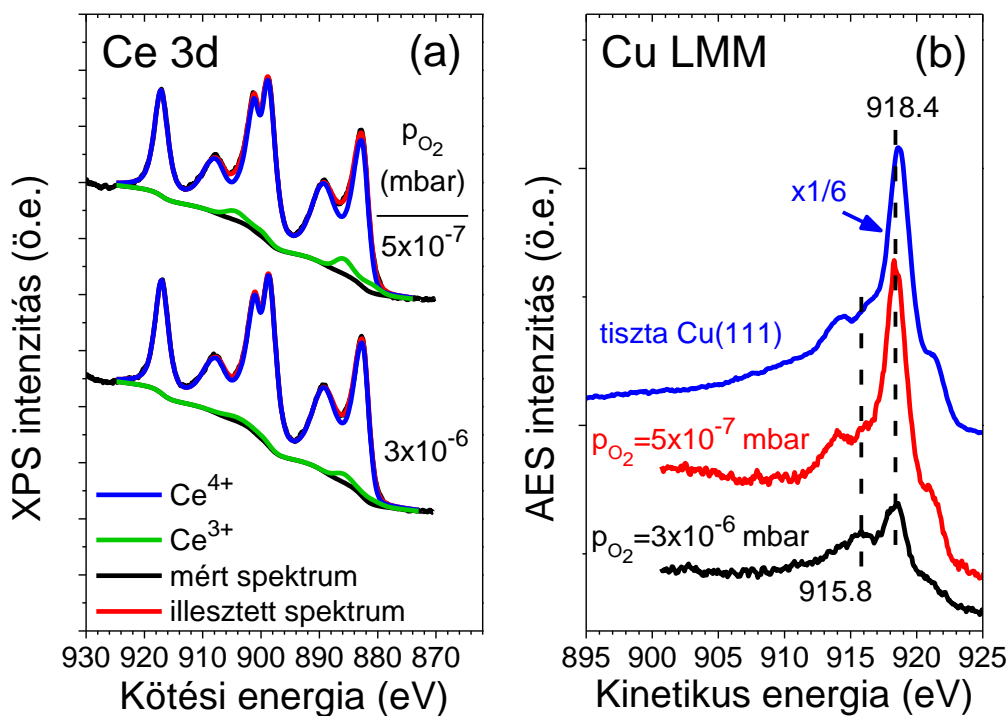
Érdekes módon a fém Ce depozíciója során tapasztalt neutralizációs mátrix effektus a neonnal szemben nem áll fenn a Cu felületen növesztett CeO_2 esetében. Ezt szemlélteti a **22 (a) ábrán** a Ce(Ne) vs. Ce(He) görbe linearitása, ami a Ce vegyértékének változásával magyarázható. A normalizált Cu(Ne) területeket a normalizált Cu(He) területek függvényében egy tört egyenessel jól illeszthető görbét kapunk (**22 (b) ábra**). A nagyobb réz intenzitások pontjaira illesztett egyenes meredeksége (0,72) jól egyezik az O_2 adszorpció során kapott Cu(Ne) vs. Cu(He) görbére (**16 (b) ábra**) illesztett egyenes meredekségével (0,67). Ez az egybeesés annak a következménye, hogy a CeO_2 szintézis kezdeti fázisában a

Cu intenzitás csökkenése az O₂ adszorpciójának az eredménye. A depozíció későbbi szakaszaiban a Cu csúcsok további csökkenését már a CeO₂ 3D klaszterek növekedése okozza.



23. ábra: Az (a) He és (b) Ne alkalmazásával kapott LEIS spektrumok 16 ML CeO₂ Cu(111)-re történt különböző O₂ nyomásokon végrehajtott leválasztása után.

A CeO₂(111) depozíciójának vizsgálata során kisebb eltéréseket tapasztaltunk abban, hogy a céria milyen morfológiával növekszik a Cu(111) felületen. Ez részben azzal magyarázható, hogy termodinamikailag a cérium-dioxid nem jól nedvesíti a rézet, ezért kisebb eltérések a kísérleti körülményekben mérhető különbségeket eredményezhetnek a film morfológiájában. Ennek okán, a film folytonosságának *in situ* LEIS vizsgálatát elengedhetetlennek éreztük. A szintézis során alkalmazott oxigén nyomás jól detektálható hatással van a film kontinuitására. A CeO₂(111) növekedését két oxigénnyomáson követtük nyomon: 5×10^{-7} mbar és 3×10^{-6} mbar mellett. A különböző oxigénnyomásokkal szintetizált 16 ML CeO₂-ről felvett He és Ne spektrumok a **23. ábrán** láthatók. Észrevehető, hogy amikor a szintézisnyomás 3×10^{-6} mbar volt, akkor egy kis Cu csúcs volt megfigyelhető (~0,015 ML); míg az alacsonyabb nyomást alkalmazva szinte teljesen eltűnt a réz a legkülső atomi rétegből (~0,003 ML). A Ce(Ne)/Ce(He) terület arányok jól egyeztek a **22 (a) ábra** egyenesének meredekségével. A jobb nedvesítést az alacsonyabb oxigénnyomás eredményezte, viszont ezzel együtt valamivel rosszabb sztöchiometria is adódott, ahogy azt a Ce 3d spektrumokból meghatároztuk (**24 (a) ábra**).



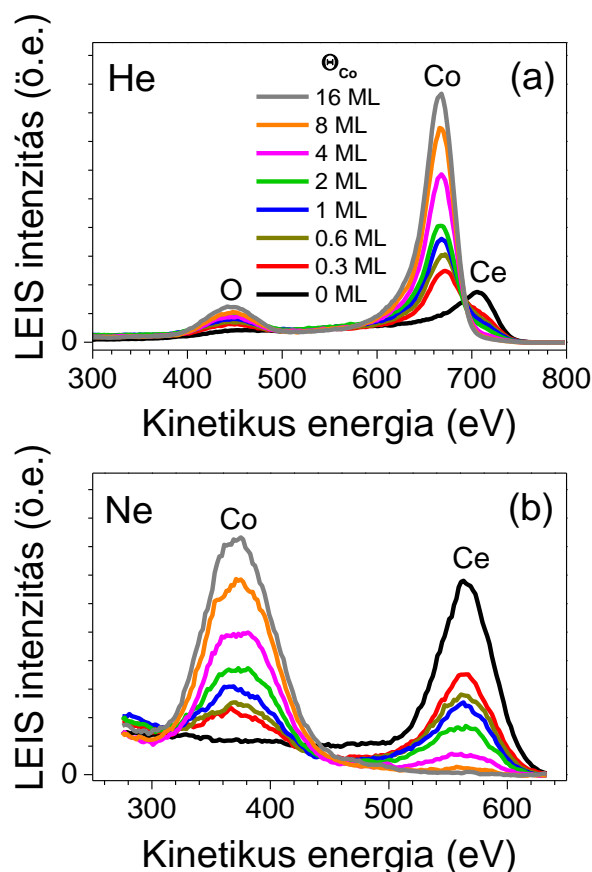
24. ábra: A Ce 3d XPS régió (a) és a Cu LMM Auger régió (b) Cu(111)-re történt 16 ML CeO₂ leválasztása után változó O₂ nyomásokon. A (b) ábrán a tiszta Cu(111) felület Cu LMM régióját is bemutatjuk.

Amint azt a **3.2 fejezetben** kifejtettem, a Ce 3d csúcs alakja a CeO₂ esetén három dublett eredője, köszönhetően a vegyérték tartomány hozzájárulásának a *shake-down* folyamatokhoz, míg a Ce₂O₃ Ce 3d spektrum alakja két dublett összege [28,188]. A csúcs illesztéshez saját paraméter csomagot készítettünk Shirley alapvonal és Gauss-Lorentz összeg csúcs alakokkal, amelyhez két olyan mért spektrumunkat használtuk fel, amelyek közül az egyiket egy közel sztöchiometrikus CeO₂-ről vettünk fel, míg a másodikat egy közel sztöchiometrikus Ce₂O₃-ről. A paraméterek meghatározásához több iteráción keresztül váltakozva csúcsillesztéseket végeztünk a két spektrumon úgy, hogy a CeO₂-szerű spektrum illesztése közben a Ce(III)-hoz rendelhető dublettek csúcsparaméterei voltak rögzítve (Gauss-Lorentz arány, csúcspozíció, félértékszélesség és a dublettek csúcs arányai; ezeket a paramétereket a Ce₂O₃ jellegű spektrum előző illesztéséből vettük), míg a Ce₂O₃-szerű spektrum illesztésekor a Ce(IV) paraméterei voltak rögzítve (a CeO₂ szerű spektrum előző felbontása alapján). Az iterációt a két spektrum felbontása között addig végeztük, míg már jelentős változás nem adódott. Így megkaptuk a tiszta jelalakokat az ideális CeO₂ és Ce₂O₃ állapotokra, és ezeket használtuk az éles felbontásoknál. A korábbi eredményeket figyelembe véve, a csúcsillesztés során a legalacsonyabb kötési energiájú dublettet (**u** és **v**

komponenseket) aszimmetriával pontosítottuk [199,200]. Amíg $p_{O_2} = 3 \times 10^{-6}$ mbar nyomáson a cérium ionok 2%-a volt +3-as oxidációs állapotban, addig $p_{O_2} = 5 \times 10^{-7}$ mbar-on ez a mennyiség megnövekedett 4%-ra. A neon esetleges redukáló hatását is vizsgáltuk XPS-sel. Az ezen spektrumok összevetése során tapasztalt eltérés a kimutatási határhoz közeli érték: a Ce^{3+}/Ce_{tot} arány egy Ne LEIS spektrum után $\sim 0,5-1\%$ -kal növekedett meg. Egy Ne LEIS spektrum minden, a **24 (a) ábrán** szereplő, spektrum előtt fel lett véve. Az alkalmazott oxigén nyomás jelentősen befolyásolta a szabad rézfelületen és/vagy a réz-céria határfelületen lévő Cu atomok oxidációs állapotát. A témában jártas olvasók számára valószínűleg ismert, hogy a különböző oxidációs állapotú réz jelenlétét sokkal könnyebb az XPS spektrumok Cu LMM Auger-tartományának elemzésével megállapítani [201], mivel a Cu $2p_{3/2}$ csúcs eltolódása rendkívül kicsi a Cu és a Cu_2O között.

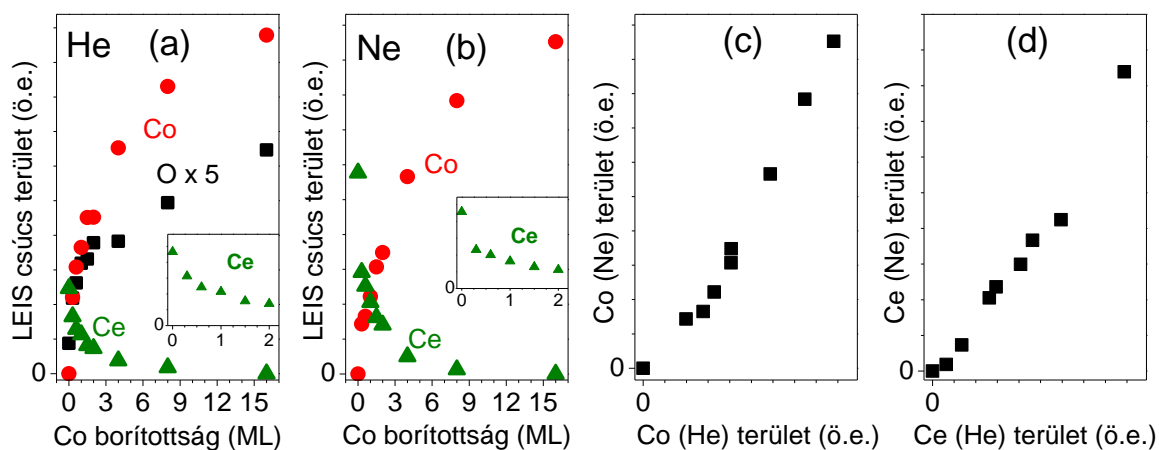
A tiszta Cu(111) felület és a különböző oxigénnyomásokon szintetizált 16 ML $CeO_2/Cu(111)$ filmek Cu LMM Auger-elektron spektrumai a **24 (b) ábrán** láthatók. Az alacsonyabb O_2 nyomáson készített film spektrumának alakja szinte teljesen megegyezik a tiszta felületről kapott spektrumával, de a $p_{O_2} = 3 \times 10^{-6}$ mbar nyomáson előállított film Auger-spektrumában erőteljes hozzájárulás látható 915,8 eV-nál, ami a Cu^+ -hoz rendelhető. Nem zárható ki, hogy $p_{O_2} = 3 \times 10^{-6}$ mbar nyomáson a réz ionok egy része felhalmozódik a CeO_2 film legkülső rétegében, feltehetően valamilyen vegyes oxid formájában, mivel utólagos Ne^+ maratás hatására mind a Cu(He), mind Cu(Ne) csúcsok eltűnnek a LEIS spektrumokból, emellett a Cu LMM Auger-spektrum intenzitása is lecsökkent, és sokkal inkább a fém rézéhez hasonló alakú lett. Mivel $p_{O_2} = 5 \times 10^{-7}$ mbar nyomáson használt receptünk azonos a korábbi tanulmányokban leírtakkal, ahol a rendezett $CeO_2(111)$ növekedését igazolták a Cu(111)-en [30,31], ezért nagy valószínűséggel azonosan (1,5 \times 1,5) illeszkedik a $CeO_2(111)$ a Cu(111) felületére a rendszerünkben is.

4.2.A kobalt és CeO₂ kölcsönhatása



25. ábra: He⁺ (a) és Ne⁺ (b) alkalmazásával kapott LEIS spektrumok, miután növekvő mennyiségű Co-ot deponáltunk 16 ML CeO₂(111)/Cu(111)-re 320 K-en.

Ebben a fejezetben azt fogom bemutatni, hogy miként vizsgáltuk a kobalt növekedését CeO₂(111)-en LEIS-sel és XPS-sel. A kobalt borítottság növekedésével a Ce LEIS intenzitása csökkent a He⁺ és a Ne⁺ spektrumokban is (**25. ábra**). A He-mal és a Ne-nal felvett LEIS spektrumokon egyértelműen látszik, hogy a nominális 1 ML Co borítottság nem elegendő a Ce csúcs eltűnéséhez, sőt a Ce hozzájárulás még $\theta_{Co} = 8$ ML-nél is detektálható, ami arra enged következtetni, hogy a Co nem rétegről-rétegre növekszik a cérián. Ez az eredmény szöges ellentéte annak, amit más szerzők javasoltak az XPS eredményeik alapján [59]. Fontos megjegyezni, hogy a LEIS sokkal kézenfekvőbb módszer a növekedési mechanizmus feltárására, mint az XPS, köszönhetően a legkülső atomi rétegre való érzékenységének. Ezt a viselkedést magyarázhatja egyaránt a Volmer-Weber növekedési mód (3D) vagy a Co és a Ce atomok/ionok szobahőmérsékletű keveredése. Alaposabban megvizsgálva a LEIS csúcsterületeket a Co borítottság függvényében még pontosabb képet alkothatunk a növekedési mechanizmusról (**26. ábra**).

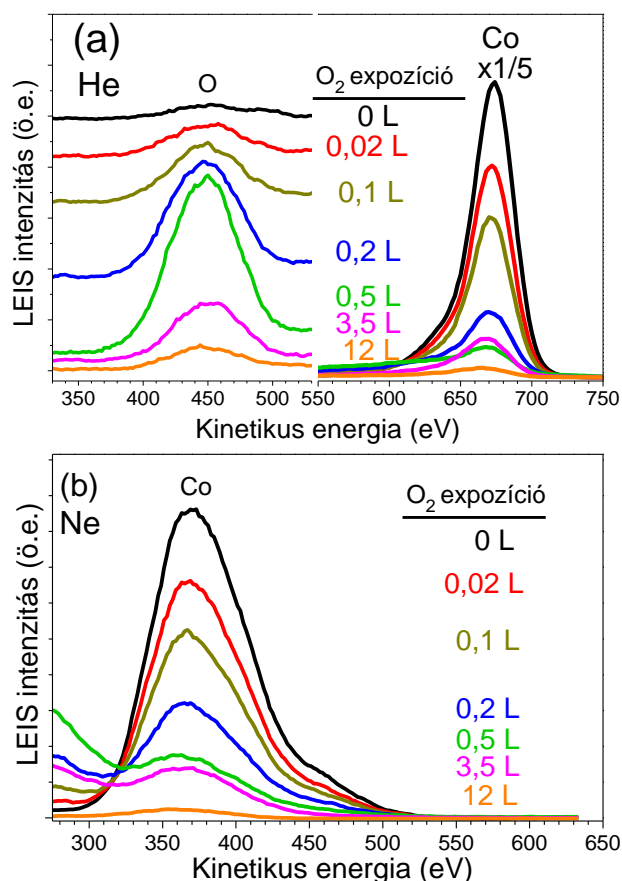


26. ábra: A héliummal (a) és a neonnal (b) kapott LEIS csúcsterületek a Co fokozatos 16 ML $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ felületre deponálása során 320 K hőmérsékleten. A betétek a Ce(He) és Ce(Ne) területek csökkenését mutatják a kisebb Co borítottságoknál. (c) A Ne^+ -nal detektált Co csúcsterületek a He^+ -mal kapott Co területek függvényében. (d) A Ne^+ -nal detektált Ce csúcsterületek a He^+ -mal kapott Ce területek függvényében.

Amennyiben a Co és a cérium-oxid keveredik a kobalt deponálása során, akkor ez a folyamat várhatóan sokkal jelentősebb a kisebb borítottságoknál a Co- CeO_2 határfelületen, mint a növekedés későbbi szakaszában, amikor az újabb Co atomok a már meglévő deponátokon landolnak távol a határfelülettől. Ez a viselkedés a Ce LEIS csúcs kis Co borítottságoknál tapasztalható enyhe csökkenését eredményezné, ami meredekebbé válna a további kobalt deponáció hatására. Viszont ha a 3D növekedés a főfolyamat, akkor egy meredekebb Ce jel csökkenés lenne várható kisebb borítottságoknál, hiszen a nagyon kicsi fém klaszterek általában kétdimenziósak. A növekedés háromdimenzióssá válásával kellene enyhébb csökkenést mutatnia a szubsztrát csúcs intenzitásának a kobalt borítottság függvényében. Az Au és Rh esetében ismert, hogy ezek a fémek 3D növekedési módot követnek a $\text{TiO}_2(110)$ felületen úgy, hogy monorétegnél jóval kisebb borítottságoknál (kvázi) kétdimenziós klasztereket képeznek [23,202]. Az általunk vizsgált rendszerben a Ce(He) és a Ce(Ne) LEIS területek csökkenése kevésbé meredek nagyobb Co borítottságoknál, ami egyértelműen 3D szigetek létrejöttére utal a deponáció során, nem pedig a kobalt és a CeO_2 réteg keveredésére. 1 ML Co deponálása 54%-os csökkenést eredményez a Ce(He) területben, míg a Ce(Ne) terület esetén ez az érték 64%. Mindazonáltal alacsony borítottságoknál (0,3 ML-ig) a Ce LEIS területek meredek csökkenése a kobalt növekedés közel kétdimenziós jellegére utal. Mindenesetre a szubsztrát Ce LEIS területeinek változása a Co borítottság függvényében nagyon hasonlít ahhoz, amit más Volmer-Weber

növekedést mutató rendszereknél tapasztaltak, ilyen például a Rh, Au és Pt a $\text{TiO}_2(110)$ -on [23,202,203]. Ugyanakkor a Co és a Ce kismértékű keveredése nem zárható ki teljesen.

Ellenőriztük a lehetséges neutralizációs effektusok fellépését a Co/CeO₂ rendszerben is. A Co CeO₂(111)-re való depozíciója során kapott Co(Ne) vs. Co(He) és Ce(Ne) vs. Ce(He) görbék a **26 (c, d) ábrákon** szerepelnek ebben a sorrendben. Ezek közel lineárisak, ami arra enged következtetni, hogy a Co depozíciója során nem lép fel jelentős mátrix effektus sem a He, sem a Ne esetében. Viszont a kobalt párologtatása a CeO₂(111) filmre az O(He) csúcs jelentős növekedését okozta. Tekintve, hogy a CeO₂(111) film legkülső rétegében az oxigén dominál, ez az erőteljes növekedés egy nem várt jelenség. Annak érdekében, hogy megértsük mi történt, egy vastag (16 ML), folytonos Co filmet képeztünk a Cu(111)-en, amelyen az O₂ szobahőmérsékletű adszorpcióját követtük LEIS-sel (**27. ábra**).

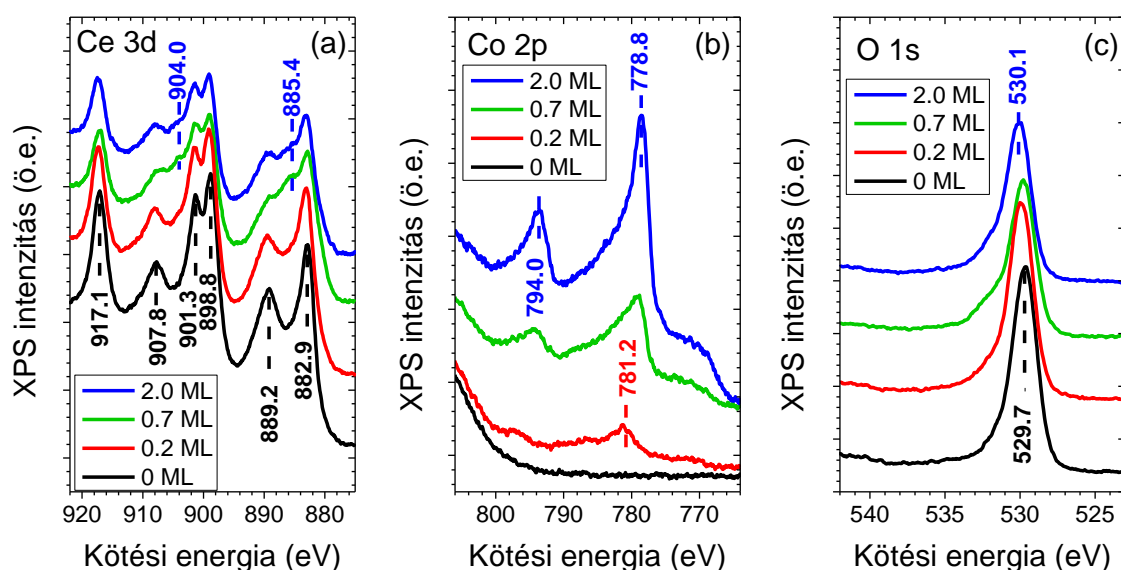


27. ábra: A héliummal (a) és a neonnal (b) kapott LEIS-spektrumok 16 ML Co filmről (Cu(111)-en) 300 K-es O₂ expozíciók után. Az (a) ábrán a Co régiót 5-szörös tényezővel csökkentettük az O régióhoz viszonyítva.

Azt az érdekes eredményt kaptuk, hogy az O₂ expozíció hatására az O(He) csúcs maximumot ér el ~0,5 L-nál, majd meredeken csökken a további oxigén adszorpció hatására.

A Co(He) és Co(Ne) csúcsok csökkenése viszont monoton az O₂ mennyiségének növekedésével (**27. ábra**). Ez a viselkedés egyértelműen az O csúcson létre jövő neutralizációs effektus eredménye. Ennek következményeképp a Co/CeO₂(111) rendszerben kapott O LEIS csúcsokat nem használtuk fel a későbbi elemzésekben. A tiszta Cu(111) Cu(He) LEIS csúcs területe és a tiszta, folytonos Co film Co(He) LEIS területének arányából a Co rézzel szembeni relatív érzékenysége S_{Co} = 0,70-nek adódott. Ahogy az előző fejezetben részleteztem a Ce-ra sokkal kevésbé érzékeny a LEIS, mint a rézre (S_{Ce} = 0,042). A LEIS Co-ra való nagy érzékenysége miatt (különösen a He-mal szemben) a **27 (a) ábra** spektrumait kisebb ionfluxussal vettük fel, mint a korábbi spektrumokat.

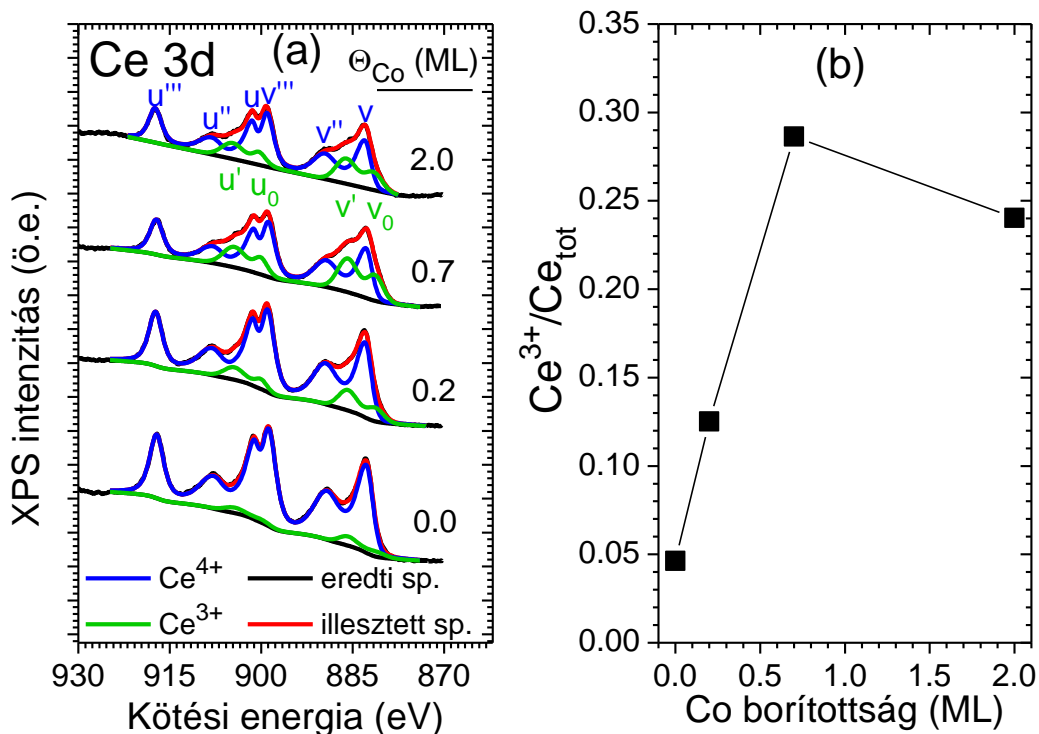
A Co szobahőmérsékletű növekedését a CeO₂(111)-en XPS-sel is vizsgáltuk (**28. ábra**).



28. ábra: A tiszta 16 ML CeO₂(111)/Cu(111) film XPS spektrumának Ce 3d (a), Co 2p (b) és O 1s (c) régiói, és azok, amelyeket különböző mennyiségű Co 300 K-en történő leválasztása után rögzítettünk.

A csúcsillesztések a tiszta CeO₂(111) spektrumokban felfedték, hogy a redukált Ce³⁺ ionoknak is van hozzájárulása a spektrumokhoz (**28. ábra**), amelynek mennyisége a teljes cérium intenzitás kevesebb, mint 5%-a. A Co deposíciója szobahőmérsékleten egy jól detektálható intenzitás növekedést eredményez a redukált komponensekben, ami a ~885,6 és a ~904,1 eV-nál lévő spektrum „völgyekben” bekövetkező intenzitás növekedés miatt csúcspont nélkül is jól látható. A Ce³⁺ frakció $\theta_{Co} \sim 0,7\text{ML}$ -ig növekszik, és ennél nagyobb mennyiségű kobalt deposíció hatására sem változik meg jelentősen. Ezt a megállapítást a Ce 3d tartomány csúcspontfelbontása igazolta (**29. ábra**). Megjegyzendő, hogy

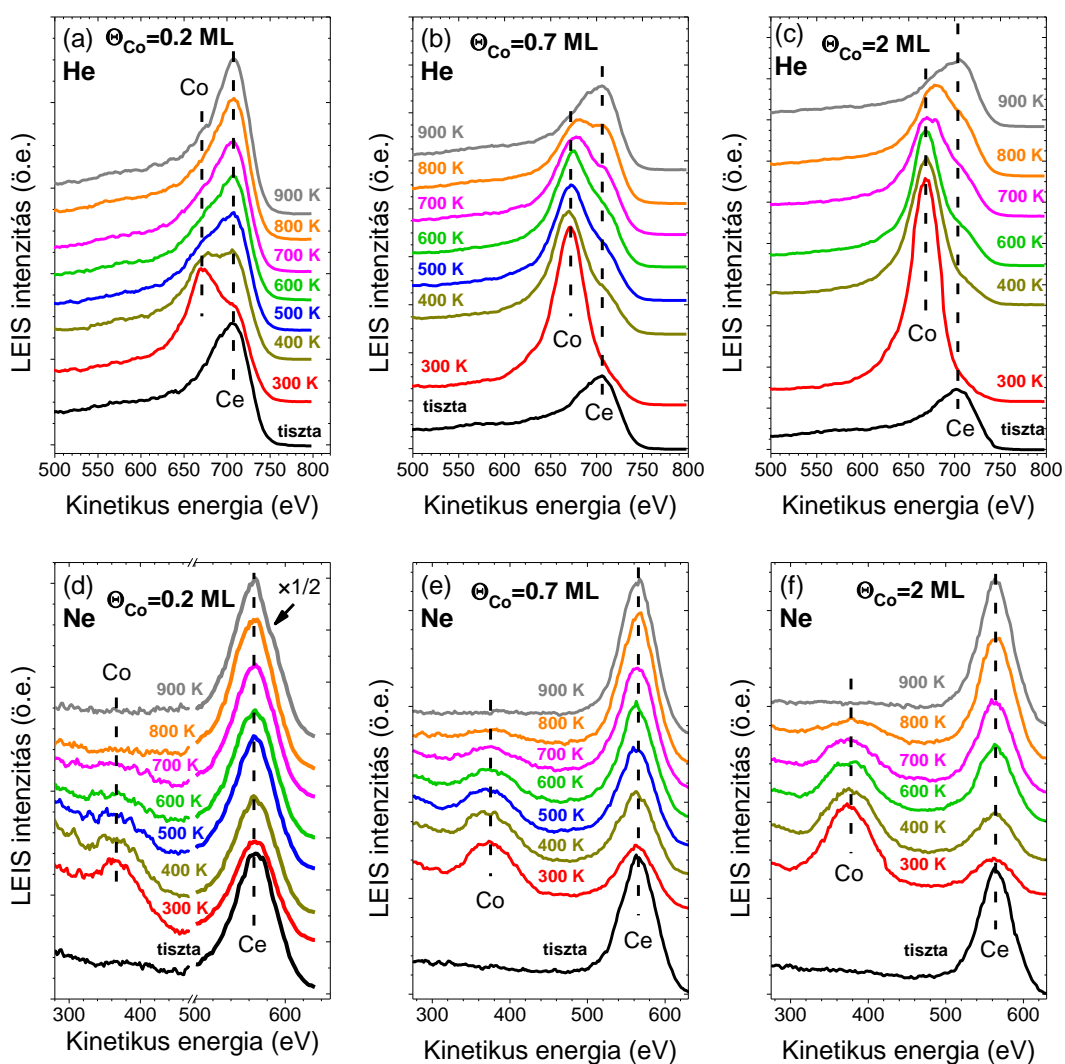
a csúcs illesztések során a Ce^{3+} és Ce^{4+} spektrumkomponenseinek kötési energiái és relatív intenzitásai, félértékszélességei (külön a Ce(III) és Ce(IV) komponensekre) rögzítve voltak (ld. előző fejezet), és csak az így létrejövő két burkológörbe intenzitását optimalizáltuk. A korábbi eredményeket figyelembe véve az u, v dubletet aszimmetrikusan illesztettük [199,200]. A megfigyelt változás arra utal, hogy a Co-ról a cériára elektron transzfer történik, ami a kis borítottságoknál a leginkább szembetűnő.



29. ábra: (a) Csúcsillesztés a tiszta 16 ML $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ film Ce 3d spektrumához, és azokhoz, amelyek különböző mennyiségű Co 300 K-en történő depozíciója után regisztráltunk. (b) A Ce^{3+} XPS területek és a teljes Ce területek aránya az a) pontban bemutatott illesztések alapján számítva.

Az eddigiek alapján a Co részben kationos jellegére lehet számítani. Az irodalomban fellelhető adatok alapján a fémes kobalt (Co^0) $\text{Co } 2p_{3/2}$ csúcsa aszimmetrikus, és 778,0-778,5 eV-nál jelenik meg. A Co^{2+} $\text{Co } 2p_{3/2}$ csúcsa jellemzően 780-781 eV között várható egy erős szatellittel 786-787 eV között. A Co^{3+} $\text{Co } 2p_{3/2}$ csúcsa körülbelül ugyanazon a helyen van, ahol a Co^{2+} -é, viszont ekkor nem jelenik meg szatellit csúcs [59–61,204]. 0,2 ML Co depozíciója a $\text{CeO}_2(111)$ -re a $\text{Co } 2p_{3/2}$ csúcs 781,0 eV-nál való megjelenését eredményezte, egy erős szatellit csúccsal 786,5 eV-nál, ami alapján ennél a borítottság értéknél a kobalt teljes mennyisége Co^{2+} -ként van jelen a felületen (**28 (b) ábra**).

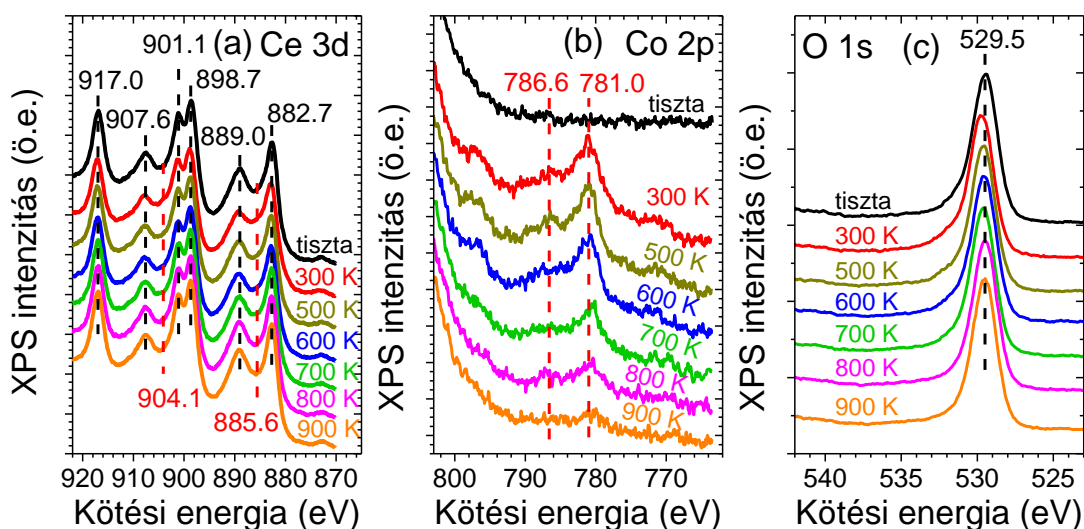
A Co 2p dublett csúcsai közti távolság ~ 16 eV volt, ami nagy pontossággal egyezik a CoO-ra korábban mért értékekkel [205,206]. A fém Co és a Co^{3+} estében ez a különbség ~ 15 eV lett volna. Amikor a kobalt mennyiséget 0,7 ML-ig növeltük a Co $2p_{3/2}$ csúcs pozíciója 779,0 eV-ra tolódott, viszont erősen aszimmetrikus volt a nagyobb kötési energiák felé és a szatellit csúcs is detektálható volt 786,5 eV-nál. Tehát ennél a borítottságnál Co^0 és Co^{2+} egyidejűleg jelen volt a felületen. A kobalt depozit $\theta_{\text{Co}} = 2$ ML-nél egyértelműen fémes volt, viszont nem zárható ki a Co^{2+} jelenléte sem. A ~ 773 eV-nál megjelenő kiszélesedő hozzájárulás a kobalt L_3VV Auger komponenséhez rendelhető. A Co és a Ce között szobahőmérsékleten is végbemenő redox reakcióról Martono és munkatársai is beszámoltak [59].



30. ábra: A He^+ (a-c) és a Ne^+ (d-f) ionokkal kapott LEIS spektrumok különböző Co mennyiségek 16 ML $\text{CeO}_2(111)$ -en 300 K-en való leválasztása, majd fokozatos 5 perces hőkezelése után. A (d) ábrán szereplő Ce csúcsot felére csökkentettük. Összehasonlításképpen a Co mentes $\text{CeO}_2(111)$ film spektrumait is megjelenítjük („tisztá”).

A Co(He) és Co(Ne) LEIS csúcsok területei, amelyeket a 0,2 ML Co CeO₂(111)-re történő depozíciója után vettünk fel, csak a 2%-át érték el a folytonos Co filmről felvett Co(He) és Co(Ne) csúcs területeknek. Ez egyértelműen arra utal, hogy az oxigén cériumról Co-ra történő diffúziója eredményezi a Co LEIS csúcs alacsony intenzitását a Co depozíciója során és ennek a folyamatnak a következménye az XPS-sel megfigyelt Co oxidáció is. Mindezek ellenére a Co LEIS csúcsok intenzitása elegendően nagy a pontos kvantitatív analízishez (lásd 300 K-es görbék a **30 (a, d) ábrákon**).

A következőekben LEIS-sel és XPS-sel vizsgáltuk a Co depozitok változásait a termikus gerjesztés hatására. Fontos kiemelni, hogy a LEIS adatok alapján a CeO₂(111) film megőrzi a folytonosságát 900 K-ig. A **30. ábrán** azok a LEIS spektrumok láthatók, amelyeket a Co depozíció és az azt követő lépcsőzetes felfűtések után vettünk fel a különböző Co borítottságoknál. Minden esetben a felfűtés a Co csúcs csökkenését eredményezte, amellyel párhuzamosan a Ce csúcs intenzitása megnövekedett. A $\theta_{\text{Co}} = 0,2$ ML-nél a 600 K-es termikus kezelés egy nagyon erős csökkenést (~80%-os) okozott a Co csúcsoknál, mind a He⁺-val, mind a Ne⁺-val rögzített spektrumokban (**30 (d) ábra**). A Co csúcs szinte teljes eltűnését 800 K-nél tapasztaltuk.



31. ábra: Az XPS spektrumok Ce 3d (a), Co 2p (b) és O 1s (c) régiói, amelyeket 0,2 ML Co 16 ML CeO₂(111)/Cu(111)-re 300 K-en történő leválasztása után rögzítettünk, majd lépcsőzetesen magasabb hőmérsékletekre fűtöttünk 5 perc időtartamokra. Összehasonlításképpen a Co mentes CeO₂(111) film spektrumát is megjelenítjük („tiszta”).

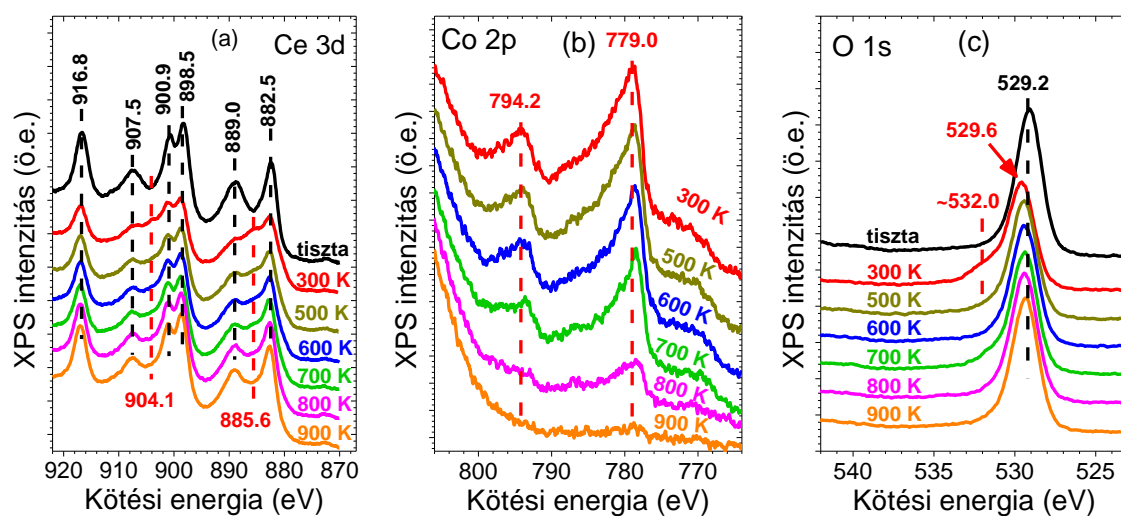
Ezeknek a változásoknak az értelmezéséhez összevetettük a LEIS és a hasonló XPS mérések adatait (**31. ábra**). Amint azt fentebb említettem, $\theta_{\text{Co}} = 0,2$ ML-nél, a kobalt

kizárólag Co^{2+} formában van jelen a felületen 300 K-es depozíció után, mindezt a Co $2p_{3/2}$ csúcs 781,0 eV-os kötési energiája, valamint a 786,5 eV-nál megjelenő „shake-up” szatellit megjelenése igazolja (**31 (b) ábra**). A kobalt oxidációjával egyidejűleg a Ce 3d tartományban enyhe redukció figyelhető meg (**31 (a) ábra**). A depozíciót követő felfűtések nem okoztak változást a kobalt oxidációs állapotában. A LEIS spektrumokkal ellentétben a Co $2p_{3/2}$ csúcs intenzitása csak kismértékben csökkent (~10%-kal) a 600 K-es fűtés hatására, és még a 800 K-es kezelés után is jól detektálható volt a Co 2p dublett, amelynek területe ekkor 40%-a volt a depozíció utáni spektruménak (vö. **30 (a, d) ábrákat** és **31 (b) ábrát**). Ezen összehasonlítások alapján a Co deszorpciójával nem magyarázható a Co hozzájárulás megszűnése a LEIS spektrumokban 800 K felett. Hasonlóan az oxidált Co részecskék agglomerizációja a felületen nem lehet magyarázata a Co LEIS csúcsok teljes eltűnésének. Végző soron a megfigyelt jelenségek legkézenfekvőbb oka a Co^{2+} ionok diffúziója a céria mélyebb rétegeibe. A Ce 3d tartományban a felfűtések hatására a cérium látszólagos visszaoxidálódását tapasztaltuk (**31 (a) ábra**), ami valójában a Ce^{3+} ionok egyenletesebb eloszlásának következménye: míg a redukált cérium-ionok kezdetben a Co-céria határfelületen helyezkednek el, addig a magasabb hőmérsékleteken a Ce^{3+} ionoknak a mélyebb rétegek felé irányuló és az oxigén-ionoknak a külső rétegek felé irányuló diffúziója a főfolyamat.

Megjegyzendő, hogy egy korábbi SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) tanulmányban azt javasolják, hogy a cériában bekövetkező öndiffúzió domináns folyamatának az oxigén diffúzióját tekintsük 900 K-ig, míg a cérium-kationokat tekintsük immobilisnak [207]. Jogosan merülhet fel néhányakban, hogy a termikus gerjesztés hatására eltűnő Co hozzájárulást a LEIS spektrumokból az oxigén diffúziója okozza. Ezzel a felvetéssel szemben két ellenérv van: (I) habár az oxigén adszorpciója erős csökkenéshez vezetett a Co csúcs intenzitásában (lásd **27. ábra**), de a Co LEIS csúcsok továbbra is detektálhatók voltak. Továbbá, atipikus jelenség az, hogy egy fém oxidációja, annak teljes LEIS-beli detektálhatatlanságát okozza [203,208]. Egy tisztán kivehető Co csúcs még a Co_3O_4 -en is detektálható LEIS-sel [209]. (II) A saját XPS méréseink alapján, 0,2 ML Co borítottságnál, szinte az összes Co atom oxidálódik Co^{2+} -á a depozíció során. Ennek a felületnek a felfűtése nem eredményezett észlelhető változást a Co 2p dublett alakjában, ami arra enged következtetni, hogy a Co LEIS csúcsok eltűnése során a Co nem oxidálódott tovább; tehát éppen ezen megfigyelések miatt gondoljuk azt, hogy a kobalt felfűtés hatására a céria filmbe diffundál. Itt kell leszögezni, hogy ez a jelenség nem egy erős fém-hordozó

kölcsönhatás (SMSI), hiszen az SMSI rendszerekben a fém részecskéket fedi el a hordozó oxid rétege [27,203,210].

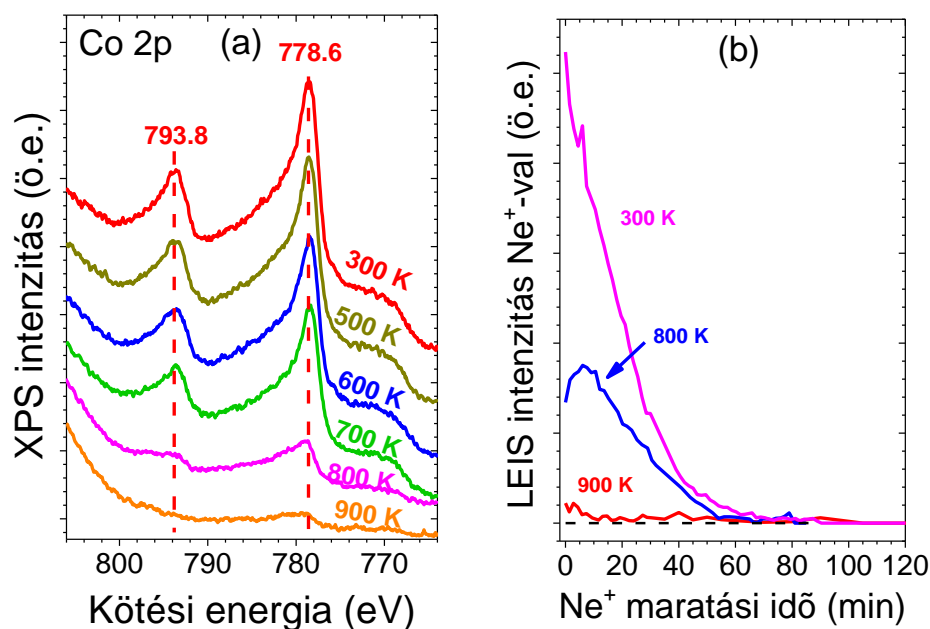
A 0,7 ML Co borítottsággal végzett termikus LEIS vizsgálatok részben hasonló eredményeket hoztak (**30 (b, e) ábra**), mint a 0,2 ML Co esetében. A fő különbség az volt, hogy a Co LEIS csúcsok intenzitása kevésbé meredeken csökkent: mind a Co(He), mind a Co(Ne) intenzitása meglehetősen nagy volt 600 K-en, továbbá a Co hozzájárulások teljes eltűnése csak 900 K-en történt meg. Az XPS mérések alapján a 300 K-en deponált 0,7 ML kobalt egy Co^0 és Co^{2+} keveréket hozott létre a felületen (**28 (b) ábra** és **32 (b) ábra**). A 700 K-re történő fűtés a Co $2p_{3/2}$ csúcs intenzitásának enyhe csökkenését okozta. A csúcs ekkor keskenyebb és kevésbé aszimmetrikus lett, köszönhetően a fémesebb jellegének, ami arra enged következtetni, hogy a szobahőmérsékleten kialakult Co^{2+} ionok könnyen bediffundálnak a céria filmbe. A 800 K-es fűtés jelentős csökkenést eredményezett a kobalt XPS intenzitásában, és a Co 2p dublett kiszélesedett a nagyobb kötési energiák irányába, ami a Co^{2+} komponensek relatív mennyiségének megnövekedését jelzi. A 900 K-re történő felfűtés után a Co 2p csúcsok alig detektálhatók. A $\theta_{\text{Co}} = 0,2$ ML viselkedésével szemben a fém Co hozzájárulása a Co 2p tartomány alakjához minden hőmérsékleten jelentős volt (**32 (b) ábra**). A Ce 3d tartományban a felfűtések hatására a spektrum alakja fokozatosan elérte a Ce^{4+} -ra jellemzőt, ami a korábban említett Ce^{3+} eloszlás megváltozásának következménye.



32. ábra: Az XPS spektrumok Ce 3d (a), Co 2p (b) és O 1s (c) régiói, amelyeket 0,7 ML Co 16 ML $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ -re 300 K-en történő leválasztása után rögzítettünk, majd lépcsőzetesen magasabb hőmérsékletekre fűtöttünk 5 perc időtartamokra. Összehasonlításképpen a Co mentes $\text{CeO}_2(111)$ film spektrumait is megjelenítjük („tiszta”).

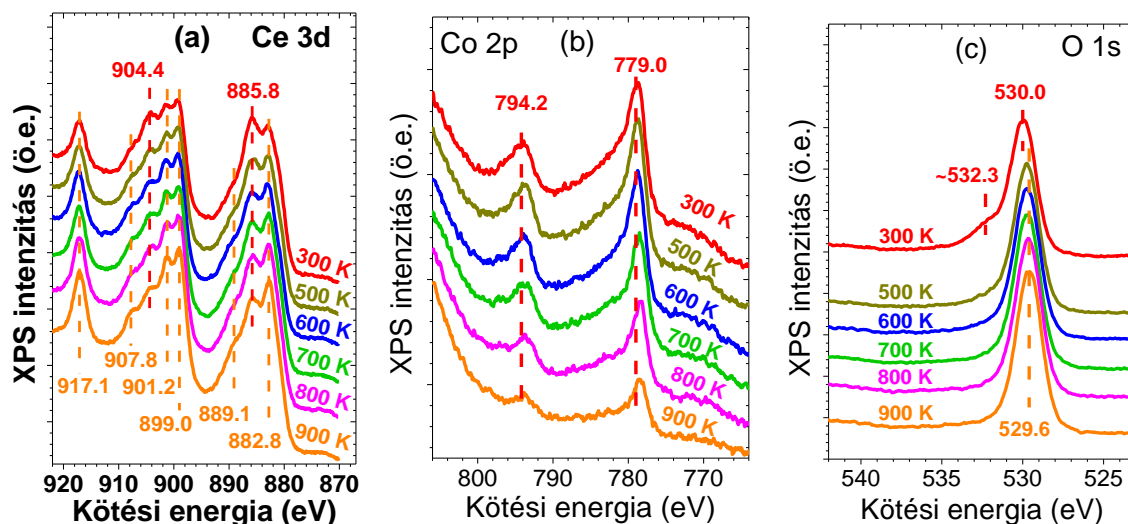
A 2 ML Co/CeO₂(111) felület az előzőekhez hasonló eredményeket hozott mind LEIS-sel (**30 (c, f) ábrák**), mind XPS-sel (**33 (a) ábra**). A Co 2p régióban a fémes komponensek dominálnak 700 K-ig. 800 K-en a Co 2p_{3/2} csúcs jelentős intenzitás csökkenése, kiszélesedése és nagyobb kötési energiák felé tolódása figyelhető meg, ami a kobalt oxidációjára utal.

Mivel a $\theta_{\text{Co}} = 0,7$ ML és a $\theta_{\text{Co}} = 2$ ML 700 K-ig erős fémes hozzájárulást mutat a Co 2p dublettben, valamint a Co növekedése Volmer-Weber típusú a CeO₂(111)-en, ezért feltételezhető, hogy a kobalt klaszterek agglomerizációja is hozzájárul a Co LEIS csúcsainak intenzitás csökkenéséhez. Másfelől viszont a Co²⁺ cériaába való diffúzióját egyértelműen igazoltuk $\theta_{\text{Co}} = 0,2$ ML esetében, így várhatóan a $T \geq 800$ K hőmérsékleteken megfigyelt kobalt oxidáció egy mélyebb céria rétegek felé irányuló diffúzióval jár együtt. Sőt a Co LEIS csúcs teljes eltűnése 900 K-en csak ezzel a folyamattal magyarázható (**30. ábra**). Annak érdekében, hogy további bizonyítékaink legyenek ennek a folyamatnak az igazolására és feltárjuk annak részleteit, Ne⁺-os maratás közben felvettük a különböző hőmérsékletekre felfűtött $\theta_{\text{Co}} = 2$ ML felületek mélységi profilját (**33 (b) ábra**).



33. ábra: (a) Az XPS spektrumok Co 2p régiója, amelyet 2 ML Co 16 ML CeO₂(111)/Cu(111)-re 300 K-en történő leválasztása után rögzítettünk, majd ezt követően 5 percdőtartamra magasabb hőmérsékleten hőkezeltünk. (b) Ne⁺ ionmaratással mélységprofilot vettünk fel 300 K-en, a 2 ML Co/16 ML CeO₂(111) felületekről, amelyeket 300 K-en készítettünk, majd 5 percig hőkezeltük a megadott hőmérsékleteken. Az ionáram ~ 120 nA/cm² volt.

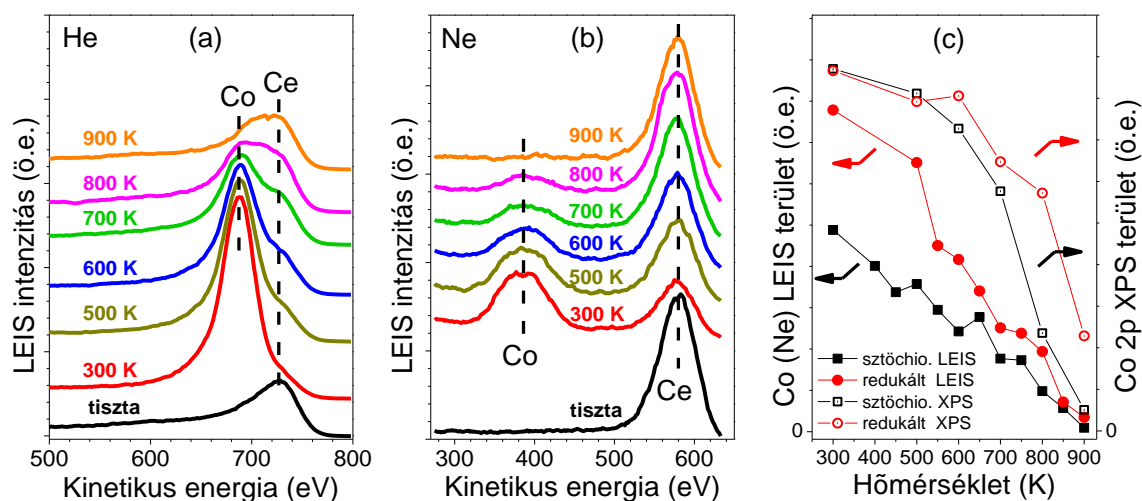
A 900 K-re felfűtött 2 ML Co/CeO₂(111) felület mélységi profiljában nagyon kis Co intenzitások voltak felfedezhetőek a teljes maratás alatt. Mindez annak a következménye, hogy szinte a teljes kobalt mennyiség egyenletesen végigdiffundált ezen a hőmérsékleten a céria filmen, egészen a réz egykristályig, amelybe végül bediffundált. Fontos, hogy a Cu(Ne) jel a maratás 90. percében jelent meg. A Co 300 K-es depozícióját követő mélységi profilból a Co hozzájárulás ~70 perc után tűnt el. A 800 K-es 5 perces fűtés utáni mélységi profil ezeknél valamivel összetettebb képet mutat. Kezdetben, azaz az első 8 percben a Co jelnövekedést mutatott, ami a kobalt feldúsulását jelzi a céria film közvetlen felülete alatt, ami a Co CeO₂-ba való diffúzióját erősíti meg. Mindenesetre vegyük észre, hogy a Co(Ne) intenzitás a teljes vizsgálat alatt a „300 K-es” mérés intenzitás értékei alatt maradt, amiből arra következtettünk, hogy a kobalt egy része már ezen a hőmérsékleten bediffundált a réz egykristályba. A mélyégi profil vizsgálatok alapján a kobaltnak a cériába történő diffúziója figyelhető meg, valamint magasabb hőmérsékleteken a kobalt az oxid film alatti réz egykristályba is bediffundál. Megjegyzendő, hogy Martono és munkatársai XPS tanulmányukban csak a Co agglomerizációját feltételezték a felfűtés hatására megnövekvő Co/Ce jel arány magyarázatában [59].



34. ábra: 0,7 ML Co leválasztása redukált céria felületre 300 K-en, majd ezt követő felfűtések után felvett XPS spektrumok. A redukált céria felületet 3 ML fémes Ce leválasztásával készítettük 12 ML CeO₂(111)/Cu(111) felületen 523 K hőmérsékleten („tisztá”).

Megvizsgáltuk, hogy a cérium-oxid film sztöchiometriájának milyen hatása van a kobalt növekedésére és a termikus gerjesztéssel szembeni viselkedésére. A redukált CeO_x felület

szintéziséhez 12 ML $\text{CeO}_2(111)$ vékonyrétegre 3 ML cériumot deponáltunk 523 K-en. A Ce 3d tartományban a Ce^{3+} komponensek domináltak, viszont a Ce^{4+} komponensek sem tűntek el. Amikor 0,7 ML Co-ot deponáltunk erre a felületre 300 K-en, a Co $2p_{3/2}$ csúcs keskenyebb és kevésbé aszimmetrikus volt, mint a $\text{CeO}_2(111)$ felületre deponált azonos mennyiségű fém esetében (34 (b) ábra). A spektrum alakja alapján a Co nagyobb arányban fémes jellegű, ami a Co és a cérium(III)-oxid közti kisebb mértékű redox reakció következménye. A Co 2p régióban a fémes spektrum alak volt jellemző a teljes hőmérséklet tartományban a felfűtések során (35 (b) ábra), szemben azzal, amit a $\text{CeO}_2(111)$ felületen tapasztaltunk (32 (b) ábra). Sőt a termikusan gerjesztés hatására bekövetkező intenzitás csökkenés a Co 2p tartományban enyhébb volt a redukált céria felületén, mint a sztöchiometrikus CeO_2 -on, ami alapján azt feltételezzük, hogy a Co mélyebb rétegekbe való diffúziójához kevésbé kedvezőek a feltételek. Ez utóbbi megállapítást megerősítették a LEIS adatok is (35 (a, b) ábrák), ahol a Co csúcsok csökkenése a hőmérséklet függvényében a redukált felületen kevésbé meredeknek adódtak. A Ce 3d tartományban egy enyhe reoxidáció figyelhető meg, ami a Ce^{3+} ionok homogenizálódásának a következménye, hiszen a mérések kezdetén a redukált Ce ionok a felület közelében koncentráálódtak. Hasonló spektrális változásokat tapasztaltunk a Ce 3d tartományban, amikor a redukált cérium(III)-oxid filmet Co ráadás nélkül fűtöttük fel.



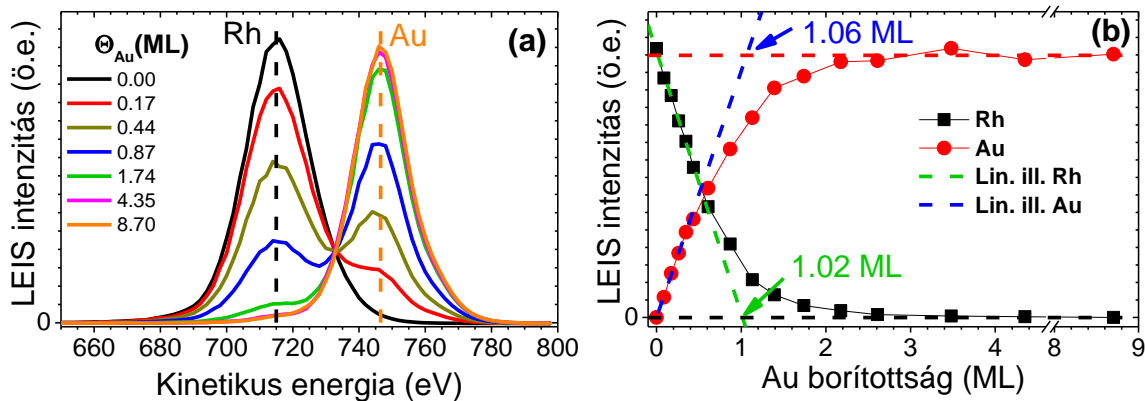
35. ábra: 0,7 ML Co depozíciója redukált céria felületre 300 K-en, majd az azt követő lépcsőzetes hőkezelés nyomán követése He^+ (a) és Ne^+ (b) LEIS által. A redukált céria felületet 3 ML fémes Ce leválasztásával készítettük 12 ML $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ felületen 523 K hőmérsékleten („tiszta”). (c) A Co(Ne) LEIS területek és a Co $2p_{3/2}$ régió XPS területeinek összehasonlítása (beleszámítva az L_3VV Auger hozzájárulást), amelyeket 0,7 ML Co sztöchiometrikus $\text{CeO}_2(111)$ -re és redukált CeO_x felületre történő depozíciója során kaptunk.

A **35 (c) ábrán** a Ne LEIS spektrumok Co területei és a Co 2p XPS területek (a Co L_{3VV} Auger hozzájárulásokkal) láthatók a hőmérséklet függvényében, amelyeket a sztöchiometrikus $CeO_2(111)$ és a redukált CeO_x felületekre deponált 0,7 ML kobaltról kaptunk. A Co 300 K-es depozíciója után a kobalt LEIS terület a redukált felületen sokkal nagyobb volt, mint a sztöchiometrikuson. Ennek az eltérésnek az oka kettős lehet: (I) a redukált felületen a kobalt feltehetőleg kisebb klasztereket képez. Ez egyezést mutathat azokkal a korábbi tanulmányokkal, amelyekben az Au atomok lassabb felületi diffúziójával magyarázták azt, hogy a redukált titán-oxid felületen kisebb arany nanorészecskék képződnek, mint a sztöchiometrikus oxidon [202,211]. (II) Másfelől a kobalt atomok kevésbé képesek oxigént elvonni a cérium-oxid rácstól, annak sztöchiometriája miatt, azaz a Co nanorészecskék kevésbé lesznek oxigénnel árnyékoltak.

Magasabb hőmérsékleteken a Co LEIS területek közti különbség a két felületen mérséklődik, bár a Co csúcs intenzitása mindvégig nagyobb volt a redukált felületen. Másfelől a Co XPS jelek közti különbség megnövekedett a felfűtés hatására (**35 (c) ábra**), ami arra utal, hogy ezen a felületen a Co atomok legkülső atomi rétegtől mért átlagos távolsága kisebb, más szóval mélyebb rétegek irányába történő termikus diffúzió gátoltabb. Mivel a Co 2p dubletthez jelentős a Co^0 hozzájárulás még 900 K-en is, miközben a Co LEIS csúcsok intenzitása közel zérus, lehetséges, hogy egy SMSI folyamat (enkapszuláció) játszódik le a redukált céria felületén.

4.3. Az Au Rh(111) felületen való növekedésének és termikus viselkedésének vizsgálata

Első lépésben 500 K-en vizsgáltuk az arany depozícióját a Rh(111) felületen He LEIS-sel (36. ábra). A kutatócsoportunk korábbi publikációiban már részletesen bemutatásra került, hogy neutralizációs effektus sem a Rh-mal, sem az Au-nyal szemben nem lép fel, azaz a LEIS adatok kvantitatív elemzésre felhasználhatók [90]. Mind a Rh intenzitások csökkenése, mind az Au intenzitások növekedése lineáris az Au borítottság függvényében $\theta_{\text{Au}} = 0,45$ ML-ig (36 (b) ábra). Figyelemre méltó, hogy ha a Rh intenzitások lineáris csökkenését extrapoláljuk, akkor az az abszcisszát a $\theta_{\text{Au}} \approx 1$ ML-nél metszi. Hasonlóan az ebbe a borítottság tartományba (0-0,45 ML) eső Au intenzitásokra illesztett egyenes a telítési arany intenzitást a $\theta_{\text{Au}} \approx 1$ ML-nél éri el. Ezek a megfigyelések két fontos információt szolgáltatnak: (I) az arany kétdimenziós (2D) növekedési módot követ körülbelül 0,5 ML borítottságig, (II) 500 K-en az Au nem diffundál be a Rh(111) felület alatti rétegeibe ebben a borítottság tartományban.

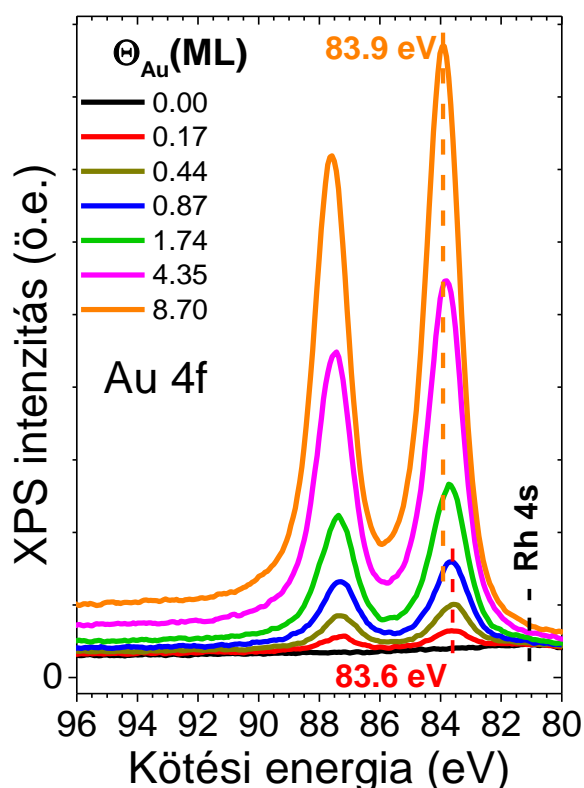


36. ábra: a) He LEIS spektrumok és b) LEIS intenzitások, amelyeket Rh(111)-en 500 K-en végzett Au depozíciója során rögzítettünk. Az első öt mért pontra illesztett egyeneseket is bemutatjuk a b) ábrán mind a Rh, mind az Au esetében.

Nagyobb borítottságoknál a Rh és az Au intenzitások kevésbé meredeken változnak. A Rh csúcs szinte teljes eltűnése és az Au intenzitás szaturációja, csak $\sim 2,5$ ML borítottságnál következik be. A neonnal végzett LEIS mérések ezzel megegyező eredményeket adtak. Megjegyzendő, hogy LEIS-sel – akár He-mal, akár Ne-nal történt a mérés – még $\theta_{\text{Au}} = 8,7$ ML-nél is nyomnyi mennyiségű (0,004 ML) Rh mutatható ki a legkülső atomi rétegben. Emlékeztetőül, a tömbi fázisban nem elegyedő fémekről szóló tanulmányok

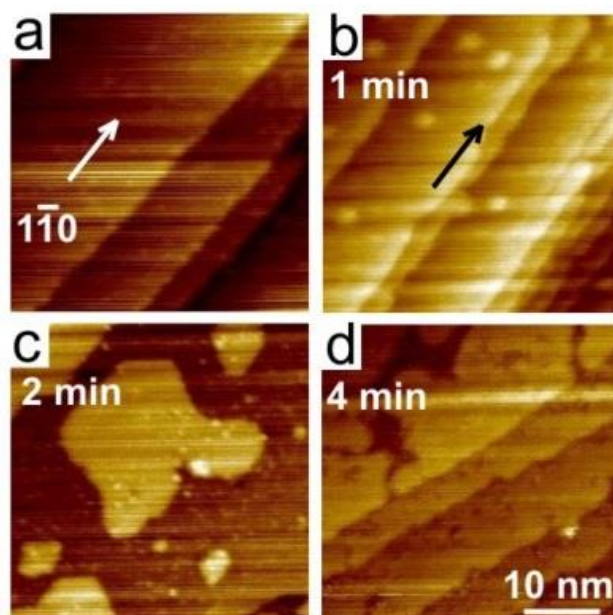
szerint, ahol az alacsonyabb felületi szabadenergiájú fémeket deponálták a magasabb felületi szabadenergiájú szubsztrátra, a felületi ötvözet létrejött a legkülső határfelületi rétegre korlátozódik [77–80]. Tehát feltehető, hogy az arany nem elegendik a Rh szubsztráttal ezen a hőmérsékleten. Ehelyett a LEIS intenzitások változásának eltérése a kezdeti linearitástól a nem tökéletesen rétegről rétegre történő növekedéshez rendelhető (lásd lentebb).

Az 500 K-es lépcsőzetes Au depoziációt a Rh(111)-en XPS-sel is nyomon követtük. Alacsonyabb borítottságoknál az Au 4f_{7/2} csúcs meglehetősen alacsony pozícióban jelent meg (83,6 eV **37. ábra**). Az arany mennyiségének növekedésével a dublett fokozatosan toldott a nagyobb kötési energiák felé. A tömbi fázisra jellemző kötési energiát (84,0 eV) ~17 ML borítottságnál érte el az Au 4f_{7/2} csúcs. Az Au párologtatás ugyanakkor nem okozott eltolódást a Rh 3d dublettben. A kis borítottságoknál észlelt alacsony Au 4f_{7/2} pozíciót legkézenfekvőbben a törzselektronenergia felületi eltolódásával (surface core level shift, SCLS) magyarázható, amely a korábbi eredmények szerint Au(111)-en -0,4 eV [212].



37. ábra: Au 4f XPS spektrumok, amelyeket a Rh(111)-re 500 K-en végzett Au fokozatos depoziációja során rögzítettünk. A kis Rh 4s csúcs is észrevehető a spektrumokban.

Az Au 500 K-es növekedését a Rh(111) felületen STM-mel is nyomon követtük. A **38. ábrán** 40 nm×40 nm-es területek konstans áramú (cc) képei láthatók. A **38 (a) kép** a tiszta Rh(111) felület tipikus lépcsőzetes struktúráját mutatja. Ahogy az látható, a teraszok egyenletesek és a terasz élek az egyik szoroson pakolt kristálytani iránnyal párhuzamosak ($[1\bar{1}0]$), és többé-kevésbé egyenesek. A megfigyelt $0,22\pm 0,01$ nm-es lépcső magasságok jól egyeznek a tömbi szubsztrátra jellemző krisztallográfiai atomsík távolságokkal. Kis mennyiségű Au ($\sim 0,2$ ML) deposíciója kvázi kör alakú krisztallitokat eredményez, és a terasz élek feldurvulása is észlelhető (**38 (b) kép**).

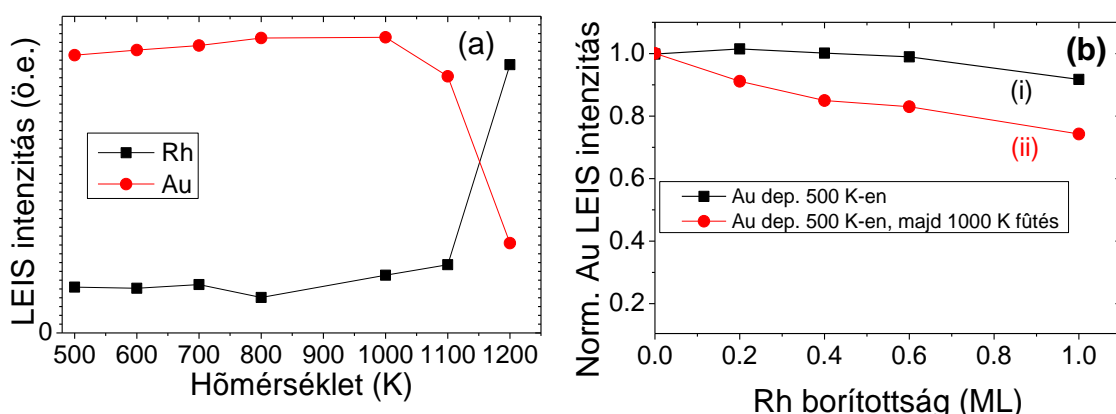


38. ábra: 40 nm×40 nm-es STM cc-képek (a) egy tiszta Rh(111) felületről, majd különböző mennyiségű 500 K-es Au deposíciókról: (b) 0,2 ML (1 perc), (c) 0,4 ML (2 perc), (d) 0,8 ML (4 perc).

Megjegyzendő, hogy ezeknél a vizsgálatoknál az arany deposíciója nem lépcsőzetesen történt, hanem minden borítottságot a tiszta Rh(111) felületen hoztunk létre. A 2D kiemelkedések a lépcsők mentén és a fényesebb kontrasztú csíkok a teraszok fellépő éleinél (a fekete nyíllal jelölt rész a képen) a Rh lépcsők mentén történő Au nukleációi eredményei. Nagyobb borítottságnál ($\sim 0,4$ ML) a teraszok jelentős részét egybeolvadt nanorészecskék foglalják el, melyeknek a mérete nagyobb, mint 0,2 ML Au esetében (**38 (c) kép**). Ezen részecskék átlagos magassága 0,28 nm volt, ami valamivel nagyobb, mint a kristálytani réteg-réteg távolság a tömbi aranyban (0,23 nm) vagy a tömbi Rh-ban (0,22 nm). Természetesen az észlelt viselkedés érzékenyen függ a teraszok szélességétől: 10-15 nm-nél

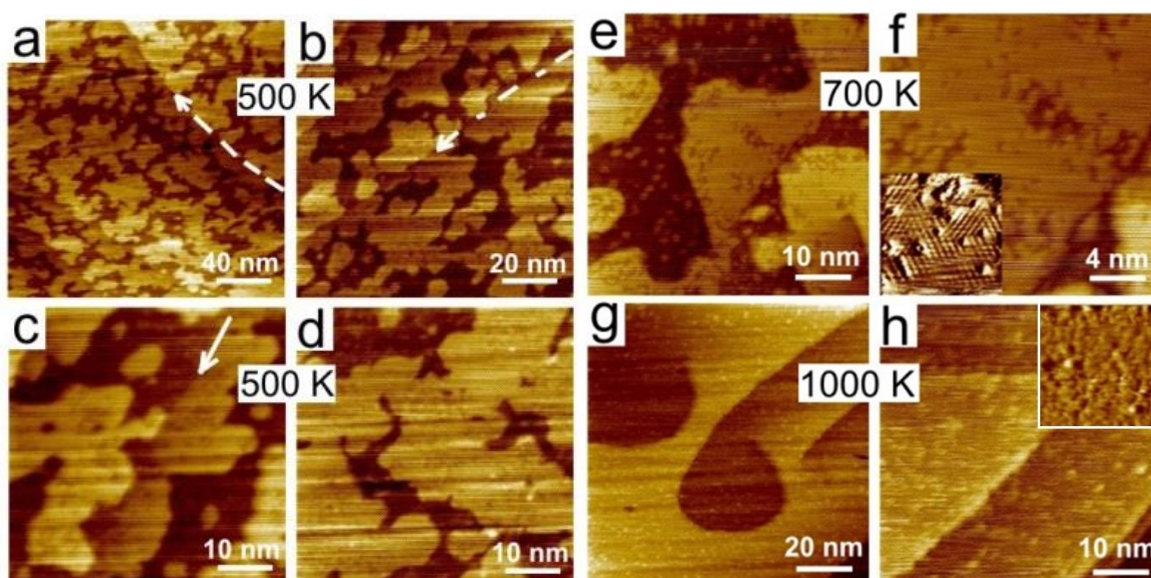
keskenyebb teraszokon a fellépő terasz élektől induló úgynevezett „step-flow” növekedés dominál. A **38 (d) kép** ~0,8 ML Au 500 K-es depozíciója után készült, ekkor a szélesebb teraszok részben arannyal fedettek (~80%-ban). Ez arra enged következtetni, hogy az Au borítottság 0,8 ML volt, 1×1 -es rendeződést feltételezve. A depozitoknak mindenesetre erős 2D karaktere van. Az eredeti lépcsős morfológia többé-kevésbé megmaradt, viszont a teraszok szélei már kevésbé egyenesek. Még nagyobb mennyiségű arany depozíciója (1,2 ML-ig) a második Au réteg megjelenését eredményezte, közel azonos jellemzőkkel, mint az első arany rétegnél. Megjegyzendő, hogy ebben az esetben az első rétegben betöltetlen régiók figyelhetők meg, amelyek aránya eléri az 5-10%-ot. Jelentősen nagyobb mennyiségű (~4 ML) Au depozíciója után a felületen nagy kiterjedésű, sík arany teraszok figyelhetők meg.

Mind a LEIS, mind az STM alkalmas arra, hogy megállapítsuk egy adréteg növekedési módját. A LEIS és az STM adatok alapján az Au növekedése a Rh(111)-en jelentős 2D jelleggel bír, bár ~0,5 ML-től a LEIS adatok ettől enyhén eltértek (**36 (b) ábra**). Mivel a lépcsők meglehetősen szabálytalanok $\theta_{\text{Au}} \approx 0,8$ ML-nél (**38 (d) kép**), ez a LEIS viselkedés, annak tudható be, hogy az arany rétegek a felső teraszokon túlnőnek az alsóbb teraszok fölül. Mivel alacsony borítottságoknál a lépcsők már arannyal dekoráltak az alsóbb szintek felől, a túlnövő arany atomok egy Au rétegen fognak elhelyezkedni. A nem tökéletes rétegről rétegre növekedést az STM eredmények is megerősítették, hiszen $\theta_{\text{Au}} \approx 1,2$ ML-nél sem folytonos az első Au réteg.



39. ábra: a) 1,0 ML Au leválasztása Rh(111)-re 500 K hőmérsékleten, majd fokozatos hőkezelés magasabb hőmérsékleteken (4 perc). A He LEIS spektrumokat a megadott hőmérsékleten ~90 másodperc alatt gyűjtöttük. b) normalizált Au LEIS intenzitások, amelyeket a Rh fokozatos, 500 K hőmérsékleten történő deponálása után kaptunk különböző felületekről: (i) 0,4 ML Au depozíciója Rh(111)-re 500 K hőmérsékleten; (ii) 0,4 ML Au depozíciója Rh(111)-re 500 K hőmérsékleten, majd 1000 K hőmérsékleten történő 5 perces hőkezelés után.

A következőkben azokat az eredményeket részletezem, amelyeket az 500 K-en Rh(111)-re deponált Au rétegek felfűtési során nyertünk. A spektrumokat az adott hőmérsékleten vettük fel. Egy független mérés során a tiszta Rh(111) felületet használva ellenőriztük, hogy a fűtőfilament milyen hatással van a He LEIS spektrumok intenzitására. Ebben a mérésben semmilyen detektálható hatást nem tapasztaltunk. Jelentős változás nem tapasztalható az 1,0 ML Au/Rh(111) rendszer 1000 K-re történő fokozatos felfűtése során, míg 1100 K-en egy enyhe, majd 1200 K-en egy erőteljes csökkenést tapasztaltunk az Au csúcs intenzitásában, amivel párhuzamosan növekedett a Rh csúcs intenzitása (**39 (a) ábra**). Ez a változás az Au párolgása miatt ment végbe. Ehhez hasonlóan az Au 4f XPS területében nem figyelhető meg csökkenés 1050 K-ig, viszont jelentős intenzitás csökkenést tapasztaltunk az 1200 K-re fűtés után.



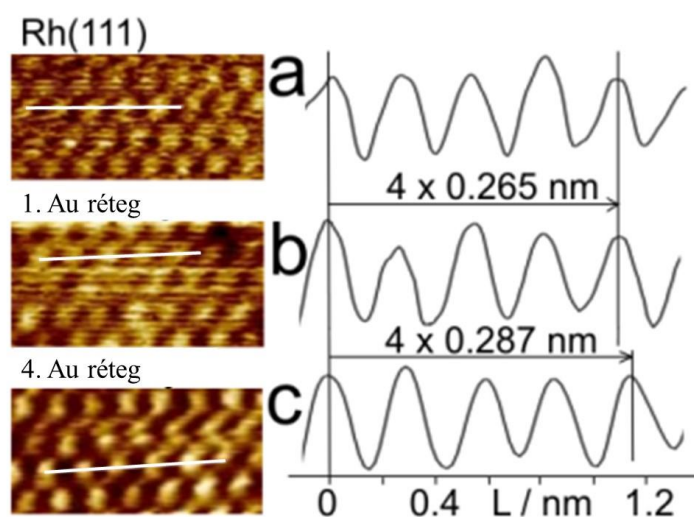
40. ábra: cc-képek, amelyeket 0,6 ML Au 500 K-es Rh(111)-re történő leválasztása után rögzítettünk: (a) $200 \times 200 \text{ nm}^2$, (b) $100 \times 100 \text{ nm}^2$; (c) és (d): $50 \times 50 \text{ nm}^2$. A 2 perces 700 K-es hőkezelés után rögzített cc képek: (e) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, (f) $20 \times 20 \text{ nm}^2$, (f) Betétkép: $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ -es ch-kép egy aranszigetről. A 2 perces 1000 K-es hőkezelés után rögzített cc képek: (g) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (h) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, a (h) Betétkép: $10 \times 10 \text{ nm}^2$ cc-kép.

Az STM képek a **40. ábrán** 0,6 ML Au 500 K-es depozíciója, és az azt követő 700 K-es és 1000 K-es fűtések (2 perc) után készültek. 500 K-en, ahogy fentebb kifejtettem, a preferált növekedési mód (step-flow növekedés) egyértelmű. Ez a jelenség tisztán kivehető a **40 (c) kép** nyíllal jelölt részén. Ahogy a képeken az látható, az alacsonyabb Rh teraszokon növekedett Au világosabb, mint a magasabb Rh terasz, azaz egy Au monoréteg látszólagos

vastagsága $\sim 0,04$ nm-rel nagyobb, mint egy Rh monorétegé. Ez a magasság különbség úgynevezett kémiai kontrasztot eredményez (amikor a különböző kémiai elemek az STM képen az eltérő látszólagos magasságuk alapján megkülönböztethetők), ami megfigyelhető azokon a Rh területeken, amelyek kismennyiségű Au atomot tartalmaznak és vice versa. A kémiai kontraszt eredete lehet mind morfológiai, mind elektronszerkezeti eredetű [213]. Véletlenszerűen elhelyezkedő fényesebb pöttyök találhatók az arannyal nem fedett ródium régiókban, és sötét pöttyök az arannyal fedett régiókban (**40 (c, d) képek**), ami Au-ból és Rh-ból álló inhomogenitásoknak tulajdonítható. Feltehetőleg a jól kondicionált tühegynek köszönhetően, azok a struktúrák, amelyek jellemző átmérője 1-1,5 nm, sokkal jobban kivehetőek a 700 K-es fűtés után (**40 (e, f) képek**). Figyelemre méltó, hogy az üregek (sötétebb részek) az Au rétegben (**40 (f) kép**) 1D jellegűek és hosszirányban követik a Rh egykristály fő krisztallográfiai orientációját. Jellemző látszólagos magassága/mélysége a világos/sötét nanostruktúráknak 0,08 nm/0,06 nm. Ez alapján ezek nem hibahelyek vagy adatok, hanem nagy valószínűséggel ötvözött atomok (Au a Rh rétegben ill. Rh az Au rétegben). A felvett képek alapján az ötvöződés mértéke $\sim 8-10\%$.

A **40 (f) képbe** beágyazott kép egy Au sziget 10×10 nm²-es konstans magassággal (ch) rögzített képe, amin párhuzamos vonalak láthatók (azaz atomi sorok) kisebb doménekbe rendeződve. A jellemző vonal-vonal távolság $0,47 \pm 0,01$ nm volt, közel kétszerese a legkisebb atomi sortávolságnak a Rh(111) felületen (0,232 nm), ami egy (2 \times 1)-es szerkezetre utal. Felmerült a kérdés, hogy mi történik a Rh(111) felület legkülső rétegéből kiváltott Rh atomokkal; természetesen ezek képesek az Au fedőréteggel ötvöződni. Más lehetőségként feltettük, hogy az Au atomok tetején stabilizálódnak a kiváltott Rh atomok. Ez utóbbi teória ellenőrzéséhez növekvő mennyiségben Rh-ot deponáltunk 500 K-en a Rh(111) felületre, amelyet előzetesen 0,4 ML arannyal dekoráltunk szintén 500 K-en. Meglepődve tapasztaltuk, hogy még 1 ML Rh is csak egy nagyon kis csökkenést idézett elő az Au LEIS intenzitásban (8%) (**39 (b) ábra (i) görbéje**), ami egyértelműen arra utal, hogy a Rh nagyon alacsony valószínűséggel stabilizálódik az Au szigeteken tetején. A 0,6 ML Au/Rh(111) felület 1000 K-re fűtése egy sokkal uniformizáltabb felületet eredményezett, ahol nincsenek egyértelműen elkülönülő Au szigeteken, viszont fényesebb pöttyszerű objektumok véletlenszerű elhelyezkedéssel megfigyelhetőek a felületen (**40 (g, h) képek**). A látszólagos magassága ezeknek a pöttyöknek $\sim 0,08$ nm volt. Az erről a felületről készült 'cc' képen (10×10 nm²) csak véletlenszerű inhomogenitások láthatók, ami feltehetőleg az ezen a hőmérsékleten lejátszódó nagymértékű felületi ötvöződés következménye (**40 (h) betétkép**).

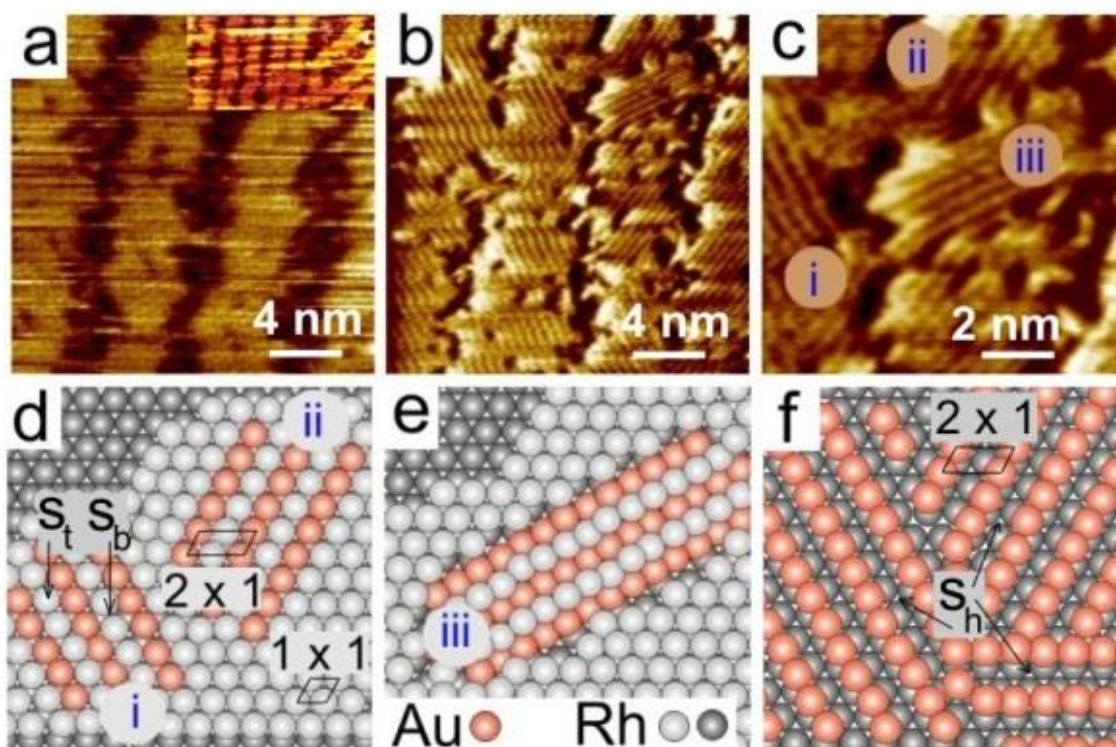
A (közel) atomi felbontású STM képeket könnyebb felvenni konstans magasság módban (ch), néhány felfűtés után. Néhány esetben láthatóvá vált a hexagonális atomi elrendeződés, ahogy azt a **41. ábra** mutatja a tiszta Rh(111)-nél és különböző arany borítottóságoknál. Összevetve a különböző rétegek atomjainak a periodicitását, az Au első rétege (1×1) szerkezetbe rendeződik (**41 (b) kép**), szigorúan követve a Rh(111) szubsztrát rendezettségét (**41 (a) kép**), ahol a mért rács paraméter $0,267 \pm 0,010$ nm. Viszont egy vastagabb Au rétegnek (~ 4 ML) a rács paramétere $0,287 \pm 0,010$ nm, ami a mérés hibáján belül egybeesik, a tömbi aranyra jellemző értékkel ($0,288$ nm) vagy a halszálka szerkezetű felületi arany struktúráéval ($0,280$ nm) [77,214]. Ezek az eredmények összhangban vannak a kutatócsoportunk korábbi következtetéseivel az arany depozitok nagyméretű Rh nanorészecskéken való növekedéséről, azaz az Au első és második rétege pszeudomorf a Rh(111) szubsztráttal.



41. ábra: 2×1 nm² atomi felbontású STM ch-képek (a) (tiszta) Rh(111) felületről, (b) 0,8 ML Au depozíciója után és c) 4 ML arany 500 K-es leválasztása, majd 2 perces 800 K hőmérsékletű hőkezelése után. A megfelelő magassági profilokat az ábra jobb oldalán jelenítjük meg.

Más részein a mintának – feltehetőleg a deformáció által vezérelve – ezektől eltérő szerkezetek képződtek (lásd például **40 (f) betétkép**). Egy összetett szerkezet figyelhető meg a **42. ábra** képein. Ebben az esetben $\sim 0,8$ ML aranyat deponáltunk 500 K-en a Rh(111)-re, majd 2 percig fűtöttük 1100 K-en; az utolsó lépése a felület preparálásának némi Au elpárolgását is eredményezhette (lásd **39 (a) ábra**). A 20×20 nm²-es cc kép (**42 (a) kép**) 3 nm széles csíkokat mutat a kvázi $[\bar{1}\bar{1}2]$ orientációval párhuzamosan futni, átlagosan

5,7 nm távolságra egymástól. Az átlagos magassága ezeknek a csíkoknak $0,09 \pm 0,02$ nm (ami jelentősen kisebb, mint amit az arany részecskékre mértünk). Eszerint olyan rekonstruált aranyként azonosíthatók, amelyek belemerülnek az arannyal nem fedett Rh régiókba (egyazon terasz részeként). Még részletesebb információval szolgálnak az ugyanerről a területről rögzített ch képek (**42 (b, c) képek**). Megjegyzendő, hogy ebben a képalkotó módban az üres régiók a csíkok között keskenyebbnek látszanak annál, mint amekkora értéket fentebb megadtam.



42. ábra: (a) egy 20×20 nm²-es STM kép, amelyet olyan Rh (111) felületről rögzítettünk, amelyre 0,8 ML Au-at deponáltunk 500 K-en, és 2 percig hevítettük 1100 K hőmérsékleten UHV-ban; az (a) betétképe egy nagyobb területet (50×25 nm²) mutató cc kép. A (b) 20×20 nm² és (c) 10×10 nm² állandó magasságú képek ugyanazon kezelés után lettek rögzítve. (d, e) a rendezett felületi ötvözet fázisok (i, ii, iii) golyómodelljei a (b) és (c) képek alapján. (f) a (2×1) szerkezet hipotetikus hozzáadott soros modellje.

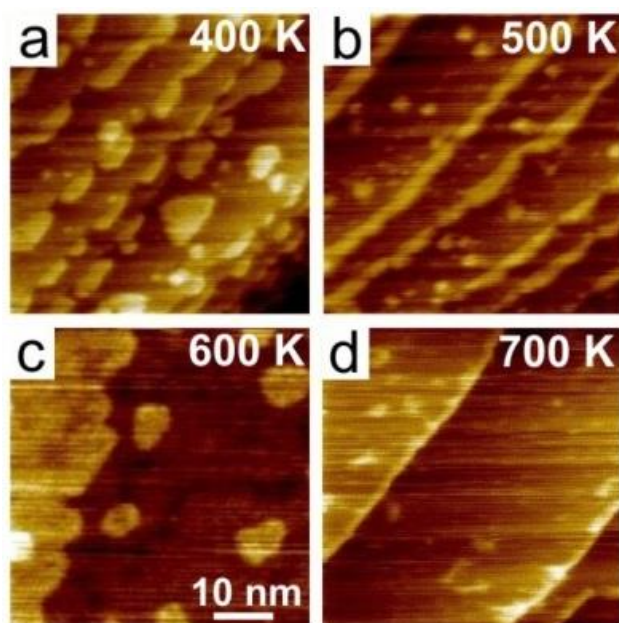
Nyilvánvalónak tűnik, hogy a nagyobb léptékű cc képeken észlelhető kismértékű változása a teraszok kontrasztjának, részben annak köszönhető, hogy a rendezett nanofázisok síkbeli kiterjedése 25 nm²-nél kisebb és közöttük sötét kontrasztú régiók vannak (**42 (b) kép**). Az atomsorok, amelyek a 'ch' módban láthatók, tipikusan a Rh(111) felület fő

krisztallográfiai irányait követik (fázis i és ii a **42 (c) képen**). Ahogy a **40 (f) képnél** leírtam a jellemző vonal-vonal távolság (0,47 nm) közel kétszerese az egymáshoz legközelebb álló atomi sorok távolságának a Rh(111) felületen (0,232 nm), ami egy (2×1)-es szerkezetre utal. Néhány esetben egy olyan struktúra is megjelenik, azonos vonal-vonal távolsággal, amely 30°-kal elfordult (iii fázis a **42 (c) képen**). Feltehetőleg ezt is a (2×1)-es szimmetria jellemzi, de ennek a szerkezetnek az egzaktabb leírása további munkát igényel. A fentebb tárgyalt szerkezetek modelljei a **42 (d-f) ábrákon** láthatók. Ahogy már fentebb írtam, néhány esetben a (2×1)-es szerkezet a Rh felett lévő arany szigetekben is megfigyelhető (**40 (f) kép**). A **42 (d) ábrán** látható modell véleményünk szerint helytálló ebben az esetben is és a szükséges Rh atomok a Rh(111) legkülső rétegéből válnak ki miközben az arany atomok ötvöződnek a Rh(111) teraszokba vagy azok széleibe. Az STM-mel megfigyelt (2×1)-es szerkezetet úgyis magyarázhatnánk, hogy az arany atomsorok a felület tetején vannak, és nem épülnek be abba (**42 (f) ábra**), ugyanakkor a **42 (a) kép** alapján a (2×1)-es régiók magassága kisebb, mint egy atomi réteg, ami kizárja a felületi sorok jelenlétét.

Annak érdekében, hogy további betekintést nyerjünk a kiváltott Rh atomok diffúziójába és stabilizációjába az Au-Rh ötvözött felületen, növekvő mennyiségben Rh-ot deponáltunk 500 K-en olyan 0,4 ML Au/Rh(111) felületre, amelyet korábban 1000 K-re fűtöttünk 5 percig. A Rh depozíciója erre a felületre (1 ML-ig) egy enyhe, de jól detektálható (26%) csökkenést eredményezett az Au intenzitásban (**39 (b) ábra (ii) görbéje**). Ez a megfigyelés arra utal, hogy a Rh atomok zöme nem olyan pozícióban stabilizálódik, amelyben árnyékolhatná az Au atomokat. Feltehetőleg a ródiummal ötvözött Au atomok helyet cseréltek a párologtatott Rh atomokkal (Au-Rh kicserélődés). Ugyanakkor a felpárologtatott Rh atomok egy kisebb része az ötvözet réteg tetején stabilizálódott, s így az Au LEIS jelének csökkenését okozta. Ezek a Rh atomok például az ötvözet legfelső atomsíkjának olyan hármas üregeiben kötődhetnek meg, amelyeket két Rh és egy Au atom alkot.

Az általunk tapasztalt felületi struktúra és morfológia kialakulását szabályzó kinetikai faktorok jobb megértésének érdekében a depozíciós hőmérsékletet is változtattuk. A minta hőmérsékletének hatását az Au depozíciójára úgy vizsgáltuk, hogy 0,2 ML aranyat deponáltunk a Rh(111)-re 400 K-en (**43 (a) kép**), 500 K-en (**43 (b) kép**), 600 K-en (**43 (c) kép**) és 700 K-en (**43 (d) kép**). Ahogy az látható, 400 K-en az Au nukleációja mind a lépcsőkön, mind a teraszokon végbe megy. A részecskék hosszúság kiterjedésük a lépcsők széleinél, míg a teraszokon sokkal kompaktabbak és nagyobb kiterjedésűek (> 15-20 nm). Megjegyzendő, hogy ez a tulajdonság feltehetőleg a depozíció sebességétől

függ, ami 0,25 ML/min volt ebben az esetben. Az így létre jött részecskék meglehetősen laposak, anélkül hogy bármilyen kémiai kontrasztot mutatnának a tetejükön.

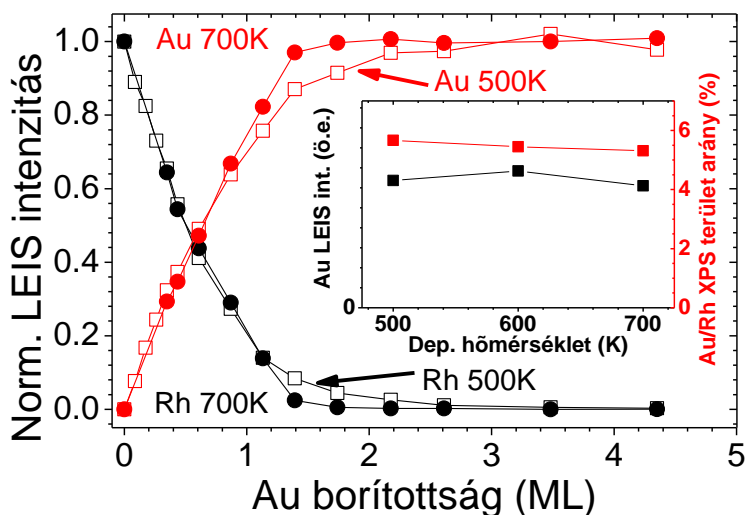


43. ábra: A felület hőmérsékletének hatása a Rh(111)-re leválasztott arany nukleációs folyamatára: (a) 400 K, (b) 500 K, (c) 600 K, (d) 700 K. Az arany mennyisége minden esetben 0,2 ML volt, a képek mérete 50 nm×50 nm, amelyeket konstans árammal lettek rögzítve.

Következésképpen az arany atomok az arany nukleációs centrumok felé diffundálnak, amelyek főleg a monoatomos Rh lépcsőknél képződnek, anélkül, hogy érzékelhetően ötvöződnének a legkülső Rh réteggel. A növekedés főbb elemei hasonlóak akkor, ha 500 K hőmérsékleten történik a depozíció (**43 (b) kép**). Természetesen, a magasabb hőmérséklet miatt, a nanorészecskék nukleációját a lépcsők irányító hatása határozza meg, ezért az arany ~3 nm széles csíkokat képez a lépcsőknél. Ezeknek a csíkoknak a relatív (a magasabb Rh teraszhoz viszonyított) magassága 0,05 nm, ami részben az arany nagyobb atomrádiuszának következménye, de elektronszerkezeti hatás is lehetséges. Mindazonáltal egy közös eleme a két hőmérsékletnek az, hogy többé-kevésbé szeparált az arany fázis a Rh szubsztráttól. Ettől viszont jelentősen eltér a 600 K-en készült felület (**43 (c) kép**). A lépcsők vonala hullámos lett, és mind a lépcsőknél, mind a teraszokon nukleálódott nanorészecskéken kémiai kontraszt jelenik meg. Ez a megfigyelés a ródium és az arany aktív keveredésére utal. A depozíciós hőmérsékletet tovább növelve 700 K-ig, a nukleáció kizárólag a lépcsőknél történik meg (step-flow mechanizmus), ahogy az a **43 (d) képen** látható és feltehetőleg ekkor már jelentős a felületi ötvöződés a teraszok teljes szélességében. A világosabb apró kör

alakú elemek a teraszokon $\sim 0,04$ nm-es magassággal, feltehetőleg egy nem egységes megjelenése a Rh és az Au kevert fázisának.

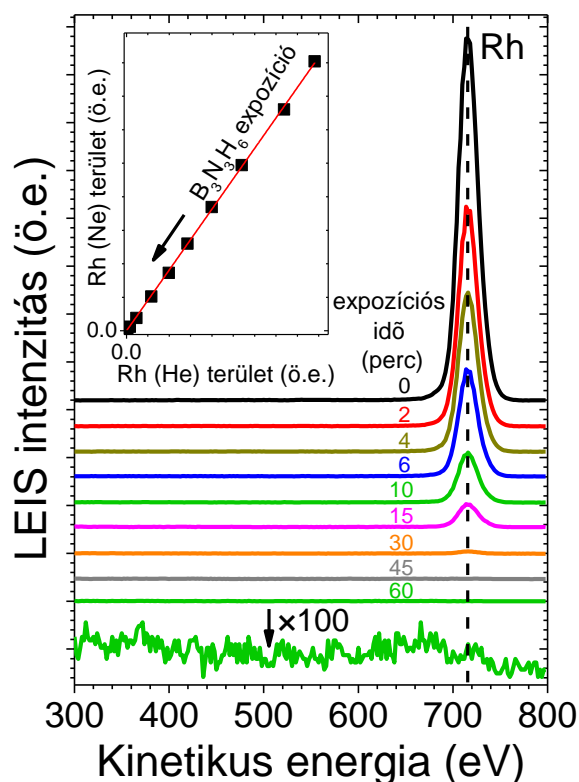
Hasonló méréseket XPS-sel és LEIS-sel is végeztünk. A 0,45 ML Au depozíciója a Rh(111)-re különböző hőmérsékleteken (500-700 K) közel azonos Au intenzitásokat eredményezett mind XPS-sel, mind LEIS-sel, erősen azt sugallva, hogy a megtapadási együttható nem függ a szubsztrát hőmérsékletétől, továbbá az arany tömbi diffúziója is kizárható ezen adatok alapján (**44. betétábra**). A LEIS intenzitás görbéket összevetve, amelyeket az 500 K és 700 K szubsztrát hőmérsékletű depozíció során vettünk fel, az látszik, hogy az arany 700 K-en jobban nedvesíti a felületet, különösen 1-3 ML tartományban, de a növekedés még ezen a hőmérsékleten sem tökéletesen kétdimenziós 0,5 ML mennyiség fölött (**44. ábra**). Ez a megfigyelés azt sugallja, hogy a Rh(111)-en 500 K-en az Au növekedésének enyhe eltérése a kétdimenzióستól inkább kinetikai, mint termodinamikai okokra vezethető vissza. Feltehetőleg a detektálható eltérés a rétegről rétegre való növekedéstől 700 K-en – legalábbis részben – az aktív felületi ötvöződésnek az eredménye.



44. ábra: Au és Rh He LEIS intenzitások, maximális értékükre normalizálva, amelyeket az 500 és 700 K-es Rh(111) felületre fokozatos leválasztott arany mennyiségekről kaptunk. Betétábra: Au LEIS intenzitás és az Au 4f/Rh 3d XPS területek aránya, amelyeket 0,45 ML Au Rh(111)-re történő leválasztása után kaptunk különböző szubsztrát hőmérsékleteken.

4.4. Az arany hatása a h-BN struktúrájára Rh(111)-en

A hexagonális bór-nitrid növekedését a Rh(111)-en nem tanulmányozták korábban LEIS-sel, ezért először ezt mutatom be részletesen. A **45. ábrán** azok a He LEIS spektrumok láthatók, amelyeket 1000 K-es fokozatos bórazin expozíciók ($\sim 2 \times 10^{-8}$ mbar) során vettünk fel. A bórazin adszorpciója és dekompozíciója a Rh csúcs fokozatos csökkenéséhez, majd eltűnéséhez vezetett, amely folyamatot nagy érzékenységgel nyomon tudtunk követni. Ezzel egy időben viszont nem jelentek meg új csúcsok az alacsony kinetikus energia tartományban 337 eV-nál és 414 eV-nál, ahol a B és a N hozzájárulásokat vártuk. Ez a megfigyelés összhangban van a Pt(111)-en és Ru(0001)-en végzett korábbi LEIS vizsgálatok eredményeivel és azzal magyarázható, hogy a LEIS-nek alacsony az érzékenysége a könnyű elemekre [106]. Megjegyzendő, az ion fluxust alacsonyan kellett tartanunk a h-BN fedőréteg maradásának elkerülése érdekében.



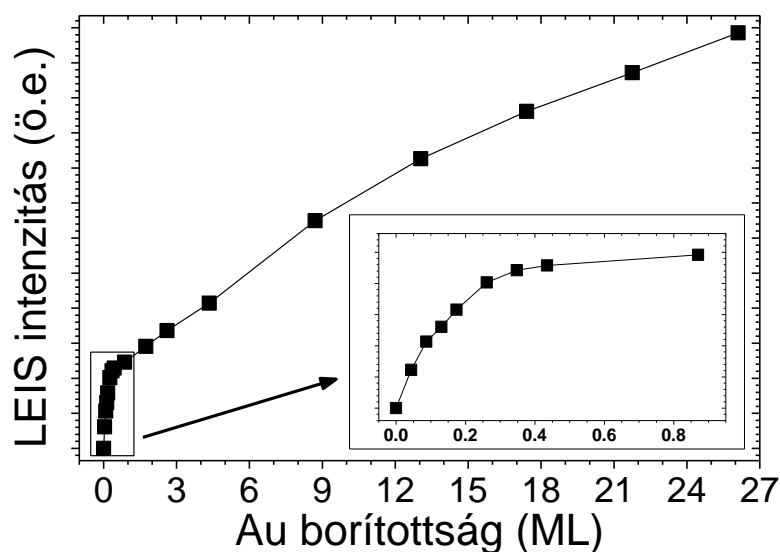
45. ábra: 300 K-en felvett He LEIS spektrumok a Rh(111) felületről, amelyre $\sim 2 \times 10^{-8}$ mbar bórazint exponáltunk 1000 K-en, egyre növekvő ideig. Az utolsó spektrumot felnagyítva is megjelenítjük. Betétábra: A Ne-nal gyűjtött Rh LEIS területek a He-mal mért értékek függvényében. Ugyanitt az egyenes illesztést is ábrázoljuk.

Mivel a neutralizáció az egyszeres szóródás során is jelentős, az ionszórás csúcsok intenzitása erősen függ a felületi atomokkal ütköző nemesgáz ionok neutralizációs valószínűségétől. A neutralizációs valószínűség mátrix effektusa rendkívül ritka a LEIS-ben [40], mindenesetre vizsgáltuk, hogy a Rh(111)-en növesztett h-BN esetében fellép-e neutralizációs effektus. Ahogy azt fentebb kifejtettem [215], ha ugyanazon mérés során nyert Ne LEIS spektrumok csúcsterületeit a He LEIS spektrumok csúcs területeinek függvényében ábrázoljuk és ha a neutralizációs effektus elhanyagolható, akkor lineáris összefüggést kell látnunk. Ilyen lineáris viselkedést figyelhető meg a Rh(Ne) vs. Rh(He) görbén is (**45. betétábra**), ami arra utal, hogy nincs neutralizációs effektus a h-BN/Rh(111) rendszerben. Következésképpen a Rh LEIS intenzitása kvantitatívan elemezhető, azaz a h-BN réteg teljesen folytonos a szintézis folyamat végére, és kevesebb, mint 0,0005 ML Rh maradt fedetlen. Megjegyzendő, hogy egy korábbi LEIS tanulmányban már kizárták a neutralizációs effektust a Rh-ra és az Au-ra [90].

4.4.1. Az arany növekedése és interkalációja h-BN nanohálón

Habár az arany növekedését a h-BN/Rh(111)-en már korábban tanulmányozták (nem LEIS-sel), elvégeztünk néhány ezzel kapcsolatos kísérletet. Ezek eredményei megegyeztek az irodalmi értékekkel, viszont néhány különbségre is fény derült. Először a LEIS vizsgálatok eredményeit mutatom be, amikor az aranyat 300 K-en deponáltuk a h-BN/Rh(111) felületre (**46. ábra**). Az Au LEIS intenzitásai meredeken növekednek kis Au borítottságoknál, míg nagyobb arany mennyiségeknél az intenzitás változás meredeksége csökken. Megjegyzendő, az Au csúcsok intenzitása nem érte el a telítési értéket még $\theta_{\text{Au}} = 27$ ML-nél sem, ami azt sugallja, hogy az arany fedő réteg nem folytonos. Ez a viselkedés a 3D növekedés ékes bizonyítéka, feltételezve, hogy nem az interkaláció a domináns folyamat 300 K-en. Mindenesetre, ha az interkaláció valamelykor mértékben be is következik ezen a hőmérsékleten, annak jelentősebb hatása lenne kisebb mennyiségű aranyra, hiszen a h-BN felületén korábban létrejött Au klaszterek képezik a nukleációs centrumait a később érkező Au atomoknak. Viszont a méréseink során az Au csúcs intenzitása sokkal gyorsabban növekedett kis borítottságoknál, ami arra utal, hogy az interkaláció nem jelentős 300 K-en. Külön méréssel meghatároztuk a folytonos arany réteg Au LEIS intenzitását, ekkor lépésről lépésre növeltük az Au mennyiségét a Rh(111) felületen 500 K-en. Ahogy fentebb kifejtettem a Rh(111) teljes fedése 2,5 ML mennyiségű arannyal érhető el [193]. A telítési Au intenzitás ismeretében a kezdeti meredeksége a **46. ábra**

görbéjének 1-2 réteg vastag arany részecskék kialakulására utal, ami azt sugallja, hogy az Au kezdeti növekedése a h-BN-en inkább kétdimenziós, ami megegyezik az irodalmi adatokkal [2,155].



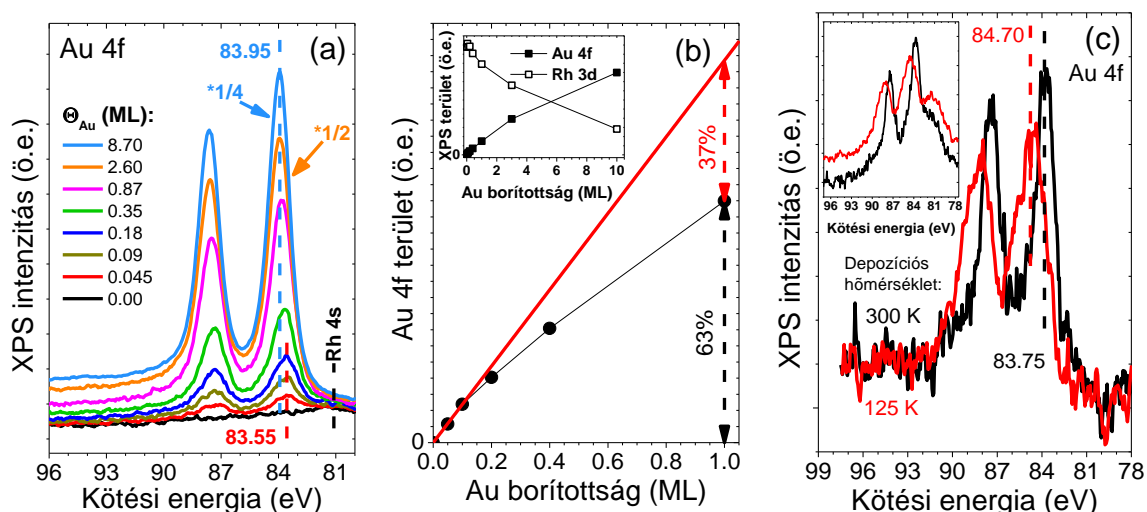
46. ábra: Au LEIS intenzitások, amelyeket az arany h-BN/Rh(111) felületére 300 K-en történő depozíciója során kapunk.

Az XPS mérések a szobahőmérsékleten a nanohálóra deponált aranyról (**47 (a) ábra**) meglehetősen alacsony Au $4f_{7/2}$ kötési energiát (83,55 eV) mutattak $\theta_{Au} = 0,045$ ML-nél. Habár ez megegyezik a korábbi eredményekkel a h-BN/Rh(111)-ről [2,155], mégis kissé meglepő, hiszen kisméretű Au klasztereket szigetelő vagy félvezető felületeken vizsgáló tanulmány sokasága az Au $4f_{7/2}$ kötési energiáját nagyobbak találta, mint a tömbi fázisra jellemző értéket (84,0 eV), amit a kis klaszterméret miatt kevésbé hatékony árnyékoláshoz (screening) rendelnek [216]. Viszont DFT számítások [2,158,159] azt mutatták, hogy az Au atomok és a kis méretű Au klaszterek negatívan töltöttek a h-BN/Rh(111)-en. A mi feltételezésünk szerint az általunk is megfigyelt alacsonyabb kötési energiát a h-BN-ről (és a Rh(111)-ről) az Au nanorészecskékre történő elektron transzfer okozza. Növekvő arany mennyiségekkel, ahogy az várható volt, az Au $4f_{7/2}$ csúcspozíciója a tömbi fázisra jellemző értékre tolódott.

Az Au 4f területek az Au borítottság függvényében a **47 (b) ábrán** láthatók. Az Au dublett területét a következők szerint határoztuk meg:

(I) Először eltávolítottuk a Rh 4s hozzájárulásokat a spektrumokból és feltételeztük, hogy a Rh 4s csúcs alakja és pozíciója nem változik az arany adszorpció hatására. Ez a

feltevés valószínűleg teljesül, mivel a Rh 3d dublett alakja és pozíciója sem változott. A Rh 4s alakja ismert az Au 4f tartományról az arany depozíció előtt felvett spektrumból (fekete görbe az **47 (a) ábrán**). Az arany depozíció után integrálni kívánt spektrumból kivontuk az arany depozíció előtt felvett Au 4f spektrumot úgy, hogy azt előtte súlyoztuk a Rh 3d terület csökkenésének mértékével. Ezt a csökkenési faktort figyelembe kellett vennünk, hiszen az Au depozíciója csökkenést eredményez mind a Rh 3d, mind a Rh 4s területekben. A csökkenési faktora a Rh 3d-nek a vizsgált Au borítottságoknál könnyen meghatározható, ha az adott állapotról felvett Rh 3d régiót integráljuk egy Shirley alapvonal illesztés után, majd az így kapott értéket elosztjuk az Au depozíció előtt felvett Rh 3d tartomány hasonlóan kapott integrál értékével. A Rh 4s csökkenési faktorát egyenlőnek tekintjük a Rh 3d –ével. A Rh 4s eltávolításának fontosságát a **47 (c) ábrán** mutatjuk be.

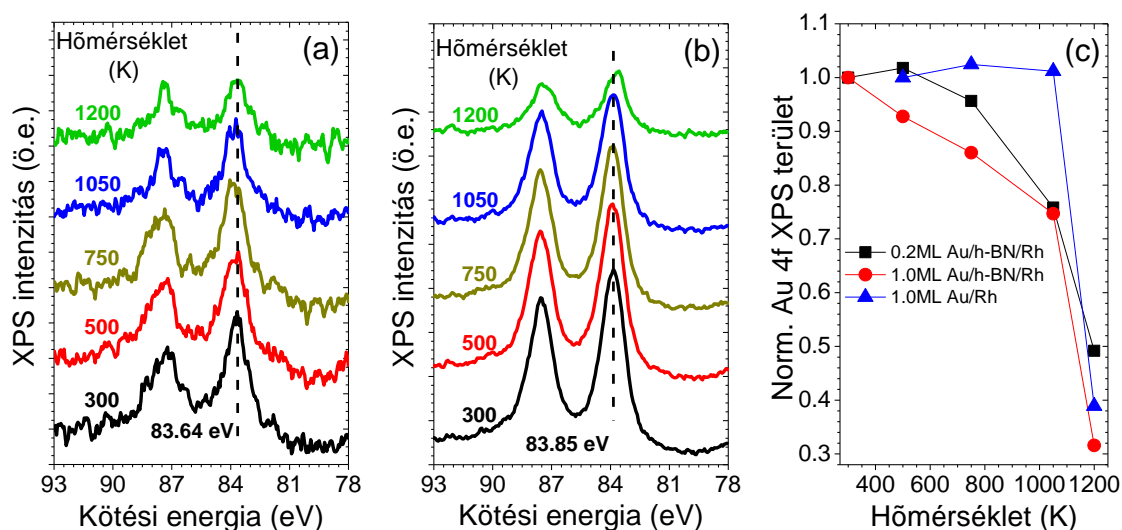


47. ábra: (a) Az XPS spektrumok Au 4f régiójáról az Au h-BN/Rh(111)-re történő fokozatos 300 K-en történő leválasztása során vettük fel. (b) Az (a) ábrán bemutatott spektrumok Au 4f dublettjeinek területe, az arany borítottság függvényében 1 ML-ig, Rh 4s hozzájárulás nélkül. A kezdeti meredekséget az első három adatpontra illesztett egyenes mutatja. (b) Betétábra: XPS csúcsterületek a nagyobb Au borítottságokig. (c) Au 4f XPS régió, miután 0,2 ML Au-at vittünk fel a h-BN/Rh(111)-re különböző szubsztrát hőmérsékleteken, az Rh 4s hozzájárulást kivontuk. Ugyanezen spektrumokat Rh 4s-ek kivonása nélkül mutatjuk be a (c) betétábráján.

(II) A Rh 4s hozzájárulásának eltávolítása után Shirley alapvonalat illesztettünk a vizsgált Au 4f spektrumra, és integráltuk azt csúcsillesztés nélkül. A későbbiekben bemutatott Au 4f XPS területeket (pl.: **48 (c) ábra**) azonos eljárással határoztuk meg.

Az Au 4f csúcsok jelentősen kiszélesednek és a magasabb kötési energiák felé tolódnak akkor, ha 0,2 ML aranyat alacsony szubsztrát hőmérsékleten (125 K) deponálunk a felületre (**47 (c) ábra**), összhangban a korábbi tanulmányok eredményeivel [2]. Az Au 4f csúcsok kiszélesedése arra utal, hogy az Au atomok nem egyetlen jól definiálható állapotban vannak. Az észlelt magas kötési energia feltehetőleg végállapoti (final state) effektus következménye, ami azért áll elő, mert alacsonyabb hőmérsékleten kisebb arany klaszterek jönnek létre, amelyekben az árnyékolás kevésbé hatékony. Emellett esetleg egy pozitív (kevésbé negatív) töltés állapot is szerepet játszhat. Számos különböző hordozón demonstráltak már, hogy a fémek alacsony hőmérsékletű depozíciója, kinetikai okokból, kisebb klaszterméretet eredményez [210,217]. Számos oxid és nem oxid inert felületen kimutatták, hogy kis méretű Au klaszterek esetén (<100 atom), az Au 4f_{7/2} csúcs kötési energia nagyon erősen felfelé tolódik (akár 1,8 eV-tal) [217,218].

A B 1s és N 1s csúcsai a h-BN nanohálónak 190,35 eV-nál és 398,05 eV-nál találhatók, összhangban az irodalmi adatokkal (**52. ábra**) [125,219]. Az arany depozíciója egy enyhe lefelé tolódását indukálta ezeknek a csúcsoknak nagy Au borítottságoknál.



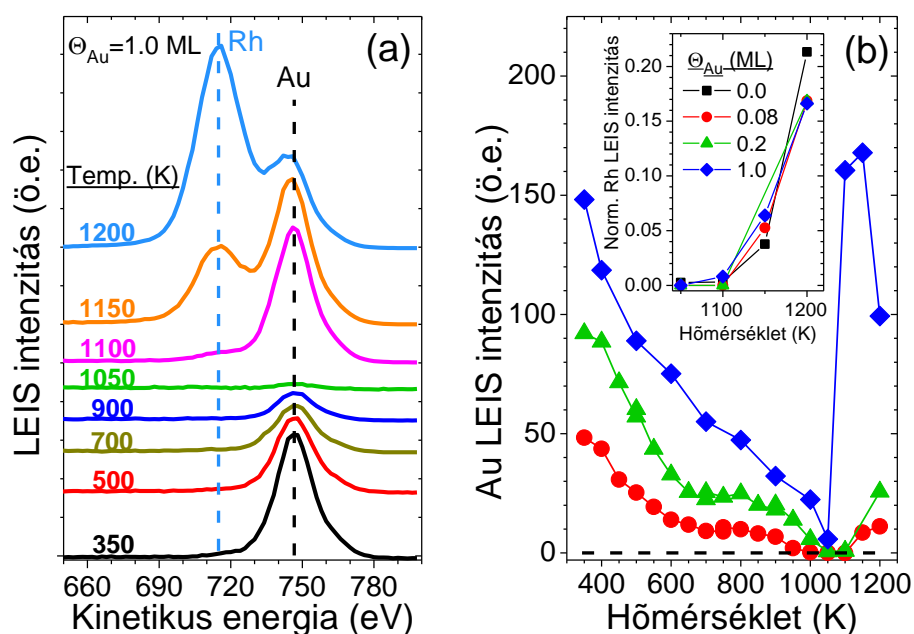
48. ábra: A (a) 0,2 ML és (b) 1,0 ML Au 300 K-es felvitele után a h-BN/Rh(111)-ről, majd azok fokozatos emelkedő hőmérsékletű 5 perces hőkezelése után rögzített Au 4f XPS régiók; az Rh 4s hozzájárulást kivontuk. (c) (a) és (b) ábrákon bemutatott Au 4f dublettek területei, a hőkezelési hőmérséklet függvényében, Rh 4s hozzájárulása nélkül. Az ábrán szintén bemutatásra kerülnek azok a területek, amelyeket az arannyal (1 ML) 500 K-en fedett Rh(111)-ről és az azt követő fokozatos hőkezelés után vettünk fel.

A nanohálóra 300 K-en párologtatott arany felfűtését különböző kezdeti Au borítottságoknál vizsgáltuk XPS-sel és LEIS-sel. Az Au 4f XPS spektrumai a $\theta_{\text{Au}} = 0,2$ ML és a $\theta_{\text{Au}} = 1,0$ ML borítottságoknak a **48 (a, b) ábrákon** láthatók. A Rh 4s komponens kivonása után meghatározott csúcs területei az Au 4f régióknak mérsékelten csökkentek (25%-kal) 1050 K-ig, míg egy erősebb csökkenés figyelhető meg 1200 K-en (a kezdeti intenzitás ~50%-a), ahogy azt a **48 (c) ábra** szemlélteti. A csökkenés három különböző folyamat következménye lehet: (I) az Au atomok deszorbeálódnak, (II) az Au nanorészecskék agglomerálódnak, vagy (III) az arany atomok interkalálódnak a h-BN és a Rh közé. A felületről lepárolgás (a klaszter méret változása nélkül) a deszorbeált Au mennyiségével arányos változást eredményezne, míg az agglomerizáció és interkaláció várhatóan sokkal kisebb csökkenést okozna az arany XPS jelében. Ezeket a méréseket alapul véve a párolgás mértékét durván 25%-osra becsüljük 1050 K-ig 0,2 ML és 1,0 ML borítottságoknál (ezen becslést lentebb még pontosítjuk). Megjegyzendő, hogy az Au deszorpciója a Rh(111) felületről elhanyagolható 1050 K-ig (**48 (c) ábra**).

$\theta_{\text{Au}} = 1,0$ ML-ig különböző borítottságoknál ion szóródási technikával is vizsgáltuk a lépcsőzetes felfűtés hatását az Au/h-BN/Rh(111) rendszerre. Az arany depozíciója a szubsztrátra minden esetben ~350 K-en történt. A $\theta_{\text{Au}} = 1,0$ ML-ről felvett spektrumok közül néhány a **49 (a) ábrán** látható. Az Au és Rh intenzitásai a felfűtés hőmérsékletének függvényében, amelyeket különböző kezdeti Au borítottságokról kaptunk a **49 (b) ábrán** szerepelnek. Minden esetben a felfűtés az Au csúcs lépcsőzetes csökkenéséhez vezetett és ~1050 K-ig (szinte) teljesen eltűnt, de az Au és a Rh csúcsok újra megjelentek ennél magasabb hőmérsékleteken. Az arany csúcsoknak teljes eltűnése alapvetően az Au h-BN réteg alá történő interkalációjához rendelhető, hiszen az XPS kimutatta, hogy a deszorpció 1050 K-ig korlátozott. Míg AES-sel és STM-mel gyakran körülményes egyértelműen bizonyítani a mélyebb rétegek felé irányuló diffúziót, a LEIS – XPS-sel kombinálva – világos bizonyítékot ad erre.

Az Au és a Rh csúcsok újbóli megjelenése a magasabb hőmérsékleteken a hexagonális bór-nitrid réteg kinyílásához/felbomlásához rendelhető. 1200 K-en az Au párolgása a Rh(111)-ről gyorsabban végbe megy, ami az Au LEIS csúcs újabb csökkenését eredményezi a $\theta_{\text{Au}} = 1$ ML mérésben (**49 (a) ábra**). Habár mindhárom borítottsággal elvégzett mérés hasonló kvalitatív eredményt hozott, apró eltérések is megfigyelhetőek. Míg a $\theta_{\text{Au}} = 0,08$ ML teljes interkalációja megtörtént 1000 K-ig, addig egy alacsony intenzitású Au csúcs még 1050 K-en is detektálható volt a $\theta_{\text{Au}} = 1$ ML kezdeti borítottsággal végzett mérésben. A h-BN monoréteg felbomlása 1150 K-en történik meg arany depozíció nélkül

(49 (b) betétábra), és kis arany borítottságoknál (0,08 ML és 0,2 ML). Viszont ~1,0 ML Au interkalációja a bór-nitrid réteg alá valamivel alacsonyabb hőmérsékleten (1100 K) indukálja a bomlást. Az 1050 K alatti közepes hőmérsékleteken az agglomerizáció, az interkaláció és a párolgás is hozzájárulhat az arany intenzitásának lépcsőzetes csökkenéséhez.



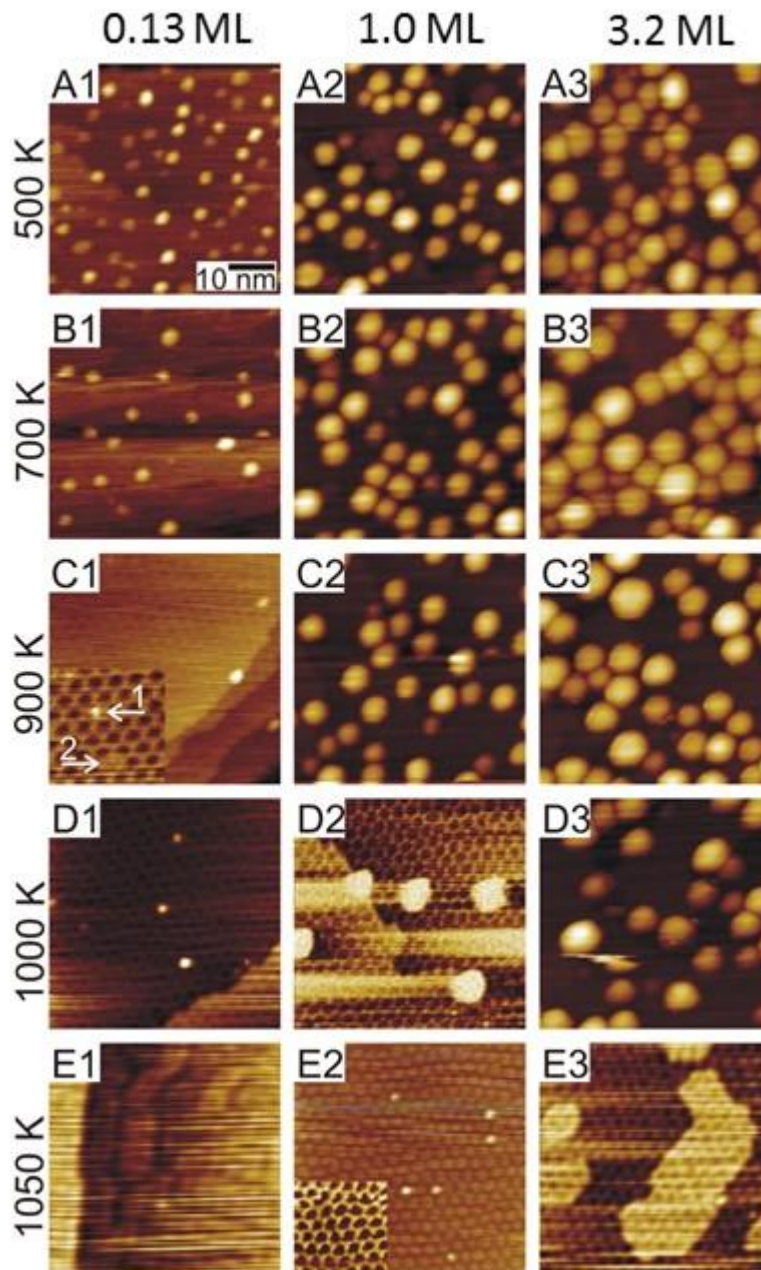
49. ábra: (a) LEIS spektrumok, amelyeket 1 ML Au ~350 K hőmérsékleten h-BN/Rh(111)-re történő felvitele után, majd fokozatosan emelkedő hőmérsékletű 5 perces hőkezelések után rögzítettünk. (b) Au LEIS intenzitások a hőmérséklet függvényében különböző kezdeti arany borítottságoknál. Az aranyat ~350 K szubsztrát hőmérsékleten deponáltuk. Betétábra: Rh LEIS intenzitások, ugyanazon mérések tiszta Rh(111) felület intenzitásaival normalizálva, kiegészítve az aranymentes h-BN/Rh(111) felület hőkezelései során kapott értékekkel.

A különböző Au mennyiségekkel fedett h-BN/Rh(111) felületek morfológiai változásait nyomon követtük STM képalkotással is a felfűtés során. A **50. ábra** bal oszlopában láthatók a $\theta_{Au} = 0,13$ ML esetében kapott képek, ahol a 300 K-es depozíció többnyire 2D, 1-2 atomi réteg vastag nanorészecskéket eredményezett. A minta felfűtése 500 K-re (a hőkezelés ideje minden hőmérsékleten 5 perc volt) jelentős agglomerizációhoz vezetett, ekkor a nanorészecskék vastagsága 2-3 rétegre (magasságuk 0,6-0,8 nm) és átmérője 2-3 nm-re növekedett (**50 A1 kép**), egyúttal a részecskék koncentrációja is lecsökkent $2,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ -ről $1,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ -re. A 700 K-es hőkezelés további, bár enyhébb, agglomerizációt eredményezett, viszont ekkor a részecskék sűrűsége jelentősen, ~60%-kal,

lecsökkent $0,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ -re (**50 B1 kép**). Megjegyzendő, hogy az arany teljes mennyisége, amit a látható térfogatuk alapján számoltunk, $\sim 30\%$ -kal csökkent, amit egyaránt okozhatott az arany interkalációja és deszorpciója is. Hasonló eljárás után, az XPS csak $\sim 5\%$ csökkenést mutatott az arany jelben $\theta_{\text{Au}} = 0,2 \text{ ML}$ -nél (**48 (c) ábra**). Tanuma, Powell és Penn (TPP) [220] módszerrel számolt rugalmatlan átlagos szabad úthossz (imfp) értékekkel, egy monoréteg h-BN fedőréteg az aranyon 16% -kal csökkentené az Au 4f jelet. Összehasonlításképpen a Rh 3d terület 14% -kal csökkent a h-BN monoréteg szintézisének hatására a tiszta Rh(111) felülethez képest. Ezt a becslést alkalmazva a kezdeti arany mennyiség $\sim 30\%$ -nak interkalációjára 5% csökkenést kapunk az Au 4f dublett területére, ami elég jó egyezés a mért adatokkal, még akkor is, ha figyelembe vesszük azt, hogy az XPS intenzitását enyhén módosíthatja a külső felületen maradt arany klaszterek agglomerizációja. Mindenesetre az arany párolgása elhanyagolható 700 K -ig. A 900 K -es felfűtés (**50 C1 kép**) eredményeképpen a részecskék sűrűsége drámaian lecsökkent ($0,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), ez $\sim 50\%$ -os veszteség az eredeti mennyiséghez képest, ami többnyire az interkaláció következménye. A **50 C1 képbe** beszúrt STM képen egy apró részecske pozíciója látható a nanomesh pórusában (pore) (1-es nyíl) és egy módosult pore szerkezet (2-es nyíl), amit valószínűleg az interkalálódott arany okozott. Ezen látható, hogy az arany interkalációja fellazítja a pore régiót az Au és a h-BN film közti gyenge kötés miatt. A LEIS eredményekkel (**49 (b) ábra**) összehangban az 1000 K -re és 1050 K -re fűtés azt eredményezi, hogy fokozatosan tovább csökken (közel nullára) mind a részecskék sűrűsége, mind az arany térfogati mennyiség a nanomesh fölött (**50 D1, E1 képek**). Az XPS mérések, viszont csak mindössze 24% -os csökkenést mutatnak a kezdeti Au 4f dubletthez képest (**48 (c) ábra**), amikor hasonló mennyiségű arany depozitot ($0,2 \text{ ML}$) vizsgáltunk. Ez azt sugallja, hogy az Au párolgása korlátozott, $\sim 10\text{-}15\%$ -a a kezdeti mennyiségnek. Természetesen ebben az esetben a nem deszorbeálódott arany mennyiségnek interkalálnia kellett a nanomesh alá, ami a **50 E1 képen** látható szigeteket hozta létre. Fontos kiemelni, hogy az arany megnövekedett párolgása 1100 K -en következik be (**48 (c) ábra**), ahol már a h-BN réteg felbomlása is elkezdődik (**49 (b) ábra**). Az eddig bemutatott felfűtési méréseket nagyobb arany borítottságokkal is elvégeztük, $1,0 \text{ ML}$ -gel és $3,2 \text{ ML}$ -gel (**50. ábra**). Az $1,0 \text{ ML}$ (középső oszlop) esetében a nanorészecskék sűrűsége csak enyhén csökken a kiindulási értékhez képest ($1,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) az 500 K -es és a 700 K -es fűtések hatására ($1,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). A részecskék morfológiájában is csak enyhe változás történt (**50 A2, B2 képek**): az átlagos átmérőjük $4\text{-}5 \text{ nm}$ -ről $5\text{-}6 \text{ nm}$ -re, míg a magasságuk $4\text{-}5$ rétegről $6\text{-}7$ rétegre növekedett. Ez a tény kissé ellent mond a LEIS eredményeknek

(49 (b) ábra), ahol az Au jel intenzitás csökkenése több mint 50% volt ebben a hőmérséklet tartományban. A 900 K-es és 1000 K-es felfűtések hatása a részecskék morfológiájára sokkal jelentősebb, a részecskék sűrűsége $1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ -re csökkent az előbbi, míg $0,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ -re az utóbbi hőmérsékleten (50 C2, D2 képek). Az 1050 K-es hőkezelés után az Au részecskék szinte teljesen eltűntek a külső felületről, ami az arany interkalációjának/deszorpciójának előtérbe kerülésére utal (50 E2 kép). Meglepő, hogy a nanohálón nem látszik jelentős változás, nincs jele az Au hatásának.

Az 1,0 ML arany jelentős része bizonyosan a h-BN réteg alatt van, mert az XPS-sel detektált Au jel ekkor is 75%-a a depozíció utáni értéknek (48 (c) ábra), míg a LEIS jele az aranyhoz közel zérus (49 (b) ábra). Annak érdekében, hogy pontosabban megbecsüljük a deszorbeált Au mennyiségét 1,0 ML kezdeti mennyiségnél, számításba kell vennünk, hogy a szobahőmérsékletű depozíció során 3D klaszterek képződnek. Azok az arany atomok, amelyek a fém klaszterekben a felület alatti régióban vannak árnyékolva a felettük lévő Au atomok által, ami az Au 4f XPS jel csökkenéséhez vezet. Ez a hatás kicsi $\theta_{\text{Au}} = 0,13 \text{ ML}$ -nél, ahol az átlagos klaszter magasság 1-2 atomi réteg. Viszont, a 300 K-en felvett arany görbe kezdeti meredekségének extrapolációjával, megkapjuk, hogy $\theta_{\text{Au}} = 1,0 \text{ ML}$ -nél ez az árnyékoló hatás 37%-kal kisebb jelet eredményez (47 (b) ábra). Jelen becslésben feltételezzük, hogy interkaláció után az összes (nem deszorbeálódott) Au atom a fém felület legkülső atomi rétegében van a h-BN monoréteg alatt. Ebben a végállapotban a h-BN árnyékoló hatása 16% a TPP imfp értékek alapján, de az arany atomok többé nem árnyékolják egymást. Következésképpen a kezdeti állapotból (3D klaszterek a h-BN tetején) a végállapotban (Au atomok a legkülső fém rétegben a h-BN alatt) való átalakulásnak összességében 33%-nyi növekedést kellene okoznia az Au 4f területben az Au deszorpciója nélkül ($(1-0,16)/(1-0,37) = 1,33$). A tény, hogy az arany XPS jel 25%-os csökkenését figyeltük meg arra utal, hogy ~44%-a a kiindulási arany mennyiségnek deszorbeálódott 1050 K-ig ($0,75/1,33 = 0,56$), ami alapján a végső arany borítottság ~0,56 ML volt. Ahogy fentebb említettem, 0,2 ML Au depozíciója után, ~15% a deszorbeált mennyiség a kezdeti értékhez képest az 1050 K-es felfűtés során. Ez az összehasonlítás azt sugallja, hogy a kisméretű arany klaszterek könnyebben interkalálódnak. Ez arra enged következtetni, hogy ciklikus Au depozícióval és felfűtéssel hatékonyabban lehet nagy mennyiségű aranyat interkaláltatni a h-BN réteg alá, mintha egyszerre nagy mennyiségű aranyat deponálnánk és azt hőkezelnénk.



50. ábra: A hőkezelés hatása a h-BN/Rh(111) felületekre, amelyek szobahőmérsékleten különböző mennyiségű Au-at deponáltunk 0,13 ML, 1,0 ML, 3,2 ML Au mennyiségekben. A hőkezelések 500 K (A1-A3), 700 K (B1-B3), 900 K (C1-C3), 1000 K (D1-D3) és 1050 K (E1-E3) hőmérsékleteken 5-5 percig végeztük. A képek mérete $50 \times 50 \text{ nm}^2$, a betét képeké pedig $20 \times 20 \text{ nm}^2$.

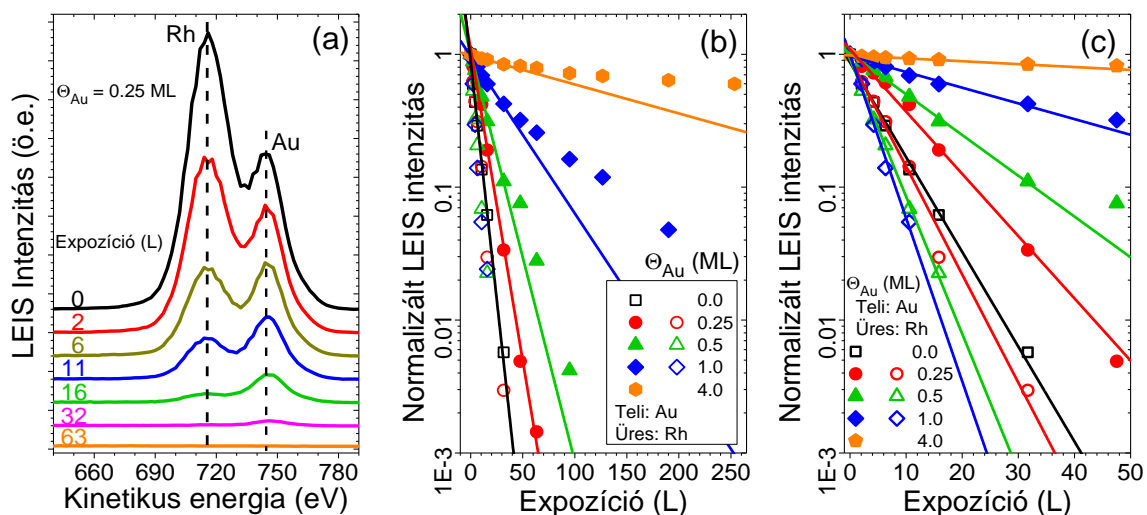
A 3,2 ML kezdeti arany mennyiség esetén közel azonos folyamatokat tapasztaltunk, mint az 1,0 ML esetében (**50 A3-E3 képek**). A legnagyobb részecskék mérete valamelyest megnövekedett és elért egy maximumot a 900 K-es felfűtés során: az átmérőjük 6-8 nm, míg

a magasságuk 6-7 atomi réteg. Egy érdekes jelenséget figyeltünk meg 1050 K-es hőkezelés után a nagy kiterjedésű teraszokon (**50 E3 kép**): extra 2D részecskék jelentek meg, amelyek követik a nanomesh korrugációját. Mindenesetre valószínűnek tűnik, hogy az interkalálódott Au mennyisége jelentősen kevesebb, mint a deponált 3,2 ML, a nagyobb arany borítottságnál az Au deszorpciójának megnövekedett jelentősége miatt. Emellett további vizsgálatok szükségesek az Au lokalizálásához a h-BN réteg alatt.

4.4.2. A h-BN növekedése az Au/Rh(111) ötvözet felületen

A fordított elrendezéssel is végeztünk méréseket, azaz aranyat deponáltunk a Rh(111)-re, majd a bórazin expozíció előtt hőkezeltük a mintát 1000 K-en 5 percig. Fentebb részleteztem az arany kölcsönhatását a Rh(111)-gyel [193]. A LEIS, XPS és STM vizsgálatok feltárták, hogy az arany rétegről rétegre növekszik a Rh(111)-en 500 K-en $\theta_{Au} = 0,5$ ML-ig, viszont előlött a borítottság fölött enyhe eltérést tapasztaltunk a 2D növekedéstől, ami leginkább kinetikai és morfológiai hatások következménye. Egy folytonos arany fedőréteg csak 2,5 ML fölött alakul ki. Ez alatt a borítottság alatt az Au fedőrétegnek pszeudomorf jellegét az STM eredmények egyértelműen igazolták, de ez a jelleg ~ 4 ML mennyiségnél megszűnik. A felületi keveredése ezeknek a tömbi fázisban nem elegyedő fémeknek 600 K-en és afölötti hőmérsékleteken figyelhető meg, ami random ötvöződés vagy atomi szinten rendezett struktúrákat eredményez. A rendezett felületi struktúrák (2×1)-es doménekből állnak, amelyek síkbeli kiterjedése 4×4 nm², ahol az Au és a Rh sorok váltakoznak, feltehetőleg ugyanabban a legkülső atomi síkban [193].

A jelen LEIS mérések során különböző mennyiségű aranyat deponáltunk a Rh(111) felületre 500 K-en, amit egy 1000 K-es hőkezelés követett 5 perc időtartamra. Emlékeztetőül az Au párolgása a Rh(111)-ről elhanyagolható 1050 K-ig (**48 (c) ábra**). Ezenkívül az 1000 K-es felfűtés hatására enyhén megnövekedett az Au LEIS csúcs intenzitása és csekély mértékben csökkent a Rh csúcsé, ami kizárja az aranyak a Rh felülete alá történő diffúzióját. Az így megfigyelt enyhe változás a LEIS-ben, megmagyarázható az Au atomok nagyobb méretével. Ezután a felületre bórazint exponáltuk 1000 K-en különböző időtartamig. A **51 (a) ábrán** azok a LEIS spektrumok láthatók, amelyeket $\theta_{Au} = 0,25$ ML-nél vettünk fel a különböző bórazin expozíció után. A bórazin bomlása során mind a Rh-hoz, mind az Au-hoz rendelhető csúcsok intenzitása csökkent. Viszont a Rh csúcs intenzitás csökkenése sokkal gyorsabb volt, ami a ródiom nagyobb reaktivitásához rendelhető, továbbá ahhoz, hogy a h-BN erősebben kötődik a Rh-hoz, mint az aranyhoz.

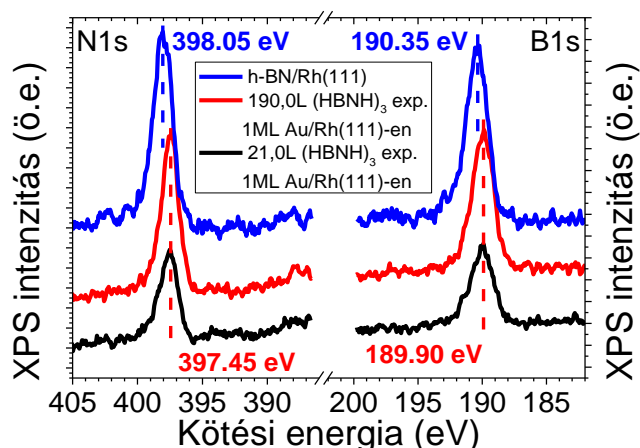


51. ábra: A fokozatos növelt bórazin expozíciónak 1000 K-en kitett különböző kétfémes Au-Rh felületekről kapott LEIS eredmények. (a) $\Theta_{\text{Au}} = 0,25$ ML-nél rögzített LEIS spektrumok. (b) Rh és Au LEIS intenzitások logaritmusos skálán, a bórazin expozíció függvényében a tiszta Rh(111) felületen és a különböző Au borítottságú Rh(111)-en. Az üres és a teli szimbólumok rendre a Rh, illetve Au intenzitásokat jelölik. (c) a (b) ábra alacsony expozíciós tartománya. A (b) és (c) ábrákon exponenciális bomlási függvényt illesztettünk (egyenest a logaritmusos skálán) a kisebb bórazin expozíciónál kapott Au és Rh intenzitásokra.

Az **51 (b, c) ábrákon** a normált Rh és az Au intenzitások láthatók, logaritmusos skálán ábrázolva a bórazin expozíció függvényében, a normálást az 1000 K-es felfűtés utáni spektrumok intenzitásaival végeztük. A Rh intenzitásának csökkenését a tiszta Rh(111) felületen egy egyszerű exponenciális csökkenéssel tudjuk leírni. A különböző arany borítottságoknál megfigyelt viselkedést a következőképpen foglalhatjuk össze: (I) A Rh jel csökkenése mindig meredekebb volt, mint az aranyé. (II) a Rh intenzitás csökkenése mindegyik Au borítottságnál exponenciális volt. Az arany jelenléte a felületen meredekebb csökkenést eredményezett a normált Rh intenzitásban összevetve a tiszta Rh(111) felületen tapasztalttal, és ez a hatás az arany mennyiségének növekedésével fokozódott (**51 (c) ábra**). Ezt a viselkedést úgy magyarázhatjuk, hogy feltételezzük, hogy az aranyon adszorbeálódott bórazin a Rh helyekre diffundál. (III) az Au intenzitása exponenciálisan csökken kis bórazin expozícióknál 30-50 L-ig. Az arany borítottság növekedésével az Au intenzitás csökkenés meredeksége csökkent. Ez azt sugallja, hogy valamennyi h-BN fragment (vagy a részlegesen elbomlott bórazin fragmentek), ami a ródiumon jött létre átdiffundál az aranyra. Minél kisebb a Rh mennyisége a kétfémes felszínen, annál kevésbé hatékony ez a folyamat. (IV) Jogosan feltételezhetnénk, hogy nagyobb expozíciónál, amikor a h-BN kialakulása a

ródiumon már teljes, az arany jel csökkenése függetlenné válik az arany borítottságtól, viszont nem ez történik. Lehetséges, hogy a h-BN (vagy a prekursorának) migrációja a ródiumról az aranyra folytatódik, de az így felszabaduló Rh atomokat szinte pillanatszerűen elfedik az újonnan adszorbeálódó bórazin molekulák. Emlékeztetőül az arany $\theta_{Au} = 4$ ML-nél folytonos réteget képez a Rh(111)-en, míg $\theta_{Au} = 1$ ML-nél ez nem történik meg [193]. Egy különálló mérés során a h-BN kialakulását vizsgáltuk a 4 ML Au/Rh(111) felületen valamivel nagyobb bórazin nyomáson, ami ~80%-os csökkenést eredményezett az Au csúcs intenzitásában 530 L-ig. Természetesen felmerül a kérdés, hogy az Au és a Rh intenzitások csökkenése hogyan lehet ennyire különböző, miközben, a fentebb leírtak szerint, ezek a fémek keverednek egymással a Rh(111) legkülső atomi rétegében, habár nem szükségképpen atomi szinten [193]. Az atomi szintű ötvöződés esetén az arany és a ródium eltérő h-BN általi borítódását okozhatja az, ha a néhány Å méretű prekursor molekulák a Rh atomokon adszorbeálódnak. A másik lehetőség, nevezetesen, hogy a bór-nitrid réteg kialakulása a kétfémes felületen a fém atomok átrendeződését indukálja a h-BN alatti atomi rétegben. A bomlás termékek tulajdonságait szem előtt tartva, figyelembe kell venni, hogy a korábbi hőmérséklet programozott deszorpciós tanulmányok feltárták, hogy a bórazin dehidrogéneződése a Rh(111)-en befejeződik 800 K-ig [221]. Továbbá a prekursor bomlását akadályozhatják a Rh atomok körül lévő Au atomok, és ez a hatás még jelentősebb a tiszta Au régiókban.

Az 1 ML Au/Rh(111) felület N 1s és B 1s spektrumai, amelyeket növekvő 1000 K-es bórazin expozíciók után vettünk fel, az **52. ábrán** láthatók. Összehasonlításként a bór-nitriddel teljesen fedett Rh(111) felület spektrumát is ábrázoltuk. Az expozíciós értékeket a h-BN növekedésének különböző szakaszai szerint választottuk ki a kétfémes felületen: 21 L-nél praktikusán a Rh atomok teljes mennyisége h-BN-del fedett (a LEIS alapján), de az Au LEIS csúcs intenzitása csak 45%-kal csökkent. 190 L-nél az Au csúcs is szinte teljesen eltűnt (**51. ábra**). Mind a N 1s, mind a B 1s csúcsok kötési energiája egyértelműen kisebb, mint az aranymentes felület esetén. Ez kvalitatív egyezés mutat az irodalmi adatokkal, amelyek szintén kisebb kötési energiákat jeleznek a N 1s-re és a B 1s-re, amikor a h-BN aranyon vagy más rézcsoportheli fémen hordozott, szemben a VIII/b csoport átmeneti fémeivel, mint a Ni vagy a Ru [127,156,161].

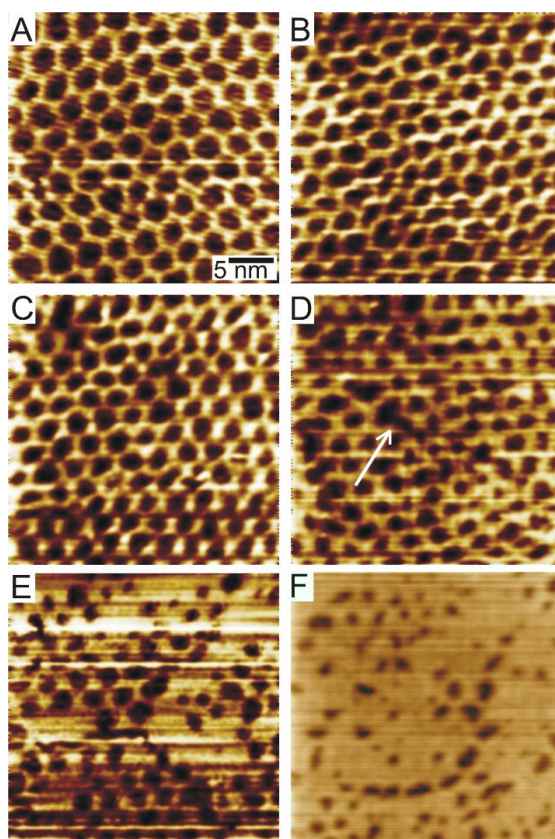


52. ábra: Az 1 ML Au/Rh(111) felület 1000 K-es növekvő bórazin expozíció után rögzített N 1s és B 1s XPS régiók. A kétfémes felületet úgy készítettük el, hogy 1 ML Au-at 500 K-en a Rh(111)-re deponáltunk, majd 5 percig hőkezeltük 1000 K hőmérsékleten, mielőtt a bórazint bevittük volna. Összehasonlításképpen, az Rh(111) felület megfelelő XPS régiói, amelyeket teljesen hexagonális bór-nitrid borított, szintén ábrázoljuk.

A mi esetünkben a 190 L expozíció után felvett spektrumban az aranyhoz kötődő h-BN dominál, de a kisebb expozíciónál (21 L) a ródiumhoz kötődő h-BN relatív hozzájárulása valamivel jelentősebb. A bórazin adszorpciója előtt a legkülső atomi réteg a Rh(111)-en 89%-ban Au és 11%-ban Rh, az Au nem tökéletesen 2D növekedése miatt. 21 L expozíció után a Rh LEIS csúcs gyakorlatilag eltűnt, azaz a ródiumhoz kötött h-BN a felület ~11%-át elfedte, feltéve, hogy a szintézis során nem változott meg a Rh atomok aránya a legkülső fém rétegben. Ezzel egy időben az arany 45%-a szintén bór-nitriddel fedett, ami a teljes felület 40%-át jelenti. Ezen becslés alapján a h-BN XPS jelét az aranyhoz kötődő h-BN dominálja, de a Rh hatása valamivel nagyobb, mint 190 L-nél. Ezzel összhangban a N 1s és a B 1s csúcsok a 21 L-nél ~0,05-0,1 eV-tal magasabb kötési energiáknál detektálhatók. Az Au 4f csúcsok csak 8%-kal csökkentek a bórazin bomlásának hatására 190 L-ig, ami az arany elhanyagolható párolgását bizonyítja a h-BN szintézis során. A kismértékű Au 4f csökkenés egyúttal arra is utal, hogy az arany nem vándorol jelentős mennyiségben a Rh(111) mélyebb rétegeibe.

A különböző arany mennyiségekkel ötvözött Rh(111) felszínen kialakított nanohálók 30×30 nm²-es STM képei az **53. ábrán** láthatók. A tiszta Rh(111) felületre 300 K-en választottuk le az aranyat, amit ezután 5 perc időtartamig 1000 K-en hőkezeltünk. Minden esetben az ötvözött felületet ~250 L bórazinnak tettük ki 1000 K-en. Egy érdekes megfigyelése volt ezeknek a méréseknek az, hogy a nanomesh morfológia relatíve nagy

arany borítottságokig kialakítható. Ahogy az a 0,4 ML és a 0,7 ML Au esetében látható, a h-BN nanoháló egyértelműen jelen van, de valamelyest torzult a tiszta Rh(111)-en megfigyelthez képest (**53 A-C képek**). Habár a pore-wire periodicitása (~3,2 nm) megmaradt, a pórus átmérő meglehetősen széles tartományban változott (1,7-2,5 nm) az aranymentes esethez képest, amikor ez az érték 1,9-2,1 nm közé esett. 0,9 ML-nél a pórusok megfigyelhetőek mindenhol a felületen, de azok átlagos mérete lecsökkent ~1,7 nm-re és meglehetősen széles tartományon változtak 1,5 nm és 1,9 nm között. Az átlagos látszólagos pórus mélység nem változott jelentősen az aranymentes esethez képest, bár néhány közülük egybeolvadt egy közös szerkezetbe (**53 D kép nyíl**). Az 1,2 ML-nél nagyobb borítottságoknál a pore-wire morfológia változása már jelentős, ekkor már vannak olyan régiói a felületnek, ahol a pórusok nem figyelhetőek meg (**53 E kép**). Ez a viselkedés valószínűleg az arany (vagy az aranyban feldúsult régiók) és a h-BN réteg közötti gyengébb kötés következménye, és arra enged következtetni, hogy az arany eloszlása egyenetlen. Az 1,5 ML Au-Rh felületen a pórusok száma radikálisan lecsökkent, a felület gyakorlatilag sík volt (**53 F kép**).



53. ábra: A h-BN rétegek képződése 1000 K hőmérsékleten 250 L bórazin expozícióval különböző Au tartalmú Au-Rh ötvözet felületeken: (A) 0,0 ML, (B) 0,4 ML, (C) 0,7 ML, (D) 0,9 ML, (E) 1,2 ML és (F) 1,5 ML. Az összes cc kép mérete 30×30 nm².

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A Ce és CeO₂ kontrollált növekedését tanulmányozva a Cu(111) felületen LEIS-sel és XPS-sel, különös tekintettel a neutralizációs effektusok megjelenésére, amelyek jelentősen korlátozhatják a LEIS adatok kvantitatív elemzését, a következő megállapításokra jutottunk:

(I) Az O₂ Cu(111)-re történő adszorpciója során nem történik változás a neutralizációban, azaz mind az oxigén, mind pedig a réz LEIS jel lineárisan változik az adszorbeált O₂ mennyiségével.

(II) A fém Ce és Cu(111) kölcsönhatása során nem lép fel neutralizációs effektus a He⁺-szal szemben, viszont a Ne⁺-szal felvett LEIS spektrumokon igen. A héliummal és neonnal kapott Cu intenzitások összehasonlítása arra utal, hogy a Cu intenzitások neonnal felvéve is arányosak a fedetlen réz területtel, viszont a neonnal kapott Ce intenzitások neutralizációs effektussal terheltek. Szobahőmérsékleten a Ce kezdetben kétdimenziós növekedést mutat $\theta_{Ce} = 0,5$ ML-ig, de a réz felület teljes fedése csak $\theta_{Ce} = 2$ ML-nél érhető el.

(III) A CeO₂(111) filmet cérium O₂ háttérgázban való depozíciójával állítottuk elő. Neutralizációs hatást nem tapasztaltunk sem He-mal, sem Ne-nal szemben. A növekedés módja háromdimenziós. A LEIS rendkívül hatékonyak bizonyult a céria filmek folytonosságának vizsgálatában, amelyet két különböző oxigénnyomáson követtünk nyomon. A film nem volt teljesen folytonos relatíve nagy borítottságoknál sem (16 ML) $p_{O_2} = 3 \times 10^{-6}$ mbar nyomáson, és a réz atomok számottevő része oxidálódott Cu⁺-vá a szintézis során. A kisebb, $p_{O_2} = 5 \times 10^{-7}$ mbar nyomáson deponált CeO₂ ezzel szemben szinte tökéletesen nedvesítette a réz felületet, miközben a határfelületen fémes maradt a réz, viszont a céria réteg sztöchiometriája valamivel rosszabbnak adódott, mint a magasabb oxigén nyomás esetében.

LEIS és XPS technikákkal vizsgáltuk a kobalt és egy folytonos, ultravékony CeO₂(111) film kölcsönhatásait. A cérium-dioxid réteget Cu(111) egykristály felületen szintetizáltuk a fentebb vázolt eljárás szerint. A Co-ot fizikai gőzleválasztás módszerével szobahőmérsékleten vittük fel a CeO₂(111) felületére. A LEIS adatok alapján megállapítottuk, hogy a Co alapvetően háromdimenziósan növekszik a cérium-dioxidon, de kis borítottságoknál (0,3 ML-ig) közel kétdimenziós jelleget mutat. A Co LEIS csúcsokon nem lép fel neutralizációs hatás, viszont erős mátrix effektust tapasztaltunk a kobalthoz kötődő oxigéneken, ezért az O LEIS csúcsokat kvantitatív analízisre nem tudtuk felhasználni. Kis borítottságoknál ($\theta_{Co} = 0,2$ ML) az XPS alapján a kobalt teljes mennyisége oxidálódik

Co^{2+} -á a depozíció során és ezzel párhuzamosan a céria egy része redukálódik Ce^{4+} -ból Ce^{3+} -á. Magasabb borítottságoknál ($\theta_{\text{Co}} = 0,7$ ML és 2,0 ML) az XPS spektrumok alapján a Co egyre nagyobb mértékben fémes állapotú (Co^0) marad a depozíció után. Magasabb hőmérsékleten a Co^{2+} céria filmbe történő diffúziójára és a Co^0 lehetséges agglomerizációjára találtunk bizonyítékot. A Co^0 Co^{2+} -á oxidálódik $T \geq 800$ K hőmérsékleteken és ezzel párhuzamosan az ionok bediffundálnak a céria filmbe. Ebben a hőmérséklet tartományban a kobalt egy részének a réz egykristályba történő diffúziója is fennáll. A redukált CeO_x felületre történő Co depozíció során a Co és a Ce közti redox reakció sokkal kisebb mértékű, ami fékezi a kobalt diffúzióját a CeO_x filmbe.

Az arany és a Rh(111) felület kölcsönhatását spektroszkópai (LEIS, XPS) és mikroszkópai (STM) módszerekkel tanulmányoztuk. A LEIS eredmények az STM mérésekkel összhangban kimutatták, hogy az arany monorétegesen növekszik 0,5 ML mennyiségig 500 K-en, viszont e fölött a borítottság fölött enyhe eltérést figyeltünk meg ettől. A ródium teljes fedését csak ~2,5 ML arannyal lehetett elérni. A szubsztrát hőmérséklet 700 K-re emelésével a kétdimenzióhoz még közelebb álló növekedést tapasztaltunk LEIS mérésekkel, ami arra utal, hogy a rétegről rétegre történő növekedéstől való eltérés elsősorban kinetikai és morfológiai hatásokra vezethető vissza.

XPS mérésekkel kimutattuk, hogy az arany deszorpciója elhanyagolható 1000 K hőmérsékletig, azonban 1200 K-en már jelentős. Az XPS eredmények azt mutatják, hogy az arany megtapadási valószínűsége a Rh(111) felületen nem változik az 500-700 K tartományban, így annak értéke valószínűleg egy. A spektroszkópai mérések alapot szolgáltatnak az STM eredmények értelmezéséhez, melyekkel kimutattuk, hogy e két tömbi fázisban nem elegendő fém mintegy 600-700 K-től felületi ötvözetet képez mind rendezetlen, mind pedig rendezett 2×1 -es elrendezés formájában. A LEIS és XPS intenzitások összehasonlításából azonban az következik, hogy az arany atomok az ötvöződéshez vezető termikus kezelés közben sem diffundálnak a ródium belsejébe, az Au alacsonyabb felületi szabadenergiája miatt.

Spektroszkópai és mikroszkópai méréseket végeztünk a Rh(111)-en létrehozott hexagonális bór-nitrid nanohálón történő arany depozíció és az azt követő termikus hatások feltérképezése céljából. Emellett elsőként vizsgáltuk a h-BN növekedését Au/Rh(111) felületi ötvözeteken különböző Au mennyiségeknél. A h-BN monoréteget minden esetben bórazin magas hőmérsékletű bontásával állítottuk elő.

A LEIS és az STM mérések igazolták, hogy kis borítottságoknál ($\theta_{\text{Au}} = 0,1$ - $0,2$ ML-ig) közel kétdimenziós arany klaszterek alakulnak ki a h-BN/Rh(111) felületen, míg nagyobb

Au mennyiségeknél tisztán 3D növekedést tapasztaltunk. Az Au/h-BN/Rh(111) rendszer hőkezelése magasabb hőmérsékleteken ($T \geq 700$ K) az Au h-BN alá történő interkalációját eredményezte, ami a LEIS szerint a teljes kezdeti mennyiség eltűnését eredményezte a legkülső atomi rétegből 1050 K-ig. Az XPS területek analízise arra utal, hogy az interkalálódott Au atomok a Rh(111) kristály legkülső atomi rétegében helyezkedtek el. Mindemellett az arany atomok egy kisebb része deszorbeálódik a felületről, továbbá az STM szerint köztes hőmérsékleteken az arany nanorészecskék agglomerációja is megfigyelhető. Érdekes, hogy a h-BN nanomesh morfológia megmarad még akkor is, ha jelentős mennyiségű arany van alatta.

Egy másik mérésorozatban először egy arany-ródium felületi ötvözetet hoztunk létre, különböző mennyiségű aranyat párologtatva a Rh(111)-re 500 K-en, majd 5 percig hőkezelve azt 1000 K-en. A h-BN réteget az ötvözet tetején bórazin 1000 K-es bontásával szintetizáltuk. A LEIS eredmények alapján a Rh atomok sokkal kisebb bórazin expozíció hatására fedődtek el, mint az Au atomok, ami a ródium nagyobb reaktivitásának tudható be. Emellett azonban az arany jelenlétében a ródium h-BN-nel való beborítódása is gyorsabban ment végbe. Feltehetőleg a bórazin egy része az aranyon adszorbeálódott és onnan diffundált a ródiumra, ezzel elősegítve a h-BN kialakulását. A bór-nitrid viszont (vagy annak kisebb fragmentjei), amelyek a ródiumon alakultak ki, át tudnak diffundálni az aranyra. Emiatt az arany atomok beborítódását elősegíti a ródium jelenléte. A h-BN szintézise a folytonos arany filmen nagyon lassú folyamat. Az STM képek tanúsága szerint a nanomesh struktúra megfigyelhető relatíve nagy mennyiségű arany (0,9 ML) jelenlétében is. Az arany mennyiségének további növelésével (~1,5 ML) a nanomesh morfológia fokozatosan kisimul.

6. SUMMARY

Studying the controlled growth of Ce and CeO₂ on the Cu(111) surface with LEIS and XPS, focusing in particular on possible neutralization effects that may significantly hinder the quantitative evaluation of LEIS data, we came to the following conclusions:

(I) During the adsorption of O₂ to Cu(111), no neutralization effects arise, i.e., both the oxygen and copper LEIS signals change linearly with the amount of adsorbed O₂.

(II) Upon the deposition of metallic Ce on Cu(111) we did not find neutralization effects against He⁺, but with Ne⁺ we did. A comparison of the Cu intensities obtained with helium and neon suggests that Cu intensities, even when taken with neon, are proportional to the uncovered copper area, whereas Ce intensities obtained with neon are influenced by a neutralizing effect. At room temperature, the initial growth of the Ce is two-dimensional, up to $\theta_{\text{Ce}} = 0.5$ ML, but complete coverage of the copper surface is achievable only at $\theta_{\text{Ce}} = 2$ ML.

(III) The CeO₂(111) film was prepared by depositing cerium in O₂ background. No neutralizing effect was observed against either He or Ne. The growth of ceria is three-dimensional. LEIS proved to be extremely efficient in studying the continuity of ceria films, which were monitored at two different oxygen pressures. The film was not completely continuous either at relatively high coverages (16 ML) at $p_{\text{O}_2} = 3 \times 10^{-6}$ mbar, and a significant part of copper atoms was oxidized to Cu⁺ during the synthesis. On the other hand, CeO₂ deposited at the smaller pressure of $p_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-7}$ mbar almost perfectly wetted the copper surface, while copper remained metallic at the interface; however, the stoichiometry of the ceria layer was slightly worse compared to the preparation at higher pressures.

The interaction of cobalt and a continuous, ultra-thin CeO₂(111) film was investigated using LEIS and XPS techniques. The ceria layer was synthesized on a Cu(111) single crystal surface according to the procedure described above. Co was deposited on the surface of CeO₂(111) by physical vapor deposition at room temperature. Based on LEIS data, we found that Co basically follows a three-dimensional growth on cerium-dioxide, but at low coverages (up to 0.3 ML) it shows a nearly two-dimensional character. Co LEIS peak intensities are not influenced by changes in neutralization, but a strong matrix effect was observed on oxygen adsorbed on cobalt, so O LEIS peak intensities could not be used for quantitative analysis.

Based on XPS, at low coverage ($\theta_{\text{Co}} = 0.2$ ML) the total amount of cobalt is oxidized to Co²⁺ during deposition, and in parallel a part of cerium is reduced from Ce⁴⁺ to Ce³⁺. At

higher coverages ($\theta_{\text{Co}} = 0.7 \text{ ML}$ and 2.0 ML), an increasing fraction of Co remained metallic (Co^0) after deposition. At higher temperatures, we found evidence for the diffusion of Co^{2+} into the ceria film and the possible agglomeration of Co^0 . Metallic cobalt was oxidized to Co^{2+} at temperatures $T \geq 800 \text{ K}$, and in parallel cobalt ions diffused into the ceria film. In this temperature range, the diffusion of a part of the cobalt into the copper single crystal also occurs. During Co deposition on a reduced CeO_x surface, the redox reaction between Co and Ce proceeds to a smaller extent, which hinders the diffusion of cobalt into the CeO_x film.

The interaction of gold with Rh(111) was studied by spectroscopic (LEIS, XPS) and microscopic (STM) methods. LEIS results, in line with STM measurements showed that the growth of gold is two dimensional up to 0.5 ML at 500 K , but a slight deviation from this was observed at higher gold doses. Complete coverage of rhodium could only be achieved by $\sim 2.5 \text{ ML}$ gold. By raising the substrate temperature to 700 K , by LEIS measurements we observed a growth mode even closer to a two-dimensional one, suggesting that the deviation from layer-by-layer growth is mainly due to kinetic and morphological effects.

We have shown by XPS measurements that the desorption of gold was negligible up to 1000 K , but at 1200 K it was already significant. The XPS results show that the sticking coefficient of gold on the Rh(111) surface does not change in the range of $500\text{-}700 \text{ K}$, so it is probably one. STM results showed that these two bulk immiscible metals form a surface alloy from about $600\text{-}700 \text{ K}$ with both random and ordered 2×1 atomic arrangement. However, a comparison of LEIS and XPS intensities shows that gold atoms do not diffuse into the subsurface of rhodium either during the heat treatment leading to the alloying, because of the lower surface free energy of Au.

Spectroscopic and microscopic measurements were performed to characterise gold deposition on the hexagonal boron nitride nanomesh prepared on Rh(111), and to reveal subsequent thermal effects. Furthermore, we studied for the first time the growth of h-BN on Au/Rh(111) surface alloys with different Au amounts. The h-BN monolayer was prepared in each case by the decomposition of borazine at high temperature. LEIS and STM measurements confirmed that at low coverages ($\theta_{\text{Au}} = 0.1\text{-}0.2 \text{ ML}$) nearly two-dimensional gold clusters are formed on the h-BN/Rh(111) surface, while for higher Au amounts we observed a purely 3D growth. Heat treatment of the Au/h-BN/Rh(111) system at higher temperatures ($T \geq 700 \text{ K}$) caused intercalation of Au under h-BN, which resulted in the complete disappearance of gold from the outermost atomic layer at 1050 K , according to LEIS. Analysis of the XPS regions suggests that the intercalated Au atoms were located in the outermost atomic layer of the Rh(111) crystal. In addition, a small part of gold atoms is

desorbed from the surface, and according to the STM, agglomeration of the gold nanoparticles can also be observed at intermediate temperatures. Interestingly, the h-BN nanomesh morphology is retained even when a significant amount of gold is accumulated beneath.

In another series of experiments, first a gold rhodium surface alloy was prepared by evaporating different amounts of gold onto Rh(111) at 500 K followed by annealing at 1000 K for 5 min. The h-BN layer was synthesized on top of the alloy by the decomposition of borazine at 1000 K. Based on LEIS results, Rh atoms were covered at much lower borazine exposures than Au atoms, attributed to the higher reactivity of rhodium. However, in the presence of gold, also the coating of rhodium by h-BN occurred more rapidly. Presumably, some borazine molecules adsorbed on gold diffused from there to rhodium, thereby promoting the formation of h-BN. On the other hand, boron nitride (or smaller fragments thereof), formed on rhodium can diffuse onto gold. This way the presence of rhodium promotes the coverage of gold by h-BN. The synthesis of h-BN on continuous gold films is a very slow process. STM images showed that the nanomesh structure can also be observed in the presence of a relatively large amount of gold (0.9 ML). With a further increase in the gold dose (~1.5 ML) the nanomesh gradually flattened.

7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Sokaknak tartozom köszönettel a doktori munkám alatt nyújtott támogatásért. Elsősorban témavezetőimnek Dr. Óvári Lászlónak a szakmai iránymutatásokért és a türelméért, valamint Prof. Dr. Kónya Zoltánnak, hogy lehetőséget biztosított arra, hogy a kutatócsoportban dolgozhattam, dolgozhatok. Köszönet illeti továbbá a MTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport minden egykori és jelenlegi dolgozóját a támogatásukért és a tanácsaikért. Kiemelném közülük Prof. Dr. Kiss János professzor emeritust, aki a doktori dolgozatom javításában és szerkesztésében nyújtott segítséget. Külön köszönet illeti Prof. Dr. Berkó Andrást és Dr. Gubó Richárdot az STM eredményekért, amelyek megerősítették a saját méréseim alapján tett megállapításaimat.

Köszönet illeti minden kollégámat, akik biztatásukkal és érdeklődésükkel hozzájárultak ahhoz, hogy ez a dolgozat megszülessen.

Végezetül, de nem utolsó sorban köszönöm családomnak, barátaimnak és egykori tanárainak mindazt, amivel hozzájárultak ahhoz, hogy idáig jutottam.

8. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Z. Ferencz, A. Erdőhelyi, K. Baán, A. Oszkó, L. Óvári, Z. Kónya, C. Papp, H.-P. Steinrück, J. Kiss, *ACS Catal.* 4 (2014) 1205–1218 | DOI:10.1021/cs500045z.
- [2] M.C. Patterson, B.F. Habenicht, R.L. Kurtz, L. Liu, Y. Xu, P.T. Sprunger, *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 205423 | DOI:10.1103/PhysRevB.89.205423.
- [3] M. Ozawa, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 886–890 | DOI:10.1016/S0925-8388(98)00477-0.
- [4] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3949–3985 | DOI:10.1021/cr3004949.
- [5] L. Fan, C. Wang, M. Chen, B. Zhu, *J. Power Sources.* 234 (2013) 154–174 | DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.01.138.
- [6] C. Sun, H. Li, L. Chen, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8475 | DOI:10.1039/c2ee22310d.
- [7] W. Huang, Y. Gao, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3772–3784 | DOI:10.1039/C4CY00679H.
- [8] D. Zhang, X. Du, L. Shi, R. Gao, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 14455 | DOI:10.1039/c2dt31759a.
- [9] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 989–1001 | DOI:10.1016/j.ssi.2006.02.044.
- [10] M. Yashima, S. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 526–528 | DOI:10.1063/1.1644053.
- [11] G. Brauer, K.A. Gingerich, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16 (1960) 87–99 | DOI:10.1016/0022-1902(60)80091-7.
- [12] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25 (1969) 925–946 | DOI:10.1107/S0567740869003220.
- [13] O.T. Sørensen, *J. Solid State Chem.* 18 (1976) 217–233 | DOI:10.1016/0022-4596(76)90099-2.
- [14] E.. Kümmerle, G. Heger, *J. Solid State Chem.* 147 (1999) 485–500 | DOI:10.1006/jssc.1999.8403.
- [15] M. Zabilskiy, P. Djinović, E. Tchernychova, O.P. Tkachenko, L.M. Kustov, A. Pintar, *ACS Catal.* 5 (2015) 5357–5365 | DOI:10.1021/acscatal.5b01044.
- [16] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, *J. Catal.* 229 (2005) 206–212 | DOI:10.1016/j.jcat.2004.11.004.

- [17] S. Wang, L. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, G. Zhang, X. Ma, J. Gong, *Nanoscale*. 5 (2013) 5582 | DOI:10.1039/c3nr00831b.
- [18] Z.-L. Wang, G.-R. Li, Y.-N. Ou, Z.-P. Feng, D.-L. Qu, Y.-X. Tong, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 351–356 | DOI:10.1021/jp1070924.
- [19] M. Hirano, Y. Fukuda, H. Iwata, Y. Hotta, M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1287–1289 | DOI:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01371.x.
- [20] F. Zhou, X. Zhao, H. Xu, C. Yuan, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 1651–1657 | DOI:10.1021/jp0660435.
- [21] M. Cargnello, T. Montini, S. Polizzi, N.L. Wieder, R.J. Gorte, M. Graziani, P. Fornasiero, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 2122–2127 | DOI:10.1039/B916035C.
- [22] H.-J. Freund, G. Pacchioni, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2224 | DOI:10.1039/b718768h.
- [23] L. Óvári, L. Bugyi, Z. Majzik, A. Berkó, J. Kiss, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 18011–18016 | DOI:10.1021/jp804348m.
- [24] L. Óvári, A. Berkó, N. Balázs, Z. Majzik, J. Kiss, *Langmuir*. 26 (2010) 2167–2175 | DOI:10.1021/la902674u.
- [25] A. Berkó, N. Balázs, G. Kassab, L. Óvári, *J. Catal.* 289 (2012) 179–189 | DOI:10.1016/j.jcat.2012.02.006.
- [26] J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* 600 (2006) 5004–5010 | DOI:10.1016/j.susc.2006.08.023.
- [27] V. Matolín, J. Libra, I. Matolínová, V. Nehasil, L. Sedláček, F. Šutara, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 153–155 | DOI:10.1016/j.apsusc.2007.07.010.
- [28] F. Šutara, M. Cabala, L. Sedláček, T. Skála, M. Škoda, V. Matolín, K.C. Prince, V. Cháb, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 6120–6124 | DOI:10.1016/j.tsf.2007.11.013.
- [29] T. Staudt, Y. Lykhach, L. Hammer, M.A. Schneider, V. Matolín, J. Libuda, *Surf. Sci.* 603 (2009) 3382–3388 | DOI:10.1016/j.susc.2009.09.031.
- [30] F. Dvořák, O. Stetsovych, M. Steger, E. Cherradi, I. Matolínová, N. Tsud, M. Škoda, T. Skála, J. Mysliveček, V. Matolín, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 7496–7503 | DOI:10.1021/jp1121646.
- [31] V. Matolín, I. Matolínová, F. Dvořák, V. Johánek, J. Mysliveček, K.C. Prince, T. Skála, O. Stetsovych, N. Tsud, M. Václavů, B. Šmíd, *Catal. Today*. 181 (2012) 124–132 | DOI:10.1016/j.cattod.2011.05.032.
- [32] F. Yang, J. Graciani, J. Evans, P. Liu, J. Hrbek, J.F. Sanz, J.A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3444–3451 | DOI:10.1021/ja1087979.

- [33] M. Alexandrou, R.M. Nix, *Surf. Sci.* 321 (1994) 47–57 | DOI:10.1016/0039-6028(94)90025-6.
- [34] F. Jensen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, *Surf. Sci.* 269–270 (1992) 400–404 | DOI:10.1016/0039-6028(92)91282-G.
- [35] T. Matsumoto, R.A. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, M. Bowker, *Surf. Sci.* 471 (2001) 225–245 | DOI:10.1016/S0039-6028(00)00918-3.
- [36] A. Önsten, M. Göthelid, U.O. Karlsson, *Surf. Sci.* 603 (2009) 257–264 | DOI:10.1016/j.susc.2008.10.048.
- [37] L. Zhang, R. Persaud, T.E. Madey, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 10549–10557 | DOI:10.1103/PhysRevB.56.10549.
- [38] Y.-Q. Su, *A quantum chemical study of environmental catalysis at the metal ceria interface A Quantum Chemical Study of Environmental Catalysis at the Metal-Ceria Interface*, 2019.
- [39] T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, V. Matolín, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 357–365 | DOI:10.1021/jp409220p.
- [40] H. BRONGERSMA, M. DRAXLER, M. DERIDDER, P. BAUER, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 63–109 | DOI:10.1016/j.surfrep.2006.12.002.
- [41] N. Braaten, J. Grepstad, S. Raaen, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 7969–7972 | DOI:10.1103/PhysRevB.40.7969.
- [42] P.R. Subramanian, D.E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 9 (1988) 322–331.
- [43] V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 866–871 | DOI:10.1021/jz400187j.
- [44] T. Staudt, Y. Lykhach, N. Tsud, T. Skála, K.C. Prince, V. Matolín, J. Libuda, *J. Catal.* 275 (2010) 181–185 | DOI:10.1016/j.jcat.2010.07.032.
- [45] M. Happel, J. Mysliveček, V. Johánek, F. Dvořák, O. Stetsovych, Y. Lykhach, V. Matolín, J. Libuda, *J. Catal.* 289 (2012) 118–126 | DOI:10.1016/j.jcat.2012.01.022.
- [46] Y. Lykhach, T. Staudt, M.P.A. Lorenz, R. Streber, A. Bayer, H.-P. Steinrück, J. Libuda, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 1496–1504 | DOI:10.1002/cphc.200900673.
- [47] M. Happel, Y. Lykhach, N. Tsud, T. Skála, V. Johánek, K.C. Prince, V. Matolín, J. Libuda, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 10959–10967 | DOI:10.1021/jp212237x.
- [48] T.E. James, S.L. Hemmingson, T. Ito, C.T. Campbell, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015)

- 17209–17217 | DOI:10.1021/acs.jpcc.5b04621.
- [49] T.E. James, S.L. Hemmingson, C.T. Campbell, *ACS Catal.* 5 (2015) 5673–5678 | DOI:10.1021/acscatal.5b01372.
- [50] O. Costa-Nunes, R.M. Ferrizz, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Surf. Sci.* 592 (2005) 8–17 | DOI:10.1016/j.susc.2005.06.029.
- [51] J.A. Rodríguez, J. Hrbek, *Surf. Sci.* 604 (2010) 241–244 | DOI:10.1016/j.susc.2009.11.038.
- [52] J.A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Perez, *Science* (80-.). 318 (2007) 1757–1760 | DOI:10.1126/science.1150038.
- [53] S.D. Senanayake, D. Stacchiola, J.A. Rodriguez, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1702–1711 | DOI:10.1021/ar300231p.
- [54] P. Luches, F. Pagliuca, S. Valeri, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 10718–10726 | DOI:10.1021/jp201139y.
- [55] R. Fiala, M. Vaclavu, A. Rednyk, I. Khalakhan, M. Vorokhta, J. Lavkova, V. Potin, I. Matolinova, V. Matolin, *Catal. Today.* 240 (2015) 236–241 | DOI:10.1016/j.cattod.2014.03.069.
- [56] G.N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G.P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, A. Bruix, F. Illas, K.C. Prince, V. Matolín, K.M. Neyman, J. Libuda, *Nat. Mater.* 10 (2011) 310–315 | DOI:10.1038/nmat2976.
- [57] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem.* 3 (2011) 24–65 | DOI:10.1002/cctc.201000378.
- [58] B. Bayram, I.I. Soykal, D. von Deak, J.T. Miller, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 284 (2011) 77–89 | DOI:10.1016/j.jcat.2011.09.001.
- [59] E. Martono, J.M. Vohs, *J. Catal.* 291 (2012) 79–86 | DOI:10.1016/j.jcat.2012.04.010.
- [60] L. Óvári, S. Krick Calderon, Y. Lykhach, J. Libuda, A. Erdőhelyi, C. Papp, J. Kiss, H.-P. Steinrück, *J. Catal.* 307 (2013) 132–139 | DOI:10.1016/j.jcat.2013.07.015.
- [61] M.P. Hyman, J.M. Vohs, *Surf. Sci.* 605 (2011) 383–389 | DOI:10.1016/j.susc.2010.11.005.
- [62] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources.* 124 (2003) 99–103 | DOI:10.1016/S0378-7753(03)00599-8.
- [63] C. Tiseanu, V. Parvulescu, D. Avram, B. Cojocaru, M. Boutonnet, M. Sanchez-Dominguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 703–710 | DOI:10.1039/C3CP52893F.

- [64] D. Wang, Y. Kang, V. Doan-Nguyen, J. Chen, R. Küngas, N.L. Wieder, K. Bakhmutsky, R.J. Gorte, C.B. Murray, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 4378–4381 | DOI:10.1002/anie.201101043.
- [65] Z. Hu, X. Liu, D. Meng, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, *ACS Catal.* 6 (2016) 2265–2279 | DOI:10.1021/acscatal.5b02617.
- [66] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 5822–5834 | DOI:10.1103/PhysRevB.56.5822.
- [67] J.G. Chen, C.A. Menning, M.B. Zellner, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 201–254 | DOI:10.1016/j.surfrep.2008.02.001.
- [68] J. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* 24 (1996) 223–287 | DOI:10.1016/0167-5729(96)00004-0.
- [69] V. Ponc, *Appl. Catal. A Gen.* 222 (2001) 31–45 | DOI:10.1016/S0926-860X(01)00828-6.
- [70] F. Besenbacher, *Science* (80-.). 279 (1998) 1913–1915 | DOI:10.1126/science.279.5358.1913.
- [71] L. Guzzi, G. Boskovic, E. Kiss, *Catal. Rev.* 52 (2010) 133–203 | DOI:10.1080/01614941003720134.
- [72] S. Linic, J. Jankowiak, M.A. Barteau, *J. Catal.* 224 (2004) 489–493 | DOI:10.1016/j.jcat.2004.03.007.
- [73] N. Toshima, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 317–325 | DOI:10.1351/pac200072010317.
- [74] I.G. Casella, M. Contursi, *J. Electroanal. Chem.* 606 (2007) 24–32 | DOI:10.1016/j.jelechem.2007.04.009.
- [75] Z. Konuspayeva, G. Berhault, P. Afanasiev, T.-S. Nguyen, A. Auyezov, M. Burkitbayev, L. Piccolo, *MRS Proc.* 1641 (2014) mrsf13-1641-aa08-07 | DOI:10.1557/opl.2014.328.
- [76] H. Okamoto, T.B. Massalski, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 5 (1984) 384–387 | DOI:10.1007/BF02872960.
- [77] J. Jacobsen, L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, T. Rasmussen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 489–492 | DOI:10.1103/PhysRevLett.75.489.
- [78] L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, C. Engdahl, P. Stoltze, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1159–1162 |

- DOI:10.1103/PhysRevLett.74.1159.
- [79] O. Kizilkaya, D.A. Hite, W. Zhao, P.T. Sprunger, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Surf. Sci.* 596 (2005) 242–252 | DOI:10.1016/j.susc.2005.09.022.
- [80] M.M.J. Bischoff, T. Yamada, A.J. Quinn, R.G.P. van der Kraan, H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 246102 | DOI:10.1103/PhysRevLett.87.246102.
- [81] M.B. Hugenschmidt, A. Hitzke, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2535–2538 | DOI:10.1103/PhysRevLett.76.2535.
- [82] J.A. Rodriguez, M. Kuhn, J. Hrbek, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3799–3808 | DOI:10.1021/jp952861d.
- [83] A. Locatelli, C. Sbraccia, S. Heun, S. Baroni, M. Kiskinova, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2351–2357 | DOI:10.1021/ja045285k.
- [84] I. Chado, F. Scheurer, J.P. Bucher, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 094410 | DOI:10.1103/PhysRevB.64.094410.
- [85] E.I. Altman, R.J. Colton, *Surf. Sci.* 304 (1994) L400–L406 | DOI:10.1016/0039-6028(94)90740-4.
- [86] L.Z. Mezey, J. Giber, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) 1569–1571 | DOI:10.1143/JJAP.21.1569.
- [87] J. Kiss, L. Óvári, A. Oszkó, G. Pótári, M. Tóth, K. Baán, A. Erdőhelyi, *Catal. Today.* 181 (2012) 163–170 | DOI:10.1016/j.cattod.2011.06.002.
- [88] R.L. Chantry, I. Atanasov, S.L. Horswell, Z.Y. Li, R.L. Johnston, *Interfacial Structures and Bonding in Metal-Coated Gold Nanorods*, in: *Struct. Bond.*, 2014: pp. 67–90 | DOI:10.1007/430_2013_139.
- [89] Z. Konuspayeva, P. Afanasiev, T.-S. Nguyen, L. Di Felice, F. Morfin, N.-T. Nguyen, J. Nelayah, C. Ricolleau, Z.Y. Li, J. Yuan, G. Berhault, L. Piccolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28112–28120 | DOI:10.1039/C5CP00249D.
- [90] L. Óvári, A. Berkó, R. Gubó, Á. Rácz, Z. Kónya, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 12340–12352 | DOI:10.1021/jp502748a.
- [91] R. Gubó, L. Óvári, Z. Kónya, A. Berkó, *Langmuir.* 30 (2014) 14545–14554 | DOI:10.1021/la503756c.
- [92] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature.* 438 (2005) 197–200 | DOI:10.1038/nature04233.
- [93] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3766–3798 | DOI:10.1021/cr300263a.

- [94] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 934–959 | DOI:10.1039/C3CS60260E.
- [95] L. Lindsay, D.A. Broido, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 155421 | DOI:10.1103/PhysRevB.84.155421.
- [96] D.-H. Cho, J.-S. Kim, S.-H. Kwon, C. Lee, Y.-Z. Lee, *Wear.* 302 (2013) 981–986 | DOI:10.1016/j.wear.2012.12.059.
- [97] E. Husain, T.N. Narayanan, J.J. Taha-Tijerina, S. Vinod, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 4129–4135 | DOI:10.1021/am400016y.
- [98] M. Yankowitz, J. Xue, B.J. LeRoy, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014) 303201 | DOI:10.1088/0953-8984/26/30/303201.
- [99] J.T. Grant, C.A. Carrero, F. Goeltl, J. Venegas, P. Mueller, S.P. Burt, S.E. Specht, W.P. McDermott, A. Chiericato, I. Hermans, *Science* (80-.). 354 (2016) 1570–1573 | DOI:10.1126/science.aaf7885.
- [100] L. Shi, D. Wang, W. Song, D. Shao, W.-P. Zhang, A.-H. Lu, *ChemCatChem.* 9 (2017) 1788–1793 | DOI:10.1002/cctc.201700004.
- [101] A.P. Farkas, Á. Szitás, D. Jurdi, K. Palotás, J. Kiss, Z. Kónya, *Appl. Catal. A Gen.* 592 (2020) 117440 | DOI:10.1016/j.apcata.2020.117440.
- [102] G. Will, G. Nover, J. von der Gönna, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 280–285 | DOI:10.1006/jssc.2000.8850.
- [103] T.E. Mosuang, J.E. Lowther, *J. Phys. Chem. Solids.* 63 (2002) 363–368 | DOI:10.1016/S0022-3697(00)00254-7.
- [104] W.J. Yu, W.M. Lau, S.P. Chan, Z.F. Liu, Q.Q. Zheng, *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 014108 | DOI:10.1103/PhysRevB.67.014108.
- [105] K.S. Novoselov, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669 | DOI:10.1126/science.1102896.
- [106] M.T. Paffett, R.J. Simonson, P. Papin, R.T. Paine, *Surf. Sci.* 232 (1990) 286–296 | DOI:10.1016/0039-6028(90)90121-N.
- [107] M. Corso, *Science* (80-.). 303 (2004) 217–220 | DOI:10.1126/science.1091979.
- [108] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov, A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102 (2005) 10451–10453 | DOI:10.1073/pnas.0502848102.
- [109] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2889–2893 | DOI:10.1002/adma.200900323.
- [110] D. Golberg, Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 415–417 |

- DOI:10.1063/1.1385188.
- [111] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano*. 5 (2011) 26–41 | DOI:10.1021/nn102598m.
- [112] Y. Lin, J.W. Connell, *Nanoscale*. 4 (2012) 6908 | DOI:10.1039/c2nr32201c.
- [113] Y. Liu, X. Zou, B.I. Yakobson, *ACS Nano*. 6 (2012) 7053–7058 | DOI:10.1021/nn302099q.
- [114] A.L. Gibb, N. Alem, J.-H. Chen, K.J. Erickson, J. Ciston, A. Gautam, M. Linck, A. Zettl, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 6758–6761 | DOI:10.1021/ja400637n.
- [115] E. Bengu, L.D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 2385–2387 | DOI:10.1103/PhysRevLett.86.2385.
- [116] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 195505 | DOI:10.1103/PhysRevLett.102.195505.
- [117] J.C. Meyer, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek, U. Kaiser, *Nano Lett.* 9 (2009) 2683–2689 | DOI:10.1021/nl9011497.
- [118] M. Basche, *United States Pat. Off.* (1964) 4–7.
- [119] M.J. Rand, J.F. Roberts, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 423 | DOI:10.1149/1.2411238.
- [120] F. Müller, K. Stöwe, H. Sachdev, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3464–3467 | DOI:10.1021/cm048629e.
- [121] W. Auwärter, H.U. Suter, H. Sachdev, T. Greber, *Chem. Mater.* 16 (2004) 343–345 | DOI:10.1021/cm034805s.
- [122] H.O. Pierson, *J. Compos. Mater.* 9 (1975) 228–240 | DOI:10.1177/002199837500900302.
- [123] N.. Archer, *Phys. Technol.* 10 (1979) 152–161 | DOI:10.1088/0305-4624/10/4/I03.
- [124] A. Goriachko, He, M. Knapp, H. Over, M. Corso, T. Brugger, S. Berner, J. Osterwalder, T. Greber, *Langmuir*. 23 (2007) 2928–2931 | DOI:10.1021/la062990t.
- [125] A.B. Preobrajenski, M.A. Nesterov, M.L. Ng, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 119–123 | DOI:10.1016/j.cplett.2007.08.028.
- [126] I. Brihuega, C.H. Michaelis, J. Zhang, S. Bose, V. Sessi, J. Honolka, M. Alexander Schneider, A. Enders, K. Kern, *Surf. Sci.* 602 (2008) L95–L99 | DOI:10.1016/j.susc.2008.04.040.
- [127] A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Surf. Sci.* 582 (2005) 21–30 | DOI:10.1016/j.susc.2005.02.047.
- [128] S. Joshi, D. Ecija, R. Koitz, M. Iannuzzi, A.P. Seitsonen, J. Hutter, H. Sachdev, S.

- Vijayaraghavan, F. Bischoff, K. Seufert, J. V. Barth, W. Auwärter, *Nano Lett.* 12 (2012) 5821–5828 | DOI:10.1021/nl303170m.
- [129] M. Morscher, M. Corso, T. Greber, J. Osterwalder, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3280–3284 | DOI:10.1016/j.susc.2006.06.016.
- [130] M. Corso, T. Greber, J. Osterwalder, *Surf. Sci.* 577 (2005) L78–L84 | DOI:10.1016/j.susc.2005.01.015.
- [131] N.A. Vinogradov, A.A. Zakharov, M.L. Ng, A. Mikkelsen, E. Lundgren, N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, *Langmuir*. 28 (2012) 1775–1781 | DOI:10.1021/la2035642.
- [132] J. Gómez Díaz, Y. Ding, R. Koitz, A.P. Seitsonen, M. Iannuzzi, J. Hutter, *Theor. Chem. Acc.* 132 (2013) 1350 | DOI:10.1007/s00214-013-1350-z.
- [133] G.B. Grad, P. Blaha, K. Schwarz, W. Auwärter, T. Greber, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 085404 | DOI:10.1103/PhysRevB.68.085404.
- [134] M.N. Huda, L. Kleinman, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 075418 | DOI:10.1103/PhysRevB.74.075418.
- [135] A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, M.L. Ng, E. Čavar, R. Westerström, A. Mikkelsen, E. Lundgren, N. Mårtensson, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 245412 | DOI:10.1103/PhysRevB.75.245412.
- [136] M.P. Allan, S. Berner, M. Corso, T. Greber, J. Osterwalder, *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2007) 94–99 | DOI:10.1007/s11671-006-9036-2.
- [137] M. Muntwiler, W. Auwärter, F. Baumberger, M. Hoesch, Thomas Greber, J. Osterwalder, *Surf. Sci.* 472 (2001) 125–132 | DOI:10.1016/S0039-6028(00)00928-6.
- [138] P. Sutter, J. Lahiri, P. Albrecht, E. Sutter, *ACS Nano.* 5 (2011) 7303–7309 | DOI:10.1021/nn202141k.
- [139] O. Bunk, M. Corso, D. Martoccia, R. Herger, P.R. Willmott, B.D. Patterson, J. Osterwalder, J.F. van der Veen, T. Greber, *Surf. Sci.* 601 (2007) L7–L10 | DOI:10.1016/j.susc.2006.11.018.
- [140] R. Laskowski, P. Blaha, T. Gallauner, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 106802 | DOI:10.1103/PhysRevLett.98.106802.
- [141] D. Martoccia, T. Brugger, M. Björck, C.M. Schlepütz, S.A. Pauli, T. Greber, B.D. Patterson, P.R. Willmott, *Surf. Sci.* 604 (2010) L16–L19 | DOI:10.1016/j.susc.2010.01.003.
- [142] A. Pakdel, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, *Mater. Today.* 15 (2012) 256–265 |

- DOI:10.1016/S1369-7021(12)70116-5.
- [143] R. Arenal, X. Blase, A. Loiseau, *Adv. Phys.* 59 (2010) 101–179 | DOI:10.1080/00018730903562033.
- [144] C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 722–726 | DOI:10.1038/nnano.2010.172.
- [145] G.-H. Lee, Y.-J. Yu, C. Lee, C. Dean, K.L. Shepard, P. Kim, J. Hone, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 243114 | DOI:10.1063/1.3662043.
- [146] A. Pakdel, X. Wang, C. Zhi, Y. Bando, K. Watanabe, T. Sekiguchi, T. Nakayama, D. Golberg, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4818 | DOI:10.1039/c2jm15109j.
- [147] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z.F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P.M. Ajayan, *Nat. Mater.* 9 (2010) 430–435 | DOI:10.1038/nmat2711.
- [148] Z. Chen, J. Zou, G. Liu, F. Li, Y. Wang, L. Wang, X. Yuan, T. Sekiguchi, H. Cheng, G.Q. Lu, *ACS Nano.* 2 (2008) 2183–2191 | DOI:10.1021/nm8004922.
- [149] L. Qin, J. Yu, S. Kuang, C. Xiao, X. Bai, *Nanoscale.* 4 (2012) 120–123 | DOI:10.1039/C1NR11387A.
- [150] N. Giovambattista, P.G. Debenedetti, P.J. Rossky, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 9581–9587 | DOI:10.1021/jp071957s.
- [151] A. Pakdel, X. Wang, Y. Bando, D. Golberg, *Acta Mater.* 61 (2013) 1266–1273 | DOI:10.1016/j.actamat.2012.11.002.
- [152] L. Wang, C. Sun, L. Xu, Y. Qian, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1119 | DOI:10.1039/c1cy00191d.
- [153] Y. Lin, C.E. Bunker, K.A.S. Fernando, J.W. Connell, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 1110–1117 | DOI:10.1021/am201747d.
- [154] W. Auwärter, M. Muntwiler, T. Greber, J. Osterwalder, *Surf. Sci.* 511 (2002) 379–386 | DOI:10.1016/S0039-6028(02)01545-5.
- [155] M.L. Ng, A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1250–1255 | DOI:10.1016/j.susc.2008.01.028.
- [156] A. Goriachko, Y.B. He, H. Over, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 8147–8152 | DOI:10.1021/jp7119608.
- [157] L. Liu, Z. Zhou, Q. Guo, Z. Yan, Y. Yao, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 605 (2011) L47–L50 | DOI:10.1016/j.susc.2011.04.040.
- [158] H.P. Koch, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 245410 |

- DOI:10.1103/PhysRevB.84.245410.
- [159] H.P. Koch, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 155404 | DOI:10.1103/PhysRevB.86.155404.
- [160] Y. Zhang, Y. Zhang, D. Ma, Q. Ji, W. Fang, J. Shi, T. Gao, M. Liu, Y. Gao, Y. Chen, L. Xu, Z. Liu, *Nano Res.* 6 (2013) 887–896 | DOI:10.1007/s12274-013-0365-z.
- [161] D. Usachov, V.K. Adamchuk, D. Haberer, A. Grüneis, H. Sachdev, A.B. Preobrajenski, C. Laubschat, D. V. Vyalikh, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 075415 | DOI:10.1103/PhysRevB.82.075415.
- [162] H.H. Brongersma, P.M. Mul, *Chem. Phys. Lett.* 19 (1973) 217–220 | DOI:10.1016/0009-2614(73)85059-6.
- [163] R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, Y. Ishizawa, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 4463–4474 | DOI:10.1103/PhysRevB.51.4463.
- [164] R.J. MacDonald, D.J. O’Connor, B.V. King, Y. Shen, G. Xu, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 78 (1993) 56–62 | DOI:10.1016/0168-583X(93)95776-2.
- [165] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, *Surf. Sci. Rep.* 17 (1993) 213–303 | DOI:10.1016/0167-5729(93)90024-J.
- [166] H.H. Brongersma, J.-P. Jacobs, *Appl. Surf. Sci.* 75 (1994) 133–138 | DOI:10.1016/0169-4332(94)90149-X.
- [167] R. Beikler, E. Taglauer, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 182 (2001) 180–186 | DOI:10.1016/S0168-583X(01)00673-5.
- [168] E. Taglauer, A. Kohl, W. Eckstein, R. Beikler, *J. Mol. Catal. A Chem.* 162 (2000) 97–103 | DOI:10.1016/S1381-1169(00)00339-3.
- [169] W. Heiland, E. Taglauer, *Nucl. Instruments Methods.* 132 (1976) 535–545 | DOI:10.1016/0029-554X(76)90789-8.
- [170] G.C. Nelson, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 1253–1255 | DOI:10.1063/1.322847.
- [171] S.N. Mikhailov, R.J.M. Elfrink, J.-P. Jacobs, L.C.A. van den Oetelaar, P.J. Scanlon, H.H. Brongersma, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 93 (1994) 149–155 | DOI:10.1016/0168-583X(94)95680-4.
- [172] E.A. Garcia, E.C. Goldberg, M.C.G. Passeggi, *Surf. Sci.* 325 (1995) 311–322 | DOI:10.1016/0039-6028(94)00759-4.
- [173] D. Valdés, E.C. Goldberg, J.M. Blanco, R.C. Monreal, *Phys. Rev. B.* 71 (2005)

- 245417 | DOI:10.1103/PhysRevB.71.245417.
- [174] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 5758–5768 | DOI:10.1103/PhysRevB.34.5758.
- [175] M. Draxler, R. Gruber, H.H. Brongersma, P. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 263201 | DOI:10.1103/PhysRevLett.89.263201.
- [176] J.C.V. and I.S. Gilmore, *Surface Analysis– The Principal Techniques*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2009 | DOI:10.1002/9780470721582.
- [177] D.J. Godfrey, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 105 (1981) 459–468 | DOI:10.1016/0039-6028(81)90011-X.
- [178] R. Cortenraad, A.W.D. van der Gon, H.H. Brongersma, S.N. Ermolov, V.G. Glebovsky, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 195414 | DOI:10.1103/PhysRevB.65.195414.
- [179] E. Napetschnig, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* 556 (2004) 1–10 | DOI:10.1016/j.susc.2004.03.006.
- [180] H.H. Brongersma, M. Carrere-Fontaine, R. Cortenraad, A.W. Denier van der Gon, P.J. Scanlon, I. Spolveri, B. Cortigiani, U. Bardi, E. Taglauer, S. Reiter, S. Labich, P. Bertrand, L. Houssiau, S. Speller, S. Parascandola, H. Ünlü-Lachnitt, W. Heiland, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 142 (1998) 377–386 | DOI:10.1016/S0168-583X(98)00264-X.
- [181] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. A.* 43 (1991) 3161–3164 | DOI:10.1103/PhysRevA.43.3161.
- [182] R.D. van de Grampel, W. Ming, A. Gildenpfennig, J. Laven, H.H. Brongersma, G. de With, R. van der Linde, *Langmuir.* 20 (2004) 145–149 | DOI:10.1021/la0353071.
- [183] E. Gisler, E.B. Bas, *Vacuum.* 36 (1986) 715–722 | DOI:10.1016/0042-207X(86)90348-9.
- [184] G.J.A. Hellings, H. Ottevanger, S.W. Boelens, C.L.C.M. Knibbeler, H.H. Brongersma, *Surf. Sci.* 162 (1985) 913–920 | DOI:10.1016/0039-6028(85)90998-7.
- [185] M. Barat, J.C. Brenot, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 2050–2052 | DOI:10.1063/1.1150615.
- [186] U. Gelius, *Phys. Scr.* 9 (1974) 133–147 | DOI:10.1088/0031-8949/9/3/001.
- [187] D.. Mullins, S.. Overbury, D.. Huntley, *Surf. Sci.* 409 (1998) 307–319 | DOI:10.1016/S0039-6028(98)00257-X.
- [188] A. Pfau, K.D. Schierbaum, *Surf. Sci.* 321 (1994) 71–80 | DOI:10.1016/0039-6028(94)90027-2.
- [189] P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*

- (1976) 1686 | DOI:10.1039/dt9760001686.
- [190] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B.* 5 (1972) 4709–4714 | DOI:10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [191] M.J.A. R. C. Weast, ed., *CRC handbook of chemistry and physics.*, 60th ed., CRC Press, Boca Raton, 1979.
- [192] Y. Zhao, W.B. Holzapfel, *J. Alloys Compd.* 246 (1997) 216–219 | DOI:10.1016/S0925-8388(96)02457-7.
- [193] L. Óvári, A. Berkó, G. Vári, R. Gubó, A.P. Farkas, Z. Kónya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25230–25240 | DOI:10.1039/C6CP02128J.
- [194] H. Niehus, *Surf. Sci.* 130 (1983) 41–49 | DOI:10.1016/0039-6028(83)90258-3.
- [195] D.J. Godfrey, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 105 (1981) 438–458 | DOI:10.1016/0039-6028(81)90010-8.
- [196] E. Platzgummer, M. Borrell, C. Nagl, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* 412–413 (1998) 202–212 | DOI:10.1016/S0039-6028(98)00388-4.
- [197] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2–11 | DOI:10.1002/sia.740010103.
- [198] J.H. Scofield, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 8 (1976) 129–137 | DOI:10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [199] T. Skála, F. Šutara, K.C. Prince, V. Matolín, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 169 (2009) 20–25 | DOI:10.1016/j.elspec.2008.10.003.
- [200] M. Engelhard, S. Azad, C.H.F. Peden, S. Thevuthasan, *Surf. Sci. Spectra.* 11 (2004) 73–81 | DOI:10.1116/11.20050201.
- [201] J.P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J.P. Holgado, A.R. González-Elipé, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 6921–6929 | DOI:10.1021/jp014618m.
- [202] S.C. Parker, A.W. Grant, V.A. Bondzie, C.T. Campbell, *Surf. Sci.* 441 (1999) 10–20 | DOI:10.1016/S0039-6028(99)00753-0.
- [203] F. Pesty, H.-P. Steinrück, T.E. Madey, *Surf. Sci.* 339 (1995) 83–95 | DOI:10.1016/0039-6028(95)00605-2.
- [204] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, 1979. <https://books.google.hu/books?id=oY5TAAAYAAJ>.
- [205] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, *Surf. Sci.* 59 (1976) 413–429 | DOI:10.1016/0039-6028(76)90026-1.
- [206] C.. Schenck, J.. Dillard, J.. Murray, *J. Colloid Interface Sci.* 95 (1983) 398–409 | DOI:10.1016/0021-9797(83)90199-6.

- [207] C.L. Perkins, M.A. Henderson, C.H.F. Peden, G.S. Herman, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 19 (2001) 1942–1946 | DOI:10.1116/1.1336831.
- [208] J. - P. Jacobs, S. Reijne, R.J.M. Elfrink, S.N. Mikhailov, H.H. Brongersma, M. Wuttig, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 12 (1994) 2308–2313 | DOI:10.1116/1.579204.
- [209] G.A. Carson, M.H. Nassir, M.A. Langell, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14 (1996) 1637–1642 | DOI:10.1116/1.580310.
- [210] L. Óvári, J. Kiss, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8624–8629 | DOI:10.1016/j.apsusc.2005.11.081.
- [211] F. Sedona, M. Sambì, L. Artiglia, G.A. Rizzi, A. Vittadini, A. Fortunelli, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 3187–3190 | DOI:10.1021/jp711801w.
- [212] K. Mašek, P. Blumentrit, J. Beran, T. Skála, I. Píš, J. Polášek, V. Matolín, *Vacuum.* 86 (2012) 586–589 | DOI:10.1016/j.vacuum.2011.07.021.
- [213] M. Schmid, P. Varga, Segregation and surface chemical ordering – an experimental view on the atomic scale, in: *Chem. Phys. Solid Surfaces*, 2002: pp. 118–151 | DOI:10.1016/S1571-0785(02)80091-8.
- [214] Barth, Brune, Ertl, Behm, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 42 (1990) 9307–9318 | DOI:10.1103/physrevb.42.9307.
- [215] G. Vári, L. Óvári, J. Kiss, Z. Kónya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5124–5132 | DOI:10.1039/C4CP05179C.
- [216] J. Kiss, P. Pusztai, L. Óvári, K. Baán, G. Merza, A. Erdőhelyi, A. Kukovecz, Z. Kónya, *E-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* 12 (2014) 252–258 | DOI:10.1380/ejssnt.2014.252.
- [217] E. Lira, J.Ø. Hansen, L.R. Merte, P.T. Sprunger, Z. Li, F. Besenbacher, S. Wendt, *Top. Catal.* 56 (2013) 1460–1476 | DOI:10.1007/s11244-013-0141-z.
- [218] Y. Kitsudo, A. Iwamoto, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, T. Nishimura, M. Takizawa, T. Akita, Y. Maeda, Y. Kido, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2108–2114 | DOI:10.1016/j.susc.2009.04.008.
- [219] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, *Surf. Sci.* 603 (2009) 425–432 | DOI:10.1016/j.susc.2008.10.033.
- [220] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 165–176 | DOI:10.1002/sia.740210302.
- [221] A.P. Farkas, P. Török, F. Solymosi, J. Kiss, Z. Kónya, *Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 367–372 | DOI:10.1016/j.apsusc.2015.05.060.

